



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN DE CIENCIA APLICADA Y**  
**TECNOLOGÍA AVANZADA**  
**UNIDAD ALTAMIRA**

**DETERMINACIÓN DEL MECANISMO DE TRANSFERENCIA**  
**ELECTRÓNICA EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ESTADO**  
**SÓLIDO DE NANOESTRUCTURAS  $\text{La}_{(1-x-y)}\text{Pr}_x\text{Ca}_y\text{MnO}_3$**   
**SINTETIZADAS POR TÉCNICAS NO CONVENCIONALES**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**DOCTORADO EN TECNOLOGÍA AVANZADA**

**PRESENTA:**

**ATZIN CELIC FERREL ALVAREZ**

**DIRECTORES DE TESIS:**

**DR. MIGUEL ANTONIO DOMÍNGUEZ CRESPO**

**DR. HONGBO CONG**

**ALTAMIRA, TAMPS**

**SEPTIEMBRE 2019**



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS  
 Y DESIGNACIÓN DE DIRECTORES DE TESIS*

México, D.F. a 27 de Noviembre del 2015

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA- UA en su sesión ORD. RCP No. 01/16 celebrada el día 26 del mes de Enero conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

Ferrel	Alvarez	Atzin Celic
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre (s)
Con registro:		
B	1	5 0 1 5 7

Aspirante de:

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

DETERMINACIÓN DEL MECANISMO DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ESTADO SÓLIDO DE NANOESTRUCTURAS  $\text{La}_{(1-x-y)}\text{Pr}_x\text{Ca}_y\text{MnO}_3$  (LPCM) SINTETIZADAS POR TÉCNICAS NO CONVENCIONALES

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

Síntesis de Perovskitas LPCM por método de microondas

Depósito de las perovskitas (target) y sintetizadas por el método de RF, Magnetron Sputtering en sustratos de vidrio e YSZ

Caracterización estructural, morfológica y electroquímica de las perovskitas sintetizadas y depositadas en los sustratos YSZ

2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:

Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo, Dr. Hongbo Cong

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en: CICATA- UA, University of Akron

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Directores de Tesis

Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo

Aspirante

Atzin Celic Ferrel Alvarez

Dr. Hongbo Cong

Presidente del Colegio

Dr. Arturo López Marure

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO  
 UNIDAD ALAMOSA

# SIP- 14 BIS



SIP-14  
REP 2017

## INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de **ALTAMIRA, TAMAULIPAS** siendo las **10** horas del día **21** del mes de **AGOSTO** del **2019** se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de: **CICATA- ALTAMIRA** para examinar la tesis titulada: **DETERMINACIÓN DEL MECANISMO DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ESTADO SÓLIDO DE NANOSTRUCTURAS  $La_{1-x}Pr_xCaMnO_3$  SINTETIZADAS POR TÉCNICAS NO CONVENCIONALES** por el (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	FERREL	Apellido Materno:	ALVAREZ	Nombre (s):	ATZIN CELIC
-------------------	--------	-------------------	---------	-------------	-------------

Número de registro: **B 1 5 0 1 5 7**

Aspirante del Programa Académico de Posgrado: **DOCTORADO EN TECNOLOGÍA AVANZADA**

Después de la lectura y revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR**  **NO APROBAR**  la tesis, en virtud de los motivos siguientes:

**CUMPLIÓ CON EL TRABAJO AL 100% Y CUMPLE CON LOS REQUISITOS PARA PRESENTAR EL EXAMEN DE GRADO.**

  
DR. MIGUEL ANTONIO DOMÍNGUEZ CRESPO  
1902-EP-16  
clave registro nombramiento y categoría

Comisión Revisora de Tesis  
  
DR. AIDÉ MINERVA TORRES HUERTA  
12167-ED-16  
clave registro nombramiento y categoría

  
DR. EUGENIO RODRÍGUEZ GONZÁLEZ  
13540-ED-18  
clave registro nombramiento y categoría

  
DR. HONGBO CONG  
2º Director de Tesis  
clave registro nombramiento y categoría (en su caso)

  
DRA. ARACELI EZETA MEJÍA  
clave registro nombramiento y categoría

  
DR. ROGELIO ORTEGA IZAGUIRRE  
12513-EC-17  
clave registro nombramiento y categoría

  
Presidente del Colegio de Profesores  
DR. EDGAR ONOFRE BUSTAMANTE  
Nombre:   
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA  
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA  
UNIDAD ALTAMIRA



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, el día 13 del mes de Septiembre del año 2019, el (la) que suscribe Atzin Celic Ferrel Alvarez, alumna del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada, con número de registro B150157, adscrita al IPN- CICATA UNIDAD ALTAMIRA, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los Dres. Miguel Antonio Domínguez Crespo, Hongbo Cong y cede los derechos del trabajo titulado DETERMINACIÓN DEL MECANISMO DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ESTADO SÓLIDO DE NANOESTRUCTURAS DE  $La_{(1-x-y)}Pr_xCa_yMnO_3$  (LPCM) SINTETIZADAS POR TÉCNICAS NO CONVENCIONALES al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso de la autora y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones [atzin.ferrel@gmail.com](mailto:atzin.ferrel@gmail.com). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

---

Atzin Celic Ferrel Alvarez

## **DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS**

Al Instituto Politécnico Nacional (IPN) y al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira del Instituto Politécnico Nacional (CICATA- IPN), por su apoyo para continuar mi formación como investigadora.

A mis asesores de tesis: Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo y al Dr. Hongbo Cong por su apoyo, paciencia, consejos y asesorías que me dieron para poder sacar adelante este proyecto de investigación a pesar de todos los problemas y errores que existieron a lo largo del camino.

To my thesis advisor: Dr. Hongbo Cong. Thank you for your help, advice and support during the PhD research and the exchange research program.

A mis sinodales la Dra. Aidé M. Torres Huerta, el Dr. Eugenio Rodríguez González y la Dra. Aracely Ezeta Mejía por su apoyo en el desarrollo de este proyecto, por sus enseñanzas acerca del análisis Rietveld y técnica de sputtering, temas en las que no estaba familiarizada y con su paciencia logré entenderlos.

Al Dr. Wencel de la Cruz Hernández y la Dra. Beatriz Brachetti Sibaja por su apoyo con la caracterización y el análisis de las perovskitas en la Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos (XPS).

Al Dr. José Andraca y al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN (CNMN- IPN) por el apoyo otorgado para los análisis de muestras en el DRX.

To Dr. John T. S. Irvine and the JTSI group for giving me the opportunity to do an exchange research program at the University of St. Andrews. With your help and support I was able to expand my knowledge about the solid oxide fuel cell research.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero otorgado durante estos cuatro años de estudio.

A las becas de estímulo y formación de investigadores (BEIFI) del Instituto Politécnico Nacional por el apoyo otorgado a este proyecto mediante las becas SIP.

Esta tesis se la dedico a todas las personas que me han acompañado durante estos años de doctorado. Sin ellos quizá hubiera claudicado antes de finalizar pero ellos para mí siempre fueron mi luz al final del túnel.

Mi familia: Mis padres el Dr. Federico Ferrel Sánchez y la Dra. Norma Alvarez Cardiel que sin dudarlo me han apoyado para salir adelante, gracias a ellos y a mis hermanos Igor, Krishna e Itzel tuve la oportunidad de salir de mi caparazón a explorar otros mundos. Ustedes son mi centro, mi apoyo y siempre estaré agradecida por el apoyo incondicional y desinteresado. A ustedes les debo mis dos estancias de investigación.

Mis sobrinos: Norma, Mariana, Dulé, Ethan y Conan. ¡Por fin terminé la escuela! Espero ser un ejemplo para ustedes de que nunca claudiquen, ni renuncien a sus sueños. Siempre tendrán a personas que los harán hacer sentir menos por su forma de ser, su apariencia o su procedencia pero ustedes nunca duden de sus capacidades. Ustedes son la mejor versión de esta familia.

Mis amigas: La familia crece y los niños cada vez se hacen más viejos pero nosotras seguimos iguales. Las quiero y mucho. Muchas gracias por su apoyo. Ustedes son lo máximo.

A los chicos del CICATA: Diana Palma, Patricia, Betty, Justino, Christian, Angélica, Carmen, Lydia, Ana Karen, Abbie, Gaby, Ángeles, Vanessa, Diana Isis, Karely, Daniel, Roberto, Javier, Aarón, Ángel, Sergio y Víctor. Por todos los buenos momentos que pasé en el centro, las reuniones, las comidas, las risas y los festejos.

A los Chizos: Gracias a ustedes fue fácil acoplarme en Ensenada. El estar ahí me ayudó a alejarme de todo lo que me estaba haciendo daño. Les agradezco mucho por todo el apoyo, por enseñarme palabras nuevas del sur, por conocer a una chica colombiana risueña y por darme remedios caseros para curarme el catarro escandaloso que no los dejaba dormir.

To the guys from the University of Akron: Lizeth, Diana, Zach, Javier, Farooq, Shirin, Nazi and Dr. Li for your help and understanding during the research program. Your friendship helped me a lot while I was in Akron. I was able to enjoy the snowing days.

To the JTSI group: Paul, David, Candice, Julie and Stefan; for your understanding and for teaching me a lot about the procedures of the lab, for helping me and teaching me about the characterization and mostly I want to thank you because you made me feel welcome from the first day. I specially want to thank María, Min, Jair, Chayopas, Mariana, Shreyasi, Mikhel, ShuoShuo, Gavin, Damiano and Aaron for your friendship and care, because of you my days in the lab were always fun. Thank you for cheering me up.

Al Dr. Miguel A. Domínguez Crespo y la Dra. Aidé M. Torres Huerta: Tuve la oportunidad de conocerlos cuando comencé a estudiar la maestría. Desde el primer día apostaron por mí y mis capacidades. Nada de esto hubiera pasado sin su apoyo, sus consejos y sus llamadas de atención. Desde lo más profundo de mi corazón agradezco el voto de confianza.

## RESUMEN

Se sintetizaron perovskitas base tierras raras, calcio y manganitas [ $\text{La}_{(1-x-y)}\text{Pr}_x\text{Ca}_y\text{MnO}_3$ ] con el fin de realizar una optimización en el transporte iónico-electrónico requerido dentro de las propiedades catalíticas del cátodo en una celda tipo SOFC. La síntesis se realizó por el método de microondas a diferentes estequiometrías ( $x = 0.3-0.7$  molar) y diferentes tiempos (3, 4 y 5 minutos). Los polvos y las pastillas fueron caracterizados por DRX, XPS, TGA, MEB y BET. Se prensaron los polvos para obtener pastillas compactas a las cuales se les determinó el coeficiente de expansión térmica y caracterizaciones eléctricas por el método de cuatro puntas a temperatura ambiente y técnica de van der Pauw. Finalmente se realizó estudio de EIS a las pastillas LPCM/YSZ variando las temperaturas (600-800 °C), amplitud (0.06 y 0.08 V) y potenciales (0.5-1.2 V). Los resultados indican la obtención de las perovskitas en la fase ortorrómbica con ligeras diferencias entre la composición nominal y real aunque con adecuada estabilidad térmica, mostrando una relación entre el incremento en el contenido de praseodimio y las propiedades del material siendo la perovskita  $\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  la que mostró ser más compacta con un diámetro de nanopartícula menor, presentando mayor área superficial y menor tamaño de poro comparando con las otras perovskitas. En las pruebas de conductividad se determinó que la conductividad alcanzada a temperatura ambiente fue un máximo de  $21.04 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  comparada con la que se obtiene al aplicar temperatura, alcanzando conductividades de  $20 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a 800 °C requiriendo por tanto una menor energía de activación.

Se determinó que las condiciones óptimas de funcionamiento para este tipo de celdas se presentan cuando se tiene una menor resistividad y una mayor conductividad, alcanzándose esta condición a 800 °C a 1.2 V y 0.08 V para perovskitas con un contenido Pr0.35 y Pr0.52 respectivamente y para Pr0.63 fue de 800 °C a 0.6 V y 0.08 V de amplitud permitiendo el paso de los electrones al sistema electrolito- interfase YSZ/LPCM- LPCM.

## ABSTRACT

In this research project rare earths, calcium and manganites based perovskites [ $\text{La}_{(1-x-y)}\text{Pr}_x\text{Ca}_y\text{MnO}_3$ ] were synthesized in order to improve the ionic- electronic transportation required within the catalytic properties of the cathode in a SOFC cell. The synthesis used to obtain these perovskites was the microwave method using different Pr amounts ( $x= 0.3-0.7$  mol) and Ca and different times of synthesis (3, 4 and 5 minutes) in order to substitute the La in the A site of the perovskite. The powder and the pellets were characterized by XRD, XPS, TGA, SEM and BET. The powders were pressed in order to obtain compact pellets that were characterized to determine their thermal coefficient and their electrical properties by 4 point technique at 25 °C and the van der Pauw technique at higher temperature. To determine the electronic transfer mechanism YSZ electrolyte were deposited by brush to the perovskite pellets and were determine their specific area by BET method and the electronic conductivity using EIS with different conditions of temperature (600-800 °C), amplitude (0.06 and 0.08 V) and potentials (0.5-1.2 V)

With the microwave synthesis it was possible to obtain perovskites in an orthorhombic phase with little differences between the nominal and the experimental composition with adequate thermal stability. The results of the different characterizations showed a relation between the increase of the praseodymium content and the properties of the material. The perovskite with the largest amount of Pr ( $\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ) showed that the powder presented fewer agglomerations, had a larger surface area and smaller size of nanoparticle and pore compared to the other synthesized perovskites.

In the conductivity test it was determined that the conductivity increased with the temperature reaching in the case of direct current a conductivity of  $0.020 \text{ Scm}^{-1}$  at 800 °C requiring a less activation energy.

For the EIS characterization it was determined that the best conductivity was obtained when the sample were tested at 800 °C to 1.2 V and 0.08 V of amplitude for Pr0.35 and Pr0.52 and for Pr0.63. The best conditions were at 800 °C at a potential of 0.6 V and 0.08 V of amplitude increasing the conductivity of the perovskite pellet YSZ/ LPCM.

# ÍNDICE

<b>RESUMEN .....</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>II</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS .....</b>	<b>V</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>VII</b>
<b>ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS .....</b>	<b>XI</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....</b>	<b>5</b>
2.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE .....	5
2.2 CELDA DE COMBUSTIBLE DE ESTADO SÓLIDO (SOFC) .....	8
Las características que debe presentar cada una de las partes que componen la celda son los siguientes: .....	12
2.2.1 Ánodo.....	12
2.2.2 Electrolito.....	13
2.2.3 Cátodo .....	13
2.3 PEROVSKITAS.....	16
2.3.1 Manganitas .....	20
2.3.2 Técnicas para la síntesis de perovskitas .....	21
2.3.3 Síntesis por el método de microondas.....	24
<b>3. ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>27</b>
<b>4. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>31</b>
4.1 SÍNTESIS DE LAS PEROVSKITAS .....	31
4.2 Prensado de los polvos de las perovskitas en pastillas.....	32
4.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	33
4.3.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	33
4.3.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos (XPS) .....	34
4.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	34
4.5 DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS).....	35
4.6 DETERMINACIÓN DE ÁREA ESPECÍFICA. ANÁLISIS BET .....	35
4.7 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.....	37
4.7.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	37
4.8 COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA. ....	38

4.9	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.....	40
4.9.1	Mediciones de conductividad directa (técnica de 4 puntas y método de Van der Pauw) 40	
4.9.2	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica a alta temperatura (EIS) .....	43
5.1	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE MATERIALES DE ELECTRODO CATÓDICOS. ....	47
5.1.1	Análisis Rietveld .....	49
5.2	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS (XPS).....	59
5.2.1	Manganeso .....	61
5.2.2	Oxígeno .....	64
5.2.3	Lantano.....	67
5.2.4	Praseodimio.....	69
5.2.5	Calcio .....	72
5.3	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	76
5.4	DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS).....	79
5.5	MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB) .....	81
5.6	DETERMINACIÓN DE ÁREA ESPECÍFICA SUPERFICIAL. ANÁLISIS BET .....	87
5.6.1	Análisis BET a polvos de perovskitas.....	87
5.6.2	Determinación de área superficial de perovskitas LPCM/YSZ .....	92
5.7	COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA.....	95
5.8	MEDICIONES DE CONDUCTIVIDAD DIRECTA .....	101
5.8.1	Método de 4 puntas a temperatura ambiente.....	101
5.8.2	Método de van der Pauw .....	102
5.9	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).....	109
5.9.1	$\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ 4 min .....	109
5.9.2	$\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ 5 min .....	118
5.9.3	$\text{La}_{0.18}\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ 5 min .....	124
5.9.4	$\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ 4 min .....	130
5.10	MECANISMO DE TRANSFERENCIA.....	136
5.10.1	Escala atómica.....	136
5.10.2	Escala de bulito .....	137
	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>143</b>
	<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>145</b>
	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>146</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>154</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Característica y clasificación de las diferentes celdas de combustible actualmente en desarrollo .....	7
Tabla 2. Configuración de las celdas de combustible .....	11
Tabla 3. Tabla de perovskitas utilizadas como componentes en SOFC .....	19
Tabla 4. Perovskitas utilizadas como cátodos en SOFC's .....	19
Tabla 5. Diseño experimental de la muestra para la síntesis de la perovskita.....	32
Tabla 6. Diseño de experimentos de medición de EIS para cada perovskita medida .....	44
Tabla 7. Parámetros estructurales, valores de mérito $R_p$ , $R_{exp}$ , $R_{wp}$ y $\chi^2$ obtenidos por el refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de rayos X de las muestras $La_{0.7-x}Pr_xCa_{0.3}MnO_3$ .....	52
Tabla 8. Valores de distancia y ángulo de las perovskitas sintetizadas.....	58
Tabla 9. Energías de enlace (eV) de las perovskitas sintetizadas $La_{0.7-x}Pr_xCa_{0.3}MnO_3$ a 4 y 5 minutos .....	74
Tabla 10. Porcentajes atómicos para cada elemento de las perovskitas sintetizadas a 4 y 5 minutos .....	75
Tabla 11. Valores de tamaño de partícula para las perovskitas sintetizadas a 4 y 5 minutos .....	80
Tabla 12. Valores obtenidos de área de superficie y tamaño de poro de las perovskitas sintetizadas a 3, 4 y 5 minutos.....	91
Tabla 13. Valores obtenidos de área de superficie y tamaño de poro de las pastillas perovskitas LPCM/YSZ .....	94
Tabla 14. Valores de TEC del electrolito YSZ y de las pastillas de las perovskitas sintetizadas a 4 y 5 minutos.....	96
Tabla 15. Tabla de valores de TEC para diversas manganitas. ....	99
Tabla 16. Valores de resistencia y conductividad de las perovskitas sintetizadas por el método de microondas.....	101
Tabla 17. Valores de Energía de activación de las pastillas de las perovskitas analizadas	106
Tabla 18. Datos obtenidos del circuito equivalente para pastilla perovskita Pr0.35/ LPCM 4 minutos .....	113
Tabla 19. Valores de resistencia total y conductividad ( $\sigma$ ) para la pastilla Pr0.35/YSZ 4 min a 1.2V .....	117
Tabla 20. Valores de circuitos equivalentes de pastilla Pr0.35/ YSZ a 5 minutos.....	122
Tabla 21. Valores de resistencia total y conductividad ( $\sigma$ ) para la muestra Pr0.35/YSZ 5 min.....	123
Tabla 22. Valores de circuito equivalente para la pastilla Pr0.52/ YSZ 5 minutos.....	128

Tabla 23. Valores de resistencia total y conductividad ( $\sigma$ ) para la pastilla perovskita Pr0.52/YSZ 5 min.....	129
Tabla 24. Valores de las contribuciones del circuito equivalente de la pastila Pr0.63/ YSZ a 4 minutos .....	134
Tabla 25. Valores de resistencia total y conductividad ( $\sigma$ ) de la pastilla perovskita Pr0.63/YSZ a 4 min .....	135

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama general de una celda de combustible.....	5
Figura 2. Celda de combustible de la compañía Rolls- Royce (a), Esquema de conformación de una SOFC (b).....	8
Figura 3. Esquema de la celda de combustible de estado sólido (SOFC) .....	10
Figura 4. Configuración de las celdas de combustible .....	11
Figura 5. Esquema de frontera de fase triple (TPBs) en el cátodo .....	14
Figura 6. Estructura cúbica ideal de la perovskita.....	16
Figura 7. Estructura perovskita cúbica (a) y estructura perovskita ortorrómbica (b).....	18
Figura 8. Estructura atómica (a) y transporte de oxígeno en la conducción iónica (b).....	18
Figura 9. Horno de microondas modificado LG LMS1190ST.....	31
Figura 10. Imágenes de los equipos de prensado utilizados para la compactación de las pastillas. ....	32
Figura 11. Equipo de DRX RIGAKU MiniFlex 600.....	33
Figura 12. Equipo XPS POHIBOS 100.....	34
Figura 13. Equipo de análisis termogravimétrico (TGA) Thermal analyzer STA-780 Stanton Redcroft.....	35
Figura 14. Equipo de dispersión de luz dinámica (DLS) Litesizer 500 .....	35
Figura 15. Equipo Micrometrics Tristar II 3020 utilizado para el análisis BET. ....	36
Figura 16. Equipos de microscopio electrónico de barrido .....	38
Figura 17. Dilatómetro Netzsch DIL 402C .....	38
Figura 18. Esquema de dilatómetro.....	40
Figura 19. Equipo de medición de 4 puntas Signatone. ....	41
Figura 20. Modelo de medición de la técnica de 4 puntas .....	41
Figura 21. Gráfica de Voltaje (V) vs corriente (I).....	42
Figura 22. Arreglo de la pastilla con rejilla de oro a) y equipo de medición para la técnica de van der Pauw (b) .....	43
Figura 23. Equipo Solartron de medición de frecuencias.....	44
Figura 24. Diagrama de Nyquist de una celda SOFC.....	46
Figura 25. Patrones de difracción de rayos X de las perovskitas: $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (a), $\text{La}_{0.18}\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (b), $\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (c), sintetizados a tiempos de 3, 4 y 5 minutos. ....	48
Figura 26. Refinamiento Rietveld de los difractogramas $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (a,b,c), $\text{La}_{0.18}\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (d, e, f) , $\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (g, h, i) sintetizadas por el método de microondas a tiempos de 3, 4 y 5 minutos .....	50
Figura 27. Relación volumen y parámetro de las perovskitas $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ sintetizadas a por el método de microondas a 3, 4 y 5 min .....	53

Figura 28. Diagrama esquemático demostrando el proceso de levantamiento de la degeneración de la configuración del Mn 3d.....	54
Figura 29. Distorsión de Jahn- Teller de la estructura ortorrómbica.....	55
Figura 30. Imágenes de las estructuras de las perovskitas sintetizadas por el método de microondas .....	57
Figura 31. Análisis general de las perovskitas sintetizadas a 4 min (a) y 5 min (b) .....	60
Figura 32. Espectros XPS de Mn 2p de las perovskitas sintetizadas a 4 min (a) y 5 minutos (b) .....	61
Figura 33. Deconvolución de las señales de Manganeso 2p para las perovskitas sintetizadas a 4 minutos (Pr0.35 (a), Pr0.52 (c), Pr0.63 (e)) y 5 minutos (Pr0.35 (b), Pr0.52 (d), Pr0.63 (f)).....	63
Figura 34. Gráficas XPS para O 1s de las perovskitas sintetizadas a 4 minutos (a) y 5 minutos (b).....	64
Figura 35. Deconvolución de las señales de Oxígeno 1s para las perovskitas sintetizadas a 4 minutos (Pr0.35 (a), Pr0.52 (c), Pr0.63 (e)) y 5 minutos (Pr0.35 (b), Pr0.52 (d), Pr0.63 (f)) .....	65
Figura 36. Espectros XPs para La 3d a 4 minutos (a) y 5 minutos (b).....	67
Figura 37. Deconvolución de las señales de Lantano 3d para las perovskitas sintetizadas a 4 minutos (Pr0.35 (a), Pr0.52 (c), Pr0.63 (e)) y 5 minutos (Pr0.35 (b), Pr0.52 (d), Pr0.63 (f)) .....	68
Figura 38. Espectros XPs para Pr 3d a 4 minutos (a) y 5 minutos (b) .....	69
Figura 39. Deconvolución de las señales de Pr 3d para las perovskitas sintetizadas a 4 minutos (Pr0.35 (a), Pr0.52 (c), Pr0.63 (e)) y 5 minutos (Pr0.35 (b), Pr0.52 (d), Pr0.63 (f)) .....	70
Figura 40. Espectros XPs para Ca 2p a 4 minutos (a) y 5 minutos (b) .....	72
Figura 41. Deconvolución de las señales de Ca 2p para las perovskitas sintetizadas a 4 minutos (Pr0.35 (a), Pr0.52 (c), Pr0.63 (e)) y 5 minutos (Pr0.35 (b), Pr0.52 (c), Pr0.63 (f)) .....	73
Figura 42. Gráficas de TGA de las perovskitas sintetizadas a 4 minutos (a) y 5 minutos (b) .....	76
Figura 43. Gráfica DLS de las perovskitas sintetizadas a 4 minutos (a) y 5 minutos (b) ....	79
Figura 44. Micrografías MEB de las perovskitas sintetizadas a 4 y 5 minutos a magnificaciones de 4000x y 3000x. ....	82
Figura 45. Micrografías a 20 y 1µm de la sección transversal de las perovskitas sintetizadas por el método de microondas en aumentos de 2000X y 50000X, respectivamente .....	85
Figura 46. Isotermas BET (a) y gráfica de adsorción BJH (b) de las perovskitas con diferentes estequiometrías sintetizadas a 3, 4 y 5 minutos por el método de microondas. ..	87
Figura 47. Isotermas BET y gráficas de adsorción de las perovskitas sintetizadas a 3, 4 y 5 minutos con diferente estequiometría.....	89

Figura 48. Isoterma BET (a) y gráfica de adsorción BJH (b) de las pastillas perovskitas LPCM/YSZ.....	93
Figura 49. Gráfica de TEC para las perovskitas sintetizadas a 4 y 5 minutos y el electrolito YSZ.....	95
Figura 50. Gráfica muestra de obtención del comportamiento de conductividad del material .....	103
Figura 51. Gráfica de conductividad de las pastillas perovskitas Pr0.52 a 3 minutos y de las perovskitas sintetizadas a 4 minutos, con acercamiento a las gráficas Pr0.52 3 min, Pr0.52 y Pr0.63 a 4 minutos .....	103
Figura 52. Gráfica de Arrhenius de las pastillas sintetizadas a 4 minutos .....	106
Figura 53. Gráfica de Nyquist de la pastillas perovskita $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ medida a 600, 700 y 800 °C; y a dos amplitudes diferentes de 0.06 y 0.08V .....	111
Figura 54. Gráfica de Nyquist (a), Bode y ángulo de fase (b) de la pastilla LPCM Pr0.35/YSZ.....	112
Figura 55. Circuito equivalente .....	113
Figura 56. Gráfica de Energía de Activación para la muestra Pr0.35/YSZ a 0.06 V (a) y 0.08 V(b).....	118
Figura 57. Gráfica de Nyquist de la pastilla perovskita $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ 5 min medida a temperatura 600, 700 y 800°C; y amplitudes de 0.06 y 0.08V .....	120
Figura 58. Gráficas de Nyquist (a), Bode y ángulo de fase (b) de la pastilla perovskita LPCM Pr0.35/YSZ 5 minutos .....	121
Figura 59. Gráfica de Energía de Activación para la muestra Pr0.35/YSZ 5 min a 0.06 V (a) y 0.08 V(b).....	124
Figura 60. Gráfica de Nyquist de la pastilla perovskita $\text{La}_{0.18}\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ medida a temperatura 600, 700 y 800°C; y amplitudes de 0.06 y 0.08V.....	126
Figura 61. Gráfica de Nyquist (a), Bode y ángulo de fase (b) de la pastilla perovskita LPCM Pr0.52/YSZ.....	127
Figura 62. Gráfica de Energía de Activación para la muestra Pr0.52/YSZ a 0.06 V (a) y 0.08 V (b).....	130
Figura 63. Gráficas de Nyquist de la pastilla perovskita $\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ medida a temperatura 600, 700 y 800 °C; y amplitudes de 0.06 y 0.08 V.....	132
Figura 64. Gráficas de Nyquist (a), Bode y ángulo de fase (b) de la pastilla LPCM Pr0.63/YSZ 4 minutos .....	133
Figura 65. Gráfica de Energía de Activación para la muestra Pr0.63/YSZ a 0.06 V (a) y 0.08 V (b).....	136
Figura 66. Modelo de transferencia electrónica de un cátodo poroso. Basado de referencia [36] .....	138
Figura 67. Mecanismo de frontera de triple fase en perovskitas mixtas porosas .....	140

Figura 68. Media celda de perovskita Pr0.35/YSZ (a), Media celda de perovskita Pr0.63/YSZ (b) ..... 141

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

$\theta$	Símbolo griego que simboliza el ángulo de difracción de Bragg
$\lambda$	Símbolo griego que simboliza la longitud de onda del difractor de rayos X (1.54 Å)
$\chi^2$	Símbolo griego que simboliza Goodness of Fit
ABO <sub>3</sub>	Fórmula general de las perovskitas
AFC	Siglas en inglés de las celdas de combustible alcalinas ( <i>Alkaline Fuel Cells</i> )
BET	Acrónimo de los autores de la caracterización de área de superficies ( <i>Brunauer-Emmet- Teller</i> )
BHJ	Acrónimo de los autores de la caracterización del tamaño de poro ( <i>Barret-Joyner- Halenda</i> )
TEC	Siglas en inglés de coeficiente de expansión térmica
DMFC	Siglas en inglés de las celdas de combustible de metanol directo ( <i>Direct Methanol Fuel Cells</i> )
$d_{nm}$	Tamaño de cristalita (nm)
DRX	Difracción de rayos X
EIS	Siglas en inglés de espectroscopía de impedancia electroquímica ( <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> )
FT- IR	Siglas en inglés de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier ( <i>Fourier Transformed- Infrared</i> )
FWHM ( $\beta$ )	Siglas en inglés de la medición de ancho a media altura ( <i>Full Widht at Half Maximum</i> )
GDC	Siglas en inglés del compuesto óxido de cerio dopado con gadolinio ( <i>Gadollinum doped Cerium oxide</i> )
GSMO	Acrónimo de las perovskitas de Gd <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>
JT	Acrónimo del efecto de movimiento estructural Jahn- Teller.
LMO	Acrónimo de las perovskitas base Manganese (manganitas)
LPCM	Acrónimo de las perovskita La <sub>0.7-x</sub> Pr <sub>x</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>
LSGM	Acrónimo del óxido de Magnesio Lantano- Estroncio y Galio
LSM	Acrónimo de las perovskitas de La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>
LZM	Acrónimo de las perovskitas de La <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>
MCFC	Siglas en inglés de la celda de combustible de carbono fundido ( <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> )
MEB	Microscopio electrónico de barrido
MET	Microscopio electrónico de transmisión
PAFC	Siglas en inglés de las celdas de combustible de ácido fosfórico ( <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> )
PEMFC	Siglas en inglés de las celdas de combustible de intercambio protónico ( <i>Protonic Exchange Membrane Fuel Cell</i> )
Rexp	Factor residual del patrón esperado
R. F.	Radiofrecuencia
Rp	Factor residual del patrón
RSF	Siglas en inglés de factor de sensibilidad relativa ( Retrosensibility factor)

Rwp	Factor residual del patrón ponderado
SCZ	Óxido de Zirconia estabilizado con Escandio
SOF	Siglas en inglés del factor de ocupación de sitios ( <i>Site occupancy factor</i> )
SOFC's	Siglas en inglés de las celdas de combustible de estado sólido ( <i>Solid oxide fuel cells</i> )
TGA	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric analysis)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Itria; óxido de Itrio
YSZ	Electrolito hecho a base de Zirconia estabilizada con Itria (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub> )
ZrO <sub>2</sub>	Zirconia; óxido de Zirconio



## 1. INTRODUCCIÓN

Las perovskitas son minerales que presentan una estequiometría  $ABX_3$ , donde “A” y “B” son cationes y “X” es un anión, que generalmente es oxígeno. El catión A puede ser mono, di o trivalente (La, Sr, Ca, Pb, etc.) se encuentra en el centro de la celda rodeado por doce aniones “X” en una coordinación cúbica- octaédrica, mientras que el catión “B” puede ser di, tri, tetra, penta o hexavalente (Ti, Cr, Ni, Fe, Co y Zr) y se encuentran ocupando los sitios octaédricos o vértices de la estructura. Sus propiedades físicas y químicas dependen fuertemente de su naturaleza, estructura cristalina y estequiometría [1,2]. Entre las perovskitas más estudiadas por sus propiedades magnéticas y resistivas son las sintetizadas a base de Manganeso (manganita,  $Ln_{1-x}B_xMnO_3$ ). La estructura de la manganita está conformada por las tierras raras (Ln) que tienen iones trivalentes y elementos alcalinotérreos (Ca, Sr, Ba, Pb) con iones divalentes que ocupan los sitios A con 12 oxígenos a su alrededor, mientras que el ion Mn en el sitio B está localizado en el centro de un oxígeno octaédrico con una coordinación de 6. Las propiedades de estos materiales están correlacionadas con las interacciones entre las cargas iónicas, el espín, sus orbitales y los grados de libertad de la red. Este material puede sufrir distorsiones en su estructura atribuidas a la conectividad del  $MnO_6$  que forma la estructura tipo perovskita y por el efecto Jahn – Teller modificando la estructura electrónica de la manganita [3].

Esta propiedad ha permitido su uso como materiales de electrodo en las celdas de combustible de estado sólido (*SOFC's, solid oxide fuel cells*) permitiendo que ésta sea una de las tecnologías más eficientes para la producción de energías renovables. La versatilidad de estas celdas y su flexibilidad, presentan un desarrollo acelerado comparado con otras celdas de combustible [4].

Los SOFC's convierten la energía química de un gas combustible directamente en energía eléctrica y calor sin necesidad de combustión directa y sus principios de operación son similares a los de una batería. La celda consiste en dos electrodos porosos separados por un electrólito de ion óxido. El funcionamiento de la celda es la siguiente: el oxígeno suministrado en el cátodo (aire) reacciona con los electrones que entran del circuito externo

para formar iones óxidos que migran hacia el ánodo (combustible) que conduce a través del electrólito. En el ánodo, los iones óxido se combinan con H<sub>2</sub> (y/o CO) que actúa como material combustible para formar agua (H<sub>2</sub>O y/o CO<sub>2</sub>) liberando electrones. Los electrones fluyen desde el ánodo hacia el cátodo a través del circuito externo generando electricidad [5].

Las ventajas que presenta este tipo de celdas es que las altas temperaturas de operación permiten el reformado interno del combustible gaseoso y promueven una cinética rápida para la conversión de energía. Las desventajas que presentan son los requerimientos de los materiales cerámicos, como la estabilidad en las condiciones de oxidación y reducción, la compatibilidad química con varios materiales cerámicos empleados, la compatibilidad de la expansión térmica de varios componentes sobre un intervalo de temperatura muy grande. Además, debido a que las temperaturas de operación son muy altas, se tiene que esperar mucho tiempo para calentar y enfriar los ciclos requeridos con el fin de minimizar la tensión estructural causada por las diferencias en el coeficiente de expansión térmica y de los materiales la celda [6].

Por esta razón, en este tipo de celdas de combustible, se busca aplicar materiales que presenten buena conductividad eléctrica (100 Scm<sup>-1</sup> bajo atmósfera oxidante), estabilidad estructural a altas temperaturas (11.7x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> – 13x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> de 800 a 900 °C), mínima reactividad, interdifusión y similitud en su expansión térmica que sustituyan metales nobles como Pt (9x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) y Pd (11.8x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) que tienen un costo muy elevado.

Previamente, se han probado manganitas de lantano y estroncio (LSM), La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> como materiales de cátodo logrando alta conductividad eléctrica al obtenerse un control adecuado en el tamaño de grano (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 300 Scm<sup>-1</sup> a 900 °C [7], La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 240 Scm<sup>-1</sup> a 800 °C [8, 9], La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 130 Scm<sup>-1</sup> a 800 °C [10]), una buena relación La/Mn y una combinación de la estabilización de la Zirconia (ZrO<sub>2</sub>) con la temperatura de tratamiento térmico, sin embargo, la conductividad iónica de estos compuestos es muy baja, requiriendo una polarización elevada a baja temperatura y presentan cierta incompatibilidad con el electrólito utilizando comúnmente zirconia estabilizada con itria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, YSZ),

formando fases aislantes que producen una disminución en el rendimiento global de la celda. Por esta razón, diversas investigaciones, proponen la incorporación de otros elementos en diferentes proporciones en manganitas de lantano y estroncio a fin de favorecer cinéticamente la reacción de reducción de oxígeno.

La tendencia en investigación contempla a materiales como Pr, Ce, Sm, Nd entre otros, los cuales, combinando o sustituyendo al lantano, se reduce de manera importante el sobrepotencial en el cátodo al tiempo que incrementa la actividad electrocatalítica [11,12, 13]. Otro punto importante a resaltar en estos nuevos materiales, es que presentan una baja reactividad con YSZ gracias a la similitud entre sus coeficientes de expansión térmica. Recientemente se ha reportado que combinando los métodos de síntesis, reacción de estado sólido o microondas para la formación del material de electrodo y depósito de películas delgadas (YSZ), se puede disminuir de manera importante la resistencia iónica sin que esto cause un detrimento de las propiedades mecánicas del dispositivo [14].

Particularmente, la síntesis de nanopartículas con estructura tipo perovskita mediante la técnica de hidrotermal asistido por microondas, presentan beneficios importantes en el desempeño de las SOFC's entre los que destacan, ahorro de energía, tiempos cortos de procesamiento, alta pureza en el material utilizado como electrodo o electrólito y control del tamaño de partícula [15]. Sin embargo, aunque es una técnica común en otras áreas de conocimiento como química orgánica y farmacia, no ha sido explorada de manera importante en el área de física y química del estado sólido por lo que un conocimiento profundo de los mecanismos implicados, la cinética de reacción y su efecto en la eficiencia para la reducción de costos es altamente deseable.

Por esta razón, en este proyecto de investigación se realizó la evaluación de la cinética de reacción y mecanismos de transferencia electrónica de perovskitas de  $\text{La}_{(1-x-y)}\text{Pr}_x\text{Ca}_y\text{MnO}_3$  sintetizadas por la técnica hidrotermal asistida por microondas a partir de una mezcla de nitratos utilizando diferentes tiempos de síntesis (3, 4 y 5 min) y estequiometrías ( $x= 0.3-0.7$  molar). Adicionalmente, el efecto de estos parámetros en la estructura, morfología y composición química con énfasis especial en la pureza de las fases y propiedades eléctricas en el intervalo de temperatura ambiente hasta 800 °C se discuten en este estudio.

La estructura de esta tesis es la siguiente: En la primera parte de este trabajo se presenta el fundamento teórico de las celdas de combustible del estado sólido, de los diferentes tipos de síntesis y aplicaciones de los diferentes tipos de perovskitas y de las manganitas. Posteriormente, se detalla la síntesis por el método de microondas y las caracterizaciones realizadas a los polvos y a las pastillas de las manganitas. Se discuten los resultados de estas caracterizaciones incluyendo la determinación de la estructura cristalina de las perovskitas sintetizadas, estequiometría obtenida y morfología de los polvos y las pastillas con el depósito del electrólito y la determinación de las conductividades de este material por el método de van der Pauw y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) a altas temperaturas. Por último, se incluyen las conclusiones generales, anexos y los productos generados durante la investigación.

## 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

La dependencia del petróleo en los países industriales, la influencia del crecimiento de la población y el impacto de la actividad humana en el medio ambiente han sido de los factores determinantes en el desarrollo de las celdas de combustible. Estos dispositivos ayudan a reducir la dependencia de los combustibles fósiles ya que presentan altas eficiencias eléctricas, disminuyen las emisiones tóxicas a la atmósfera produciendo agua como subproducto cuando se utiliza hidrógeno como combustible y tienen la factibilidad de combinarse con otras fuentes renovables.

### 2.1 Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos que convierten la energía química en energía eléctrica con un desprendimiento de calor sin necesidad de una combustión directa como paso intermedio. Estos dispositivos son considerados como una fuente de energías alternativas de mayor crecimiento por la flexibilidad de utilizar una variedad de combustibles, obteniéndose también eficiencias de conversión más altas comparados con los sistemas convencionales [16].

La estructura básica de la celda de combustible está compuesta de un electrolito que se encuentra entre el ánodo (electrodo combustible) y cátodo (electrodo oxidante) que se conectan a través de un circuito externo (Figura 1).

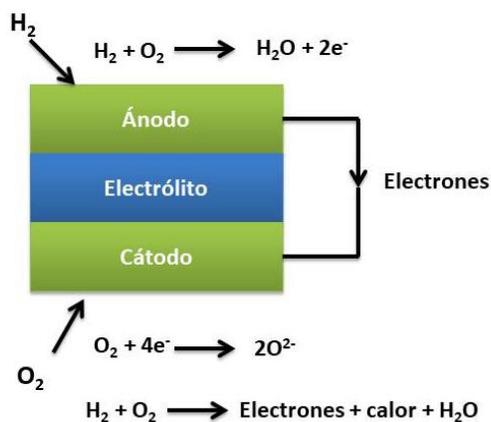


Figura 1. Diagrama general de una celda de combustible

El funcionamiento de las celdas es el siguiente: el combustible de hidrógeno en el ánodo es disociado en iones positivos y negativos. Las interfaces del electrólito con el cátodo y el ánodo sólo permiten que los iones positivos en el ánodo pasen al cátodo ya que los iones negativos actúan como un aislante. Estos electrones buscan combinarse con el otro lado de la capa del electrólito para asegurar estabilidad y los electrones libres pasan del cátodo al ánodo a través de un circuito externo convirtiéndose en corriente eléctrica. Por otra parte, en el cátodo, la recombinación de los iones positivos, negativos y oxidantes forman agua [17]. Dependiendo del tipo de celda, el transporte de los iones a través del electrólito puede ser positivos (cationes) donde los productos de las reacciones se forman en el cátodo como en la celda de intercambio protónico o pueden ser negativos (aniones) en donde la reacción y los productos se generan en el ánodo como en las celdas donde se utiliza un electrólito conductor de un ion oxígeno (o carbonato) para el caso de las celdas de combustible de altas temperaturas [18,19].

Las celdas de combustible son usualmente clasificadas de acuerdo al electrólito empleado con la excepción a esta clasificación la celda de combustible de metanol directo (*DMFC*) en donde el metanol es alimentado directamente al ánodo y por lo tanto, el electrólito de esta celda no está determinado a una clase. La segunda clasificación es con base en la temperatura de operación de las celdas; éstas se pueden clasificar en celdas de combustible de alta y baja temperatura. Las celdas de combustible de baja temperatura son: alcalinas (*AFC*), celdas poliméricas de intercambio protónico (*PEMFC*), metanol directo (*DMFC*) y las celdas de ácido fosfórico (*PAFC*). Las celdas de combustible de alta temperatura operan a temperaturas desde 600-1000 °C y son de carbono fundido (*MCFC*) y la de estado sólido (*SOFc*). Las características generales de las diferentes celdas de combustible se presentan en la

Tabla 1 [20]:

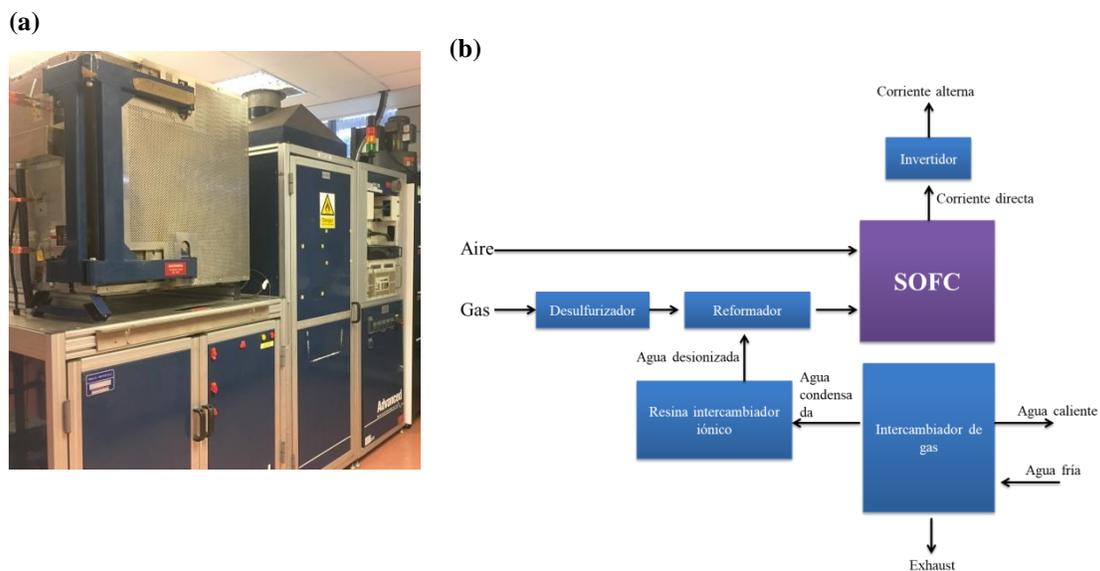
Tabla 1. Característica y clasificación de las diferentes celdas de combustible actualmente en desarrollo [20].

	<i>AFC (alcalina)</i>	<i>PEMFC (membrana polimérica)</i>	<i>DMFC (metanol directo)</i>	<i>PAFC (ácido fosfórico)</i>	<i>MCFC (carbonato fundido)</i>	<i>SOFC (estado sólido)</i>
<b>Temperatura de operación (°C)</b>	< 100	60- 120	60-120	160- 220	600-800	800-1000
<b>Reacción en el ánodo</b>	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
<b>Reacción en el cátodo</b>	$1/2 O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$3/2 O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$1/2 O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
<b>Aplicaciones</b>		Transporte Espacial Militares		Combinación de calor y potencia para sistemas estacionarios	Combinación de calor y potencia para sistemas estacionarios y sistemas de transporte	
<b>Eficiencia de la celda (%)</b>	50-60	Sistemas de almacenamiento de energía		55	55-65	55-65
<b>Densidad de potencia (kW/m<sup>3</sup>)</b>	~1	3.8- 6.5	30-40	0.8- 1.9	1.5- 2.6	0.1- 1.5
<b>Portador de carga en el electrólito</b>	OH <sup>-</sup>		H <sup>+</sup>		CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	O <sup>-2</sup>

## 2.2 Celda de combustible de estado sólido (SOFC)

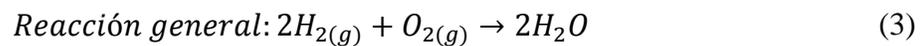
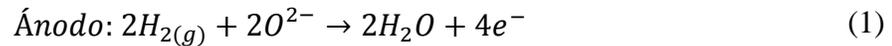
Las *SOFC's* son dispositivos que mediante reacciones electroquímicas pueden oxidar el combustible de forma directa con una conversión de energía altamente eficiente generando energía eléctrica sin afectar el medio ambiente. Estas celdas son consideradas como una de las soluciones ecológicas más atractivas para el futuro de la generación de la electricidad debido a su flexibilidad con el combustible, alta eficiencia y baja emisión de contaminantes ya que la reacción electroquímica entre el combustible y el aire genera energía eléctrica sin afectar el medio ambiente [21, 22].

Este tipo de celdas pueden generar electricidad a partir de diferentes tipos de combustible y presentan ventajas adicionales sobre los sistemas de generación de energía convencionales como alta potencia, alta eficiencia de conversión, bajas emisiones de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$ . Una ventaja importante de estas celdas es el reformado; debido a la alta temperatura de los gases, se puede realizar una combinación con otros sistemas de generación de energía (ejemplo: turbinas de gas) ya que puede proveer una alta eficiencia eléctrica (arriba del 70% del sistema de ciclo combinado), no requieren de hidrógeno puro como combustible y pueden operar con hidrocarburos parcialmente pre-reformados (ejem. gasolina), usando el aire como oxidante obteniendo como productos resultantes agua y  $\text{CO}_2$  (Figura 2).



**Figura 2. Celda de combustible de la compañía Rolls- Royce (a), Esquema de conformación de una SOFC (b) [23].**

Durante la operación de la celda, las moléculas de oxígeno son adsorbidas, dissociadas, y reducidas en la superficie del cátodo a especies iónicas de oxígeno, que se mueven a través del electrólito hacia el ánodo y se combinan con moléculas del combustible para formar agua y monóxido ó dióxido de carbono. Afuera de la celda, los electrones pasan del ánodo al cátodo a través de un circuito externo, convirtiendo la energía química del combustible en energía eléctrica [24]. Las reacciones que se llevan a cabo en la celda son [1]:



La celda se caracteriza por tener un electrólito entre el ánodo y el cátodo, que es un cerámico (óxido metálico). Como se muestra en la Figura 3, en el ánodo se realiza la reacción de oxidación donde el combustible reacciona con los iones oxígeno (1) que se obtuvieron al reducir el oxígeno en el cátodo (2) produciendo un flujo de electrones que produce electricidad, calor, agua y CO<sub>2</sub> obteniéndose una eficiencia teórica del 80%.

Los electrodos son porosos y presentan una alta conductividad eléctrica y/o iónica a las temperaturas de operación (800- 1000 °C). Debido a la energía requerida para alcanzar estas temperaturas y el costo involucrado, existe un constante interés para su reducción a través de la síntesis de nuevos materiales. El hecho de que la celda opere a altas temperaturas permite el uso de los hidrocarburos como combustible de manera directa sin necesidad de un reformado con un grado de tolerancia al envenenamiento por monóxido de carbono. El hidrocarburo es catalíticamente convertido dentro de la celda, obteniéndose los productos mencionados en la reacción general (3). El calor producido es reutilizado para generar más electricidad incrementando la eficiencia de la celda.

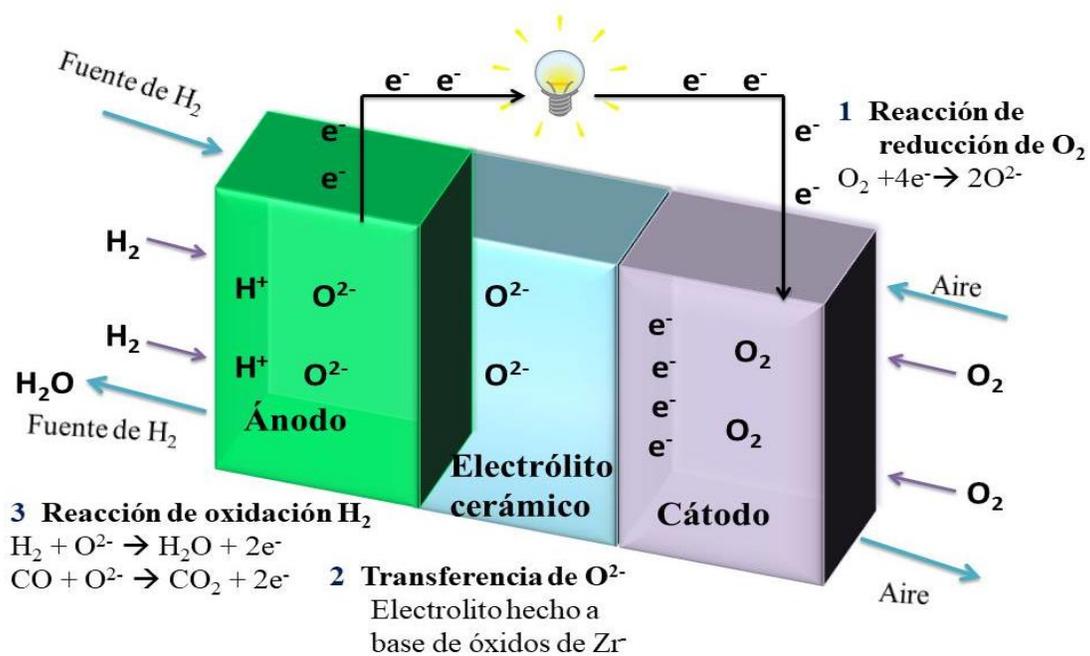


Figura 3. Esquema de la celda de combustible de estado sólido (SOFC)

En este sentido, una celda *SOFC* puede configurarse de varias formas dependiendo del diseño del empaquetamiento. La configuración de la celda se puede clasificar en dos categorías: soporte interno y externo. En la configuración de soporte interno, uno de los componentes de la celda (usualmente la capa con mayor espesor) actúa como soporte de la celda por lo que estas celdas son diseñadas teniendo un soporte ya sea el electrolito, ánodo o cátodo. En la configuración de soporte externo, la celda se configura como películas delgadas en las interconexiones o en el sustrato poroso como se muestra en la Figura 4 [25].

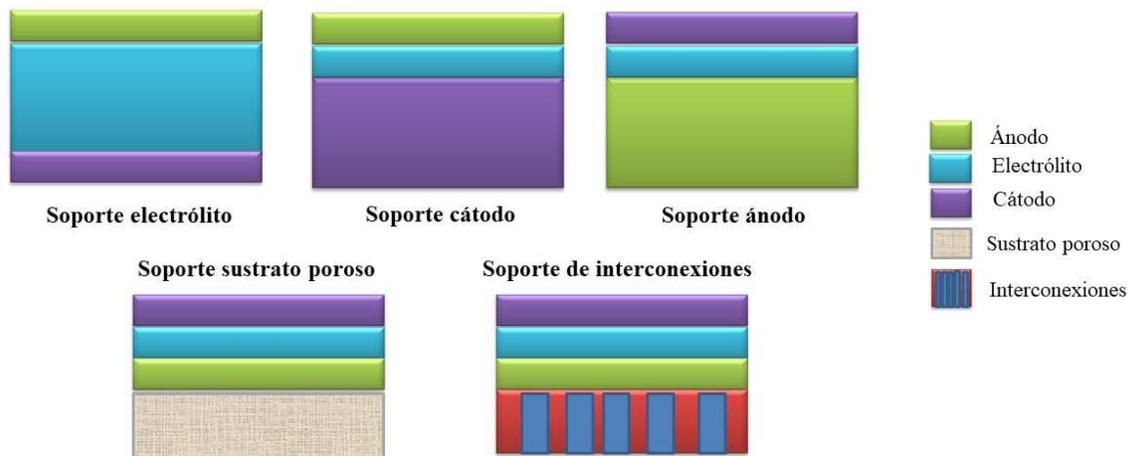


Figura 4. Configuración de las celdas de combustible [25].

Las ventajas y desventajas de las configuraciones de la celda se presentan en la Tabla 2 [25].

Tabla 2. Configuración de las celdas de combustible [25]

<i>Configuración de la celda</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
<b><i>Soporte Interno</i></b>		
<b>Electrolito</b>	Soporte estructural relativamente fuerte por el electrolito denso. Menos susceptible a fallar debido a la reoxidación del ánodo (Ni/YSZ) y reducción del cátodo (LSM)	Mayor resistencia debido a la baja conductividad del electrolito Mayores temperaturas de operación requeridos para minimizar las pérdidas óhmicas del electrolito.
<b>Ánodo</b>	Alta conductividad del ánodo Baja temperatura de operación por el uso de electrolitos de menor espesor	Potencial reoxidación del ánodo Transporte de masa limitado debido al espesor del ánodo
<b>Cátodo</b>	Reducción potencial del cátodo Baja temperatura de operación por el espesor delgado del electrolito	Baja conductividad Transporte de masa limitado debido al espesor del cátodo
<b><i>Soporte externo</i></b>		
<b>Interconexiones</b>	Celda delgada para baja temperatura de operación Estructuras más fuertes de las interconexiones metálicas	Oxidación de la interconexión. Límite del diseño del flujo debido a los requerimientos debido al soporte de la celda
<b>Sustrato poroso</b>	Los componentes de la celda son delgados para bajas temperatura de operación Potencial para el uso de materiales que no son de la celda para el soporte a mejorar las propiedades	Incremento en la complejidad debido a la adición de nuevos materiales Cortos del potencial eléctrico con el sustrato metálico poroso debido a la superficie irregular.

Tanto ánodo, cátodo, electrólito y los interconectores deben poseer estabilidad física y química en el ambiente químico apropiado (oxidando y/o reduciendo), ser químicamente compatibles, tener coeficientes de expansión térmica similares para evitar el agrietamiento o delaminación durante la fabricación y operación, y una conductividad apropiada. Casi todas las celdas han sido desarrolladas empleando un electrólito YSZ con una manganita LSM como cátodo, una mezcla de níquel con YSZ en el ánodo, y una cromita dopada con La ( $\text{LaCrO}_3$ ) como material de interconexión.

Las características que debe presentar cada una de las partes que componen la celda son las siguientes:

### **2.2.1 Ánodo**

En la celda, el combustible que llega al ánodo es generalmente reductor en naturaleza. Las características que debe presentar los materiales de ánodo son [26]:

- Alta conductividad iónica y eléctrica
- Estabilidad bajo un ambiente reductor
- Una estructura porosa optimizada por el transporte de masa de las especies gaseosas y para mantener la frontera de triple fase entre el electrodo, electrólito y el gas que puede actuar como un ciclo activo para la reacción del electrodo.
- Compatibilidad química y de expansión térmica con el electrólito
- Resistencia al ciclo térmico
- Alta actividad catalítica

La polarización en el ánodo está influida por la microestructura del material del ánodo, morfología, área expuesta/activa, contenido de la porosidad, su tamaño y distribución de la porosidad para transporte eficiente del gas a alta temperatura [27, 28]

Los cermets de Ni/YSZ son los ánodos más convencionales en donde el Ni muestra alta actividad catalítica para la oxidación de hidrógeno, conductividad eléctrica, alta actividad para las reacciones electroquímicas y mejora la compatibilidad de expansión térmica con el electrólito YSZ que presenta buena conductividad iónica. Estos cermets operan a alta temperatura; sin embargo, cuando se utilizan combustibles de hidrocarburos, su desempeño

disminuye debido a que los hidrocarburos a altas temperaturas promueven el depósito del carbono y el Ni tiende a aglomerarse en el ciclo térmico y redox. Se han buscado materiales que puedan dar las mismas eficiencias a temperaturas intermedias [29]. Entre los materiales que se están investigando se encuentran son los cermets de  $\text{CeO}_2$  dopado con Ni, Gd o Sm han mostrado tener buen desempeño electroquímicos para este tipo de temperaturas [30]. Otros materiales que se están investigando como métodos alternativos son  $\text{Y}_{0.2}\text{Ti}_{0.18}\text{Zr}_{0.62}\text{O}_{1.9\pm\delta}$  (YZT),  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{VO}_{3-\delta}$ , materiales basados en  $\text{CeO}_2$  y las perovskitas basadas en cromatos/titanatos o manganitas dopadas con Sr, Cr y/o Pr que han mostrado tener buena tolerancia al azufre y bajo depósito del carbono [29,31].

### 2.2.2 Electrólito

Casi todos los sistemas de las SOFC's han sido desarrollados para emplear un electrólito YSZ. El óxido de Itria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) muestra una alta solubilidad y estabilidad con el  $\text{ZrO}_2$  y al mismo tiempo incrementa la concentración de las vacancias de oxígeno que mejora de forma significativa la conductividad iónica, muestra buena estabilidad en ambos ambientes, oxidantes y reductores, no reacciona hacia otros componentes usados en la celda y es un material más resistente que el ánodo y el cátodo. Este electrólito es abundante, de bajo costo relativo y es fácil de fabricar; sin embargo, debe ser operado a temperaturas mayores a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  para permitir el mayor transporte iónico de oxígeno para un mayor desempeño. Se han investigado materiales cerámicos como el material zirconia estabilizada con itria (YSZ), óxido de Cerio ( $\text{CeO}_2$ ) dopado con samario (SDC) los cuales son electrólitos prometedores para SOFC's a baja temperatura ( $500\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ ). Estos materiales presentan la conductividad ion-óxido mayor ( $5 \times 10^{-2}\text{ Scm}^{-1}$  y coeficiente de expansión térmica de  $12.6 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ) que en el caso de YSZ y estructuras de perovskitas  $\text{LaGaO}_3$  a bajas temperaturas [32,33].

### 2.2.3 Cátodo

En las SOFC's, el cátodo funciona como el sitio donde ocurre la reacción de reducción del oxígeno (2), para este efecto el cátodo debe presentar las siguientes características:

1. Alta conductividad eléctrica (de preferencia más de  $100\text{ Scm}^{-1}$  bajo atmósfera oxidante)

2. Compatibilidad de coeficiente de expansión térmica (TEC) y compatibilidad química con el electrolito y los interconectores.
3. Presentar porosidad adecuada con el fin de permitir la migración de las moléculas del oxígeno gaseoso del cátodo hacia la interfase cátodo/electrolito
4. Estabilidad bajo atmósfera oxidante durante la fabricación y operación
5. Alta actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno (RRO)
6. Bajo costo.

El paso de reducción del oxígeno es el mayor contribuyente a la resistencia total de la celda, y las mejoras en la actividad catalítica del cátodo tienen un fuerte impacto en el desempeño final de la celda [34].

Las reacciones electroquímicas en el cátodo sólo puede ocurrir en las fronteras de fase triple (TPBs) que está definida como la confluencia de sitios donde están en contacto el ion conductor del oxígeno, conductor electrónico y la fase gaseosa tal como se muestra en la Figura 5. La microestructura y la composición afecta claramente el tamaño y la distribución de los TPBs ya que no puede llevarse a cabo la reacción si hay un rompimiento en la conectividad en cualquiera de las tres fases [35].

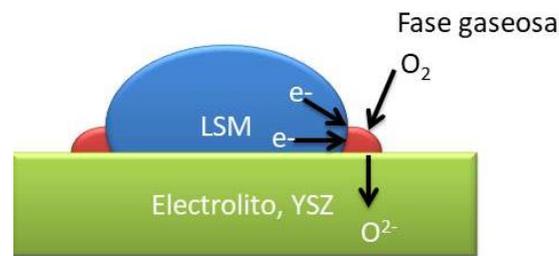


Figura 5. Esquema de frontera de fase triple (TPBs) en el cátodo

Dependiendo del material de cátodo, la reacción de reducción de oxígeno puede ocurrir ya sea en la interfase gas/electrodo o en los alrededores de la interfase electrodo/electrolito/interfase del gas. Los iones de oxígeno reducido o las especies atómicas son transportados a través de la interfase electrolito/electrodo/interfase del gas donde se completa la reacción. Los iones son transportados al ánodo (por difusión a través del electrolito) y ocurre la reacción de oxidación del combustible [36].

Las reacciones en el electrodo se consideran como sigue [37,38]:

- La reducción de las moléculas de  $O_2$  involucran la adsorción, disociación, reducción y la incorporación del anión de oxígeno en la red de los materiales de cátodo.
- El transporte iónico a través del cátodo poroso hacia el electrólito.
- El salto del ion dentro de la red del electrólito.

Entre las tres reacciones elementales, muchos pasos pueden ser limitantes en el proceso de reducción del oxígeno. La reacción de reducción es el mayor contribuyente en la resistencia total de la celda, y las mejoras en la actividad catalítica del cátodo tienen un fuerte impacto en el desempeño final del dispositivo.

Como se mencionó anteriormente, la perovskita LSM es hasta el momento el material de cátodo más utilizado para SOFC's basado en YSZ [39]. Desde el comienzo del desarrollo de SOFC's se encontró que los electrodos LSM tienen una alta capacidad y estabilidad para la reducción de oxígeno a las altas temperaturas de trabajo de la celda. Estos cátodos han mejorado con el tiempo y se ha visto que la estabilización con YSZ mejoran su desempeño. Al aplicar una capa delgada porosa de este electrólito al electrodo LSM, se incrementa el desempeño y se reduce la resistencia a la polarización. Especialmente a bajas temperaturas de operación (650-700 °C) es importante tener un cátodo eficiente. La conductividad del cátodo LSM varía con el contenido de Sr, sin embargo, esta perovskita tiene la desventaja de formar un subproducto ( $La_2Zr_2O_7$ ) que, al reaccionar con YSZ a una temperatura de más de 1200 °C, actúa como aislante, disminuyendo su conductividad iónica. Esta conductividad es consecuencia de la formación de las vacancias de oxígeno y se puede mejorar mediante el uso de iones con valencia más bajas que dopan ya sea para los sitios A o B. Entre los sistemas con elementos lantánidos pequeños como Pr, Nd, Sm o Gd son menos reactivos con YSZ que LSM eliminando la formación del  $La_2Zr_2O_7$ . La conductividad de  $La_2Zr_2O_7$  es más de 100 veces más baja que la del electrólito [40].

Otros óxidos como Zirconia estabilizada con Escandio (ScZ), óxido de Cerio dopado con Gadolinio (GDC), y óxido de Magnesio Lantano- Estroncio y Galio (LSGM) están bajo consideración ya que presentan altas conductividades iónicas a temperaturas de operación reducidas. La reducción de la temperatura de operación de SOFC's presenta ventajas para

muchas aplicaciones y es congruente con la disminución en la polarización que están asociadas con la generación y transporte de los iones oxígeno dentro de la estructura porosa del cátodo [7].

Para poder obtener un mejor diseño y optimizar los materiales de cátodo, es necesario entender los fundamentos de la estructura de perovskita siendo esto, el enfoque del trabajo de investigación.

### 2.3 Perovskitas

Los óxidos de la estructura perovskita tienen la fórmula  $ABX_3$ . Está construido por un empaquetamiento denso de aniones X (de preferencia oxígeno) con dos tipos de sitio, una con número de coordinación 6 y otra con un número de coordinación 8 o 12 (donde se colocan los cationes de mayor tamaño). En los sitios octaédricos se pueden colocar cationes con estados de oxidación de uno a seis [41,42].

Cada catión A, de valencia más baja, está rodeado por 12 aniones X en una coordinación cúbico octaédrico y cada catión B, ocupan el espacio más pequeño, está rodeado por 6 aniones X, en una coordinación octaédrica. Cada anión X está rodeado por 2 cationes B y 4 cationes A (Figura 6) [43].

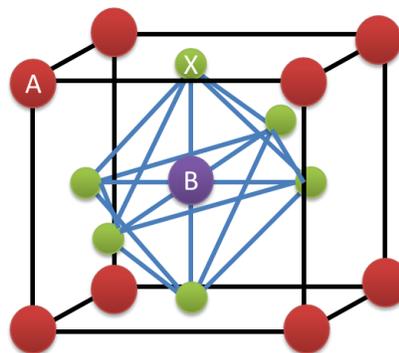


Figura 6. Estructura cúbica ideal de la perovskita

Muchos compuestos de perovskitas son considerados iónicos, pero el tipo de enlace es comúnmente una mezcla de compuesto iónico y covalente. Por sus propiedades eléctricas y magnéticas, pueden aplicarse como aislantes, compuestos ferroeléctricos, semiconductores, superconductores, conductores metálicos, conductores iónicos, multiferróicos, entre otros [44]. Las perovskitas son consideradas como un prometedor catalizador homogéneo ya que

exhiben una alta estabilidad en ambientes agresivos y un alto grado de estabilización de los metales de transición en sus estados de oxidación, así como permiten la movilidad del oxígeno dentro de las perovskitas [45].

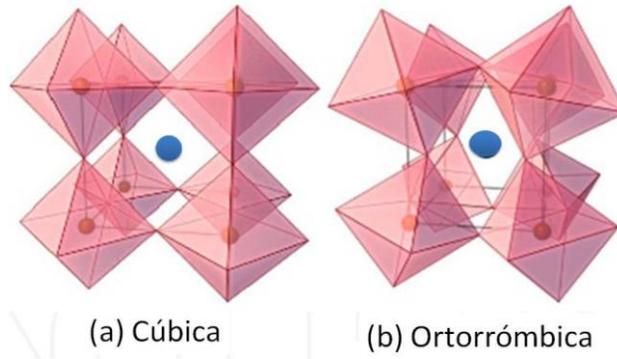
Dentro de la estructura pueden ocurrir distorsiones como desplazamiento de los cationes que están relacionados a las propiedades de los átomos sustituyentes A y B. Este grado de distorsión está relacionado al “factor de tolerancia  $t$ ” [46]. El factor de tolerancia es un factor variable de acuerdo a los límites de los tamaños de cationes y permite la formación de una fase tipo perovskita. La fórmula es (4):

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (4)$$

Donde  $r_a$ ,  $r_b$  y  $r_o$  son los radios iónicos de los iones A, B y O, respectivamente. Cuando el factor de tolerancia es cercano a la unidad, se forma la estructura cúbica. Las perovskitas pueden cristalizar en diferentes simetrías, desde la estructura cúbica (alta simetría) hasta la triclinica (muy baja simetría).

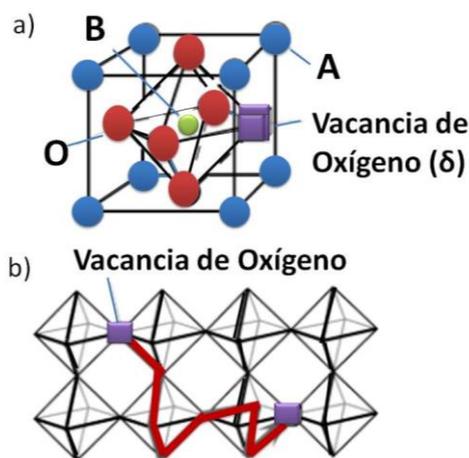
Las distorsiones comunes como el desplazamiento dentro de la estructura octaédrica y su inclinación están relacionados con las propiedades de la sustitución de los átomos A y B. Un catión A pequeño o catión B grande da aumento a la disminución en el factor de tolerancia con el desplazamiento en el catión e inclinación de la esquina compartiendo el octaedro  $BO_6$  para obtener una simetría ortorrómbica.

La estructura ortorrómbica es la más común entre las estructuras perovskitas  $ABX_3$ . Este tipo de estructura incluye muchos compuestos de  $LnMO_3$  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 (Figura 7) [47].



**Figura 7. Estructura perovskita cúbica (a) y estructura perovskita ortorrómbica (b) [47]**

Para las perovskitas que son utilizadas como materiales de cátodo en SOFC's, el catión del sitio A es una mezcla de tierras raras y metales alcalinotérreos (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 semiconductor [48]. En la Figura 8 se muestra una estructura de perovskita  $ABO_{3-\delta}$  y como se relaciona al transporte eléctrico y iónico de algunos óxidos de metal de transición. La simetría octaédrica alrededor del metal de transición promueve una estructura de bandas metálicas o semiconductoras a altas temperaturas, llevando a una conducción electrónica alta. Esta estructura es estable relativo a otras fases cristalinas, y con una elección adecuada de los cationes A y B puede soportar de manera estable un gran número de vacancias de oxígeno ( $\delta$ ) a las temperaturas de operación de SOFC's, facilitando de forma significativa el transporte de oxígeno iónico [35,49].



**Figura 8. Estructura atómica (a) y transporte de oxígeno en la conducción iónica (b) [49]**

Hay una variedad de perovskitas que son utilizadas como materiales de cátodo, ánodo y electrólitos entre las que se encuentran las ferritas, cobaltitas, manganitas entre otros. En la Tabla 3 se muestra un listado de los diferentes perovskitas sintetizadas mostrando la conductividad eléctrica y iónica [50].

**Tabla 3. Tabla de perovskitas utilizadas como componentes en SOFC [50]**

Perovskita $ABO_3$	Componente en SOFC	Conductividad eléctrica ( $S\text{cm}^{-1}$ )	Conductividad iónica ( $S\text{cm}^{-1}$ )
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM)	Cátodo	$\sim 200$	$10^{-8} - 10^{-7}$
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC)	Cátodo	$\sim 1000$	$\sim 10^{-1}$
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$	Cátodo	20-500	$10^{-5} - 10^{-2}$
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCF)	Cátodo	200-400	$\sim 10^{-1}$
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_3$	Electrólito	$10^{-6} - 10^{-3}$	$10^{-2} - 10^{-1}$
$\text{SrZrO}_3$	Electrólito	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^{-5} - 10^{-4}$
$\text{BaCeO}_3$	Electrólito	---	$10^{-2} - 10^{-1}$
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{MyO}_3$ (M=Fe, Co, Ni, Mn)	Ánodo	100-1700	---
$\text{SrTiO}_3$	Ánodo	$10^{-2} - 2$	$10^{-5} - 10^{-3}$

Nota: Las conductividades eléctricas e iónicas fueron medidas a temperatura entre 650 y 1000°C

En la Tabla 4 se muestra el coeficiente de expansión térmica (*TEC*), la conductividad eléctrica e iónica a las temperaturas reportadas de perovskitas que han sido probadas y utilizadas como materiales de cátodo en las celdas SOFC's [49]

**Tabla 4. Perovskitas utilizadas como cátodos en SOFC's [49]**

Perovskita	TEC ( $10^{-6}\text{K}^{-1}$ )	T(°C)	Conductividad eléctrica ( $S\text{cm}^{-1}$ )	Conductividad iónica ( $S\text{cm}^{-1}$ )
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	11.8	900	300	$5.93 \times 10^{-7}$
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	12	950	220	---
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$	20.5	800	1600	0.22
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$	16.3	800	129	$5.6 \times 10^{-3}$
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$	12.1	800	78	---
$\text{CaMnO}_3$	17.5			
$\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	11.9	800	148	
$\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	7.0	800	80	

En la siguiente sección se hablará de las manganitas que como se pudo mostrar en la Tabla 3 y Tabla 4 es de las perovskitas más utilizada como material de cátodo en las SOFC's.

### 2.3.1 Manganitas

Uno de los materiales perovskitas más estudiados son los materiales tipo  $\text{LaMnO}_3$  (LMO, manganitas), ya que poseen propiedades de buen conductor eléctrico, magnético y, principalmente, por ser material prometedor para utilizarse como cátodo para las SOFC's por su habilidad de acomodar el exceso de oxígeno con buena conductividad iónica

El dopar las manganitas de Lantano con iones divalentes como Sr, Ca, Ba, etc., se oxida el Mn llevándolo a una valencia mixta  $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$  ya que hay rotación en el octaedro  $\text{MnO}_6$  así como el cambio de la longitud y ángulo de enlace Mn-O-Mn, provocando vacancias en las manganitas. Estas vacancias incrementan la conductividad del material. Dichas interacciones están determinadas por parámetros como tamaño de los cationes, dopaje y estequiometría del oxígeno.

La variedad de sus propiedades físicas son causadas por una fuerte correlación y/o competencia de la red, orbital, carga y grados de libertad.  $\text{La}^{+3}\text{Mn}^{+3}\text{O}_3^{-2}$  presenta una estructura ortorrómbica (grupo espacial Pnma) a temperatura ambiente y muestra un ordenamiento fuerte del orbital debido a la interacción Jahn- Teller (JT). El ion  $\text{Mn}^{+3}$  presenta este tipo de interacción ya que este ion presenta una configuración  $3d^4$  donde 3 electrones ocupan los orbitales degenerados  $t_{2g}$ , mientras que un electrón ocupa un orbital de los dos  $e_g$ . La distorsión ocurre cuando desaparece la degeneración del orbital  $e_g$ . Se debe tomar en cuenta la influencia de la distorsión JT para entender las propiedades magnéticas y electrotransporte de las manganitas dopadas [51].

Estos materiales presentan aplicaciones potenciales en ingeniería, biomedicina y son ampliamente usadas como catalizadores en el área de química ambiental ayudando a la conversión de monóxido de carbono o hidrocarburos ya que poseen alta actividad y estabilidad térmica, propiedades necesarias en la combustión de combustibles en los automóviles y plantas de energía [52].

Las propiedades de estos materiales dependen del proceso de síntesis. Se han adoptado una variedad de métodos húmedos desde la síntesis de sol-gel, gel polimérico, citrato o

coprecipitación. Además de estos procesos existen otros como combustión, reacción de estado sólido, mecánica y convencional. Las manganitas sintetizadas por el método húmedo sufren de la presencia de fases impuras, son más complicados y utilizan precursores muy caros. Por otro lado, las manganitas sintetizadas por el método de estado sólido convencional todavía se consideran una buena opción. Sin embargo, el proceso de síntesis por el estado sólido requiere altas temperaturas y un proceso de sinterizado de duración mayor a un día [53]. Por esta razón, se buscan métodos de síntesis alternativos que permitan obtener este tipo de perovskitas con el mayor porcentaje de rendimiento y pureza entre las que se encuentran la síntesis por el método de microondas.

### **2.3.2 Técnicas para la síntesis de perovskitas**

Los diversos tipos de perovskitas pueden sintetizarse mediante diversos métodos que pueden clasificarse como: reacciones de estado sólido, co- precipitación, sol- gel, térmicas e hidrotermales [54]. Dependiendo del método de síntesis se pueden obtener perovskitas con la misma fórmula química pero diferente simetría y estructura cristalina. A continuación se mencionan los métodos y las características de cada una de ellas.

#### **2.3.2.1 Estado Sólido**

Es el método más convencional para la síntesis de compuestos cerámicos [55]. Consiste en el mezclado mecánico de óxidos, carbonatos o sales, seguido de un tratamiento térmico a altas temperaturas de alrededor de 1200 °C. El proceso de sinterizado se lleva a cabo de 8 a 24 horas para permitir la movilidad de los cationes a través de los granos cristalinos para formar las estructuras perovskitas. Las reacciones tienden a ocurrir en la interface de los sólidos mezclados mientras que los iones se difunden del bulto a la interface entre las partículas [56,57]. Una de las limitaciones de la reacción de estado sólido está asociado con el tamaño de partícula y la amplia distribución de la partícula en la perovskita sintetizada. En este método, los polvos de los precursores están sometidos a un extenso mezclado y molido que es un proceso intensivo obteniéndose perovskitas de tamaño micrométrico. Para obtener un polvo fino, se emplea un molido continuo. A pesar de estas desventajas, la reacción de estado sólido es atractiva por ser un método de síntesis simple y rápido para la síntesis de perovskitas. La perovskita  $\text{BaCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  se ha obtenido por este método

utilizando  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  como reactivos e isopropanol como medio de molido [58].

### **2.3.2.2 Co- precipitación.**

En esta técnica [59] se utilizan diferentes tipos de precursores: cianuro, oxalato, carbonato, citrato, óxidos, alcóxidos y nitratos [60]. Controlando los parámetros de procesos como la temperatura, velocidad de mezclado, pH y la concentración, se pueden obtener las propiedades físicas deseadas (morfología y distribución de tamaño de partícula) [61]. Una de las ventajas del método de co- precipitación es la preparación de perovskitas con buena homogeneidad y pureza, atribuida al control fino durante la reacción química es esencial para obtener compuestos sin la deficiencia de los cationes metálicos. Las perovskitas que se han obtenido por esta técnica son:  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  (LSCF) [62],  $\text{NdFeO}_3$  [63],  $\text{REFeO}_3$ ,  $\text{RECoO}_3$ . Sin embargo, este método carece de optimización que puede ser atribuido a los controles requeridos durante la etapa de lavado.

### **2.3.2.3 Sol- gel**

Una variedad de técnicas de sol-gel son usados para preparar perovskitas, incluyendo alcóxidos, sales alcóxidos, y el método Pechini [55]. El método Pechini involucra la mezcla de EDTA- citrato seguido de la adición del etilenglicol. El pH es controlado con  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ . La ventaja de este método es la alta pureza y homogeneidad de las estructuras, acoplado con un control preciso de la composición del material final [54]. El método Pechini es una opción altamente utilizada para la síntesis de muchos óxidos mixtos debido a su habilidad para mezclar compuestos (como ácido láctico, glicólico, cítrico y EDTA) llevando a la formación de quelatos de ácidos polibásicos con cationes disueltos [64]. La flexibilidad de la ruta sol-gel, particularmente del método Pechini da soluciones homogéneas con un gran control asociado a la formación de las estructuras perovskitas que hace este método muy atractivo. De particular atención es que este método lleva a la formación de cristales puros de perovskitas a temperaturas de alrededor de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  siendo este uno de los métodos más estudiados para la obtención de perovskitas entre las que se encuentran  $\text{LaMnO}_3$  [65],  $\text{LaCoO}_3$  [66],  $\text{LaNiO}_3$  [67] entre otros.

#### **2.3.2.4 Combustión**

Una reacción redox, que es térmicamente inducida ocurre entre el oxidante y el combustible para obtener polvos de perovskita homogéneas, altamente reactivas y de tamaño nanométrico. Al compararse con otros métodos tradicionales, se pueden obtener perovskitas a baja temperatura de calcinación o menores tiempos de reacción. Una de las soluciones más populares son los métodos de combustión de citrato/nitrato, donde el ácido cítrico es el combustible y los metales nitratos son usados como fuente metálica y oxidante. Esto es similar al proceso Pechini de combustión de sol-gel, pero en la combustión de citrato/nitrato no se utiliza el etilenglicol u otros polihidroxi-alcoholes. Además, en la combustión citrato/nitrato, los nitratos son eliminados en la forma de  $\text{NO}_x$ , pero permanece en la mezcla con el complejo metal-citrato, facilitando la autocombustión. Fe, Co, y perovskita de Ce puede ser preparado vía síntesis de combustión citrato/nitrato [59,68].

En otros métodos, es necesario contar con un equipo especializado como son las técnicas de spray pirólisis, secado por spray en frío, síntesis por depósito en fase vapor, síntesis hidrotermal y síntesis hidrotermal asistido por microondas

#### **2.3.2.5 Técnicas asistidas**

El método hidrotermal es llevado a cabo en autoclaves a alta presión (15 MPa) [55]. Combina la temperatura entre el punto de ebullición del agua y de la temperatura crítica del material junto con altas presiones. Es esencial una ruta tipo sol-gel para que puede tener un buen control de partícula. Ejemplo de esto es la perovskita  $\text{CaTiO}_3$  [69].

El secado por esparado en frío, utiliza una vaporización rápida del solvente contenido en pequeñas gotas en la solución de nitrógeno líquido, seguido de la ausencia de disolvente en fase líquida. El primer paso es el congelamiento rápido, permitiendo un mínimo de segregación de las sales diluidas y resultando un mezclado de los iones [70]. La velocidad de pérdida de calor de la solución es la característica más importante para el paso de congelamiento.  $\text{Sr}_2\text{CoTeO}_6$  y  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$  [71,72] son perovskitas sintetizadas por esparado en frío. En el método de esparado en pirólisis, involucra una solución de un metal siendo nebulizado en una flama de oxi-hidrógeno. Este método permite la formación de nanopartículas debido a una alta velocidad de secado, bajas presiones y altas

temperaturas en la región de la flama [73] y ha sido usado para la síntesis de perovskitas como LSCF [74] y  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  [75].

Otra de las técnicas empleadas, es la síntesis asistida por microondas. Esta técnica se ha aplicado para obtener diferentes compuestos tanto orgánicos como inorgánicos ya que tiene una alta velocidad de reacción, energía limpia y una eficiencia del 80-90% comparado con las rutas convencionales, obteniéndose productos con alto rendimiento y pureza [76]. Se ha utilizado esta técnica para preparar nanomateriales de perovskitas reduciendo ambas la temperatura de calcinación ( $> 700\text{ }^\circ\text{C}$ ) y mayor tiempo ( $> 3\text{h}$ ) requerido para el pretratamiento o sinterizado [77],  $\text{GaAlO}_3$  y  $\text{LaCrO}_3$  fueron preparados por microondas obteniéndose perovskitas ferroeléctricas, superconductoras, con propiedades de alta temperatura iónica y ordenamientos magnéticos, observándose una difusión de la red más rápida y un tamaño de menor grano [78,79,80,81]. Los polvos de  $\text{CaTiO}_3$  preparados por esta técnica presentaron un ordenamiento de estructura rápida de los polvos.  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3+\varepsilon}$  ( $x+\varepsilon = 0.2$ ) [82],  $\text{LaFeO}_3$  [83],  $\text{SmFeO}_3$ ,  $\text{NdFeO}_3$ ,  $\text{GdFeO}_3$  [84],  $\text{KNbO}_3$  [85],  $\text{SrRuO}_3$  [86].

### 2.3.3 Síntesis por el método de microondas

Los microondas son radiaciones electromagnéticas en el intervalo de frecuencia entre 300 GHz a 300 MHz (los microondas domésticos utilizan una frecuencia de 2.45 GHz) y pueden ser absorbidas por los cerámicos a través de la polarización o el proceso de conducción. La polarización involucra desplazamiento de carga de corto alcance a través de la formación y rotación de los dipolos eléctricos.

La conducción requiere transporte de carga de largo alcance [87]. Para los materiales que son altamente susceptibles a los microondas, la cinética de la síntesis de microondas puede ser mucho más rápida que el proceso convencional [88].

El calentamiento producido por estos mecanismos puede producir altas temperaturas (alrededor de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) [79] capaz de descomponer algunos reactivos y promover las reacciones esperadas, la reacción es efectiva y rápida. Sin embargo, algunas veces se tiene que utilizar un catalizador como grafito, SiC, carbón negro, entre otros, para ayudar a los

precursores que se acoplen con los microondas y dispersen la radiación en todas las direcciones [89].

El proceso hidrotérmal es una técnica muy conveniente para la preparación de varios multicomponentes de óxido. Estos multi-óxidos de materiales cerámicos o aplicaciones catalíticas pueden producirse por síntesis hidrotérmal a temperaturas y presiones moderadas (mayor a 100 °C, 0.1 MPa) [90]

El calentamiento dieléctrico utiliza las propiedades inherentes de los líquidos, sólidos y sus mezclas para convertir la energía de microondas en calentamiento in situ que promueve la reacción.

Cuando los microondas penetran y se propagan a través del material dieléctrico, el campo eléctrico interno generado dentro del volumen inducen movimientos traslacionales de carga o enlaces libres (ejemplo iones o electrones) y rotan cargas complejas, como los dipolos. La resistencia de estos movimientos inducidos debido a las fuerzas de inercia, elásticas o de fricción, causa pérdidas y atenuación en el campo eléctrico. Como consecuencia de estas pérdidas, resulta en el calentamiento volumétrico. La potencia absorbida,  $P$ , del microondas para producir el calentamiento interno, es proporcional a la constante dieléctrica relativa  $\epsilon_T$  del material es expresada por:

$$P = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_T \tan \delta |E|^2 \quad (5)$$

Donde  $f$  es la frecuencia del microondas,  $\epsilon_0$  es la permitividad del espacio,  $\tan \delta$  es el factor de pérdida y  $E$  es el campo eléctrico. La potencia absorbida está directamente correlacionada a la permitividad del material de interacción  $\epsilon_T$ . Los nitratos metálicos tienen un  $\epsilon_T$  de 18-25 de absorción de microondas relativo efectivo. Adicionalmente, los óxidos de manganeso poseen alto factor de pérdida, consecuentemente son calentados más rápidamente. El proceso de formación de los óxidos de manganita de lantano, consiste en la sobresaturación de la solución que contiene mezcla de sales de los nitratos metálicos que fueron convertidos a precursores sólidos después de remover la solución por la irradiación de microondas. Los óxidos de manganeso son receptores de microondas eficientes y absorben fuertemente a la frecuencia de microondas de 2450 MHz. Esta absorción fuerte es

reflejada en un muy fuerte efecto de calentamiento para la formación de perovskitas base manganeso sin el uso de suceptores de microondas externos como el carbono [91].

Para mejorar la cinética de cristalización del proceso hidrotermal y obtener polvos con un alto grado de homogeneidad y tamaños de partícula uniforme a bajas temperaturas, el proceso hidrotermal por microondas ha recibido mucha atención debido a muchas ventajas sobre el calentamiento hidrotermal convencional. Por ejemplo, en el proceso de calentamiento por microondas, la radiación por microondas se acopla con el material y la energía electromagnética se convierte en energía térmica, la cual es absorbida por el material. Por lo tanto, el calor es generado desde el interior del material, en contraste con el autoclave del calentamiento convencional donde el calor se transfiere de afuera hacia adentro. El calentamiento interno permite una gran temperatura de calentamiento a la temperatura de cristalización, una cinética más rápida de cristalización de uno o 2 órdenes de magnitud comparado con el proceso hidrotérmico convencional [92]. Este efecto en particular resulta en un medio de reacción más uniforme, incrementa las velocidades y disminuye los tiempos de reacción propiciando la formación de nanopartículas [93].

Se ha probado que el método de microondas es apropiado para la síntesis de perovskitas ya que el grado de absorción de las microondas es mucho más alta por las constantes y la alta pérdida dieléctrica [94]. El calor producido en la síntesis (más de 1000 °C) es capaz de descomponer casi cualquier clase de reactivos incluyendo a los nitratos. En esta reacción, los precursores de los nitratos metálicos presentan altas constantes dieléctricas relativas (entre 18 y 25) que permiten absorber efectivamente la radiación de microondas resultando en un calentamiento interno y una descomposición [95].

La contribución de este trabajo es la síntesis de materiales de electrodo tipo perovskitas mediante la técnica de hidrotermal asistida por microondas.

### 3. ESTADO DEL ARTE

Para el desarrollo de este trabajo se han encontrado diversas investigaciones enfocadas a la síntesis, depósito y estudio de las perovskitas como posibles materiales de cátodo para las celdas de combustible de estado sólido.

De las perovskitas sintetizadas para su aplicación como materiales de cátodo en celdas de combustible se encuentran las perovskitas de  $\text{LnBaCoFeO}_{5+\delta}$  (Ln= Pr, Nd) sintetizadas por **Jin et al** [96], mediante el método de sol-gel. Estos autores caracterizaron el material utilizando las técnicas de XPS, DRX y MEB con el fin de estudiar el efecto de la sustitución de Fe por Co. Determinaron la conductividad térmica por el método de van der Pauw e investigaron la actividad electroquímica de los cátodos por EIS. La perovskita que mostró mejores resultados fue la de Pr ya que tanto su coeficiente de expansión térmica como su conductividad térmica fue mejor comparada con la perovskita de Nd ( $21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  y de  $19.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para el caso del Pr y Nd, respectivamente) a temperaturas entre 30 a 1000 °C. Las perovskitas mostraron mejor conductividad eléctrica a 350 °C:  $321 \text{ Scm}^{-1}$  (Pr) y  $172 \text{ Scm}^{-1}$  (Nd). En las pruebas de eficiencia de las celdas de combustible las perovskitas se depositaron en ánodos de Ni/SDC y alcanzaron valores de densidad de poder máxima de 749 (Pr) y 669 (Nd)  $\text{mW/cm}^2$  a 800 °C considerándose materiales eficientes para su aplicación en celdas de combustible.

La perovskita de  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  es otro tipo de perovskita base tierras raras sintetizadas por el método de sol-gel. **Guo et al** [97], estudiaron las propiedades térmicas y electroquímicas de estas perovskitas a diferentes fracciones molares ( $x= 0.1, 0.2, 0.3$ ). Los autores buscaron determinar los efectos del contenido de Mn por lo que realizaron caracterización estructural y morfológica (DRX, MEB), la estabilidad térmica (TGA) y coeficiente de expansión térmica (TEC). Las propiedades electroquímicas de las celdas de combustible como su conductividad electrónica fue medida 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. La sustitución del Co por Mn disminuye la expansión térmica. El promedio de TEC disminuye al aumentar la fracción molar a temperaturas desde 35 hasta 800 °C. Todas las muestras alcanzan la conductividad eléctrica requerida

(378, 281.8 y 235.4  $\text{Scm}^{-1}$ , respectivamente) en la celda a temperaturas de 600 hasta 800 °C. La perovskita sintetizada con una fracción molar de 0.2 es la que mostró mejores resultados electroquímicos (EIS) y presenta una mayor densidad de poder de 304.2  $\text{mW/cm}^2$  a 800 °C. Es claro que este tipo de materiales presentan diversas propiedades que potencialmente pueden utilizarse en los cátodos de las celdas de combustible de estado sólido.

Adicionalmente, se han reportado trabajos donde incorporan de manera parcial o total la irradiación por microondas en el método de síntesis tradicional de las perovskitas para diversas aplicaciones, tal es el caso de **Ding J. et al** [98], quienes sintetizaron perovskitas tipo  $\text{ReFeO}_3$  utilizando nitratos de tierras raras de La, Sm, Eu, Gd y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , carbón activado e inhibidores en la síntesis para mejorar la absorción del microondas obteniendo perovskitas en tamaño nanométrico y potenciar sus propiedades fotocatalíticas.

Por este método de síntesis obtuvieron las estructuras de perovskitas con fases puras con un incremento en las propiedades fotocatalíticas en la región de la luz visible, demostrando que este método de síntesis modificado es efectivo para obtener las estructuras de perovskitas.

Se ha incorporado el calentamiento por microondas en el proceso de combustión sol-gel utilizando glicina como agente acomplejante. Este tipo de síntesis fue utilizado por **Muhammed Ali et al** [99], quienes obtuvieron perovskitas de  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) a partir de nitratos y para determinar sus propiedades eléctricas como materiales de cátodo en SOFC a temperaturas intermedias (IT-SOFC) y sinterizaron las muestras a 800 y 1000 °C durante 5 h. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante las técnicas de DRX, TGA, BET, FESEM, EDS y EIS a intervalos de temperatura desde 400-800 °C. Se obtuvieron perovskitas con estructura cúbica sin fases secundarias después de sinterizarlas a 1000 °C durante 5 h. Las perovskitas LSCF presentaron baja resistencia en las temperaturas de operación correlacionada con una alta dispersión de las nanoestructuras comparado con las perovskitas LSCF preparadas por el método de tratamiento térmico convencional. Los valores de resistencia a la transferencia de carga se obtuvieron entre 0.059  $\Omega\text{cm}^2$  y 4.968  $\Omega\text{cm}^2$  a 800 °C en dependencia de la temperatura de tratamiento térmico.

Asimismo, mezclas tipo perovskita de  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  con diferente composición  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC) en una relación 1:1 se reportaron por **Loureiro et al** [100]. Las mezclas de perovskitas fueron sintetizadas por microondas y caracterizadas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) en el intervalo de temperatura de 650-750 °C utilizando una amplitud de 0.05 V y potenciales de 0-0.8 V. La evaluación electroquímica indicó que la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) se reduce por la mezcla de los materiales a través del método de síntesis el cual mejora de manera importante en comparación con otros métodos de síntesis.

Por su parte, **Li et al** [101], estudiaron las propiedades morfológicas y estructurales de perovskitas de  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$  por DRX, MEB, BET y análisis termogravimétrico diferencial (TG- DTA). 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 global de la reacción.

Por otro lado, se han obtenido perovskitas de  $\text{LaMO}_3$  (M= Ni, Mn, Cr, Co, Fe) por el método de microondas a partir de hidratos y nitratos de los materiales. **Ali et al** [102], sintetizaron estas perovskitas por la síntesis de microondas asistido por el método citrato en un medio de  $\text{NH}_4$  seguido de un sinterizado a 900 °C evaluando la actividad electrocatalítica de las perovskitas en la reacción de evolución de oxígeno. Mediante las técnicas de DRX, FESEM, HRTEM, pruebas de polarización lineal en corriente directa y EIE, se determinó que la estructura romboédrica  $\text{LaMnO}_3$  presenta una baja actividad catalítica comparada con las perovskitas  $\text{LaNiO}_3$  y  $\text{LaFeO}_3$  sintetizadas en condiciones similares de síntesis. Sin embargo, en comparación con otros métodos de síntesis la actividad catalítica de las tres perovskitas es mayor que la observada para algunos metales de transición y óxidos metálicos como  $\text{RuO}_2$ , lo cual está relacionado con el método de síntesis utilizado (microondas). **Yakovleva et al** [103] sintetizaron perovskitas de  $\text{LaFeO}_3$  y  $\text{LaCoO}_3$  por el método de microondas adicionando solución de ácido cítrico y grafito a partir de nitratos a diferentes potencias (300-1000 W) y tiempos de reacción (2-5 min), seguido de un sinterizado a 800 °C por 5 h. Los resultados muestran que la presencia ácido cítrico y grafito promueven la formación de fases cristalinas puras, lo cual a su vez incrementa la actividad con aplicaciones en fotocatalisis. Este mismo grupo sintetizó

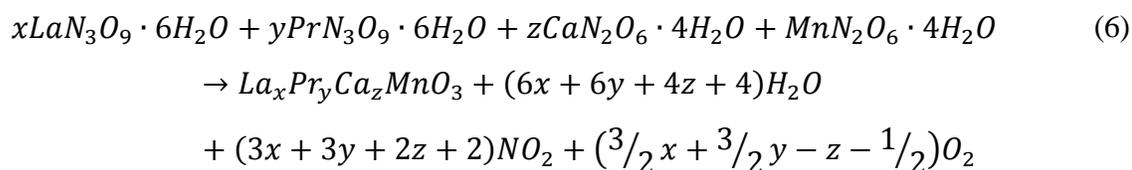
perovskitas  $\text{LaMnO}_3$  [104] utilizando una potencia de 1000 W y una frecuencia de 2.45 GHz en el microondas; y posteriormente sinterizando a temperaturas desde 600 hasta 900 °C por un periodo de 5 horas para mostrar el efecto de la síntesis de microondas en el estudio de sus propiedades catalíticas. Los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización como DRX, HRTEM y análisis térmico mostraron que se obtuvo mejor rendimiento y pureza sin utilizar un agente complejante comparada con las perovskitas de Co y Fe.

Como se puede apreciar en esta revisión bibliográfica, existe una necesidad de optimizar los métodos de síntesis para la generación de nuevos materiales que ayuden a potenciar la actividad electrocatalítica en las celdas SOFC's evitando el agrietamiento por las diferencias en temperaturas de operación (incompatibilidad térmica) en los componentes cátodo-electrólito-ánodo. Por lo tanto, en este trabajo se realizó un estudio de la cinética de reacción y mecanismos de transferencia electrónica de materiales de electro tipo perovskitas,  $\text{La}_{(1-x-y)}\text{Pr}_x\text{Ca}_y\text{MnO}_3$  ( $x= 0.3-0.7$  molar), las cuales fueron sintetizadas mediante el método hidrotermal asistido por microondas. Estos materiales fueron evaluados como cátodos utilizando como electrólito la YSZ (depositada en forma de película).

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1 Síntesis de las perovskitas

Se prepararon muestras de tres perovskitas de  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LPCM;  $x = 0.35, 0.52, 0.63$ ). Para prepararlas se utilizaron polvos de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Se pesaron estequiométricamente las cantidades de los nitratos de los elementos de La, Pr, Ca y  $\text{MnO}_3$  de acuerdo a la reacción (6) para obtener 2 g de perovskita.



Se colocaron las mezclas de las sales en un crisol de alúmina para posteriormente agregarse 1 mL de la solución de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 70% y agua desionizada en una relación 1:1 (ácido: agua desionizada). Se utilizó un tubo de cuarzo como coraza y posteriormente el sistema se sometió a irradiación por microondas en un horno LG LMS1190ST modificado (Figura 9) con una potencia de 900 W y una frecuencia de radiación de 2.45 GHz variando el tiempo de síntesis de cada perovskita a 3 diferentes tiempos (3, 4 y 5 minutos) (Tabla 5). Al término de la irradiación las perovskitas sintetizadas se molieron en un mortero de ágata. No se realizó la experimentación a mayor tiempo ya que la síntesis fue altamente pirolítica, quebrándose el crisol de alúmina.



Figura 9. Horno de microondas modificado LG LMS1190ST.

**Tabla 5. Diseño experimental de la muestra para la síntesis de la perovskita**

<b>Muestra</b>	<b>Perovskita</b>	<b>Tiempo de reacción (min)</b>
1		3
2	$\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	4
3		5
4		3
5	$\text{La}_{0.18}\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	4
6		5
7		3
8	$\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	4
9		5

#### **4.2 Prensado de los polvos de las perovskitas en pastillas.**

Los polvos de las perovskitas sintetizadas fueron compactados mediante prensado a  $10 \text{ ton/m}^2$  durante 15 minutos para la obtención de la pastilla, midiendo su densidad y porosidad (1.5 mm de diámetro) para después realizar un sinterizado a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h a una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$  (Figura 10a). En pruebas posteriores se prensaron los polvos de las pastillas de perovskitas a  $5 \text{ ton/m}^2$  durante 6 min para sinterizarlos a  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 horas a una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$  (Figura 10b).

a)



b)



**Figura 10. Imágenes de los equipos de prensado utilizados para la compactación de las pastillas.**

### 4.3 Caracterización estructural

#### 4.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Las perovskitas sintetizadas se caracterizaron por medio de DRX en configuración de polvos, con el fin de determinar las fases cristalinas obtenidas durante la síntesis. La medición se realizó utilizando un equipo RIGAKU MiniFlex 600 con 40 kV y 15 mA de potencia (Figura 11) con una radiación  $K\alpha$  de Cu ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ), un tiempo de paso de  $0.01^\circ$  y tiempo de conteo de 738.4 s/paso. Las muestras fueron analizadas en un intervalo  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ . Se calculó el tamaño de cristalita utilizando la Ecuación de Scherrer [105].



Figura 11. Equipo de DRX RIGAKU MiniFlex 600

Se realizó el análisis cuantitativo de las perovskitas sintetizadas mediante el refinamiento Rietveld utilizando el paquete de software X'Pert High Score Plus V3.0e de PANalytical con un background polinomial de ocho coeficientes y el término  $1/X$ . Los patrones de difracción de la perovskita y de los óxidos fueron tomados de la base de datos del programa. Los parámetros específicos de las fases de refinamiento fueron: factores de escala de la celda unitaria, coordenadas atómicas  $x$ ,  $z$  para el sitio A (Ca, Pr y La) de la manganita  $AMnO_3$  y las variables de perfil de las perovskitas y los óxidos que, para el caso de los óxidos, no se modificaron las coordenadas atómicas. En el refinamiento del HighScore Plus se utilizó la función pseudo-Voight para el refinamiento de las señales cristalográficas.

### 4.3.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos (XPS)

La composición elemental de la superficie de los polvos fue analizada mediante espectroscopía de electrones fotoemitidos de rayos X (XPS) en un analizador POHIBOS 100 con un detector ID-DLD y una radiación monocromatizada  $K\alpha$  de Al (1486.6 eV) fuente estándar marca RIBER (Figura 12). La presión del instrumento fue de  $10^{-8}$  Torr. El escaneo se hizo en baja resolución desde 1400 a 0 eV con un paso de 1 eV. Se realizó la calibración y el ajuste de las señales obtenidas de acuerdo a la energía de enlace del Carbono 1s ( $C1s= 284.5$  eV), utilizando un perfil Gaussiano- Lorentziano. Adicionalmente, los espectros de XPS de alta resolución fueron obtenidos con un paso de 0.2 eV y 50 eV de energía de paso (modo de energía a paso constante). El software que se utilizó para obtener los valores fue SPECS®.

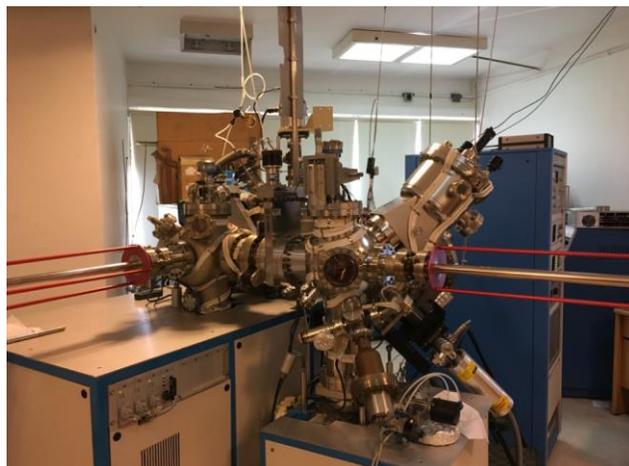
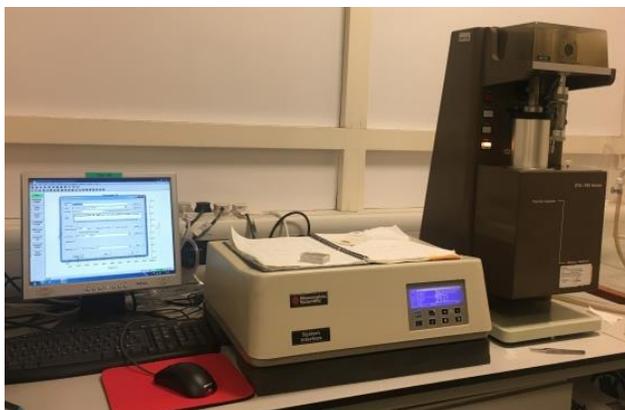


Figura 12. Equipo XPS POHIBOS 100.

### 4.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

El comportamiento de la descomposición de las perovskitas sintetizadas fue determinada mediante análisis termogravimétrico (TGA). El equipo utilizado fue un Thermal analyzer STA-780 Series Stanton Redcroft, se pesaron las muestras con un peso promedio de 26 mg utilizando minicrisoles de platino. Las muestras se calentaron a una velocidad de  $5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  (Figura 13) hasta llegar a la temperatura de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 13. Equipo de análisis termogravimétrico (TGA) Thermal analyzer STA-780 Stanton Redcroft.**

#### **4.5 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)**

Se realizó el análisis de Dispersión Dinámica de Luz (DLS) para determinar el tamaño de grano promedio y su distribución para las perovskitas sintetizadas a 4 y 5 min en un medio de agua siendo el equipo utilizado el Particle Analyzer Litesizer 500 de Anton Parr (Figura 14).



**Figura 14. Equipo de dispersión de luz dinámica (DLS) Litesizer 500**

#### **4.6 Determinación de área específica. Análisis BET**

El área específica de los polvos y las pastillas de las perovskitas sintetizadas fue determinada mediante el análisis BET (Brunnaer- Emmet- Teller) utilizando un equipo Micrometrics Instrument Corporation, Tristar II 3020 utilizando temperaturas desde 30 a 300 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °Cmin<sup>-1</sup> y un tiempo de adquisición de 120 min (Figura 15).



**Figura 15. Equipo Micrometrics Tristar II 3020 utilizado para el análisis BET.**

El área de superficie específica (ASE) de un polvo es determinado por la adsorción física de un gas en la superficie de un sólido y calculando la cantidad de gas adsorbido correspondiente a la capa monomolecular en la superficie. La adsorción física es resultado de la fuerza de los enlaces débiles (fuerzas de van der Waals) entre las moléculas del gas adsorbido y de la superficie que adsorbe (la muestra). La cantidad de gas adsorbida puede medirse por un proceso de flujo o volumen continuo [106]

El método BET (Brunauer- Emmet- Teller) está basado en la adsorción de un gas en la superficie y la cantidad de gas que se adsorbe a una presión dada lo que permite determinar el área de superficie. Se puede determinar tanto el área de superficie como también la distribución de tamaño de poro de un sólido mesoporoso utilizando el método BJH (Barrett-Joyner- Halenda).

La Ecuación de isoterma de adsorción del método BET es:

$$\frac{1}{\left[ V_a \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right) \right]} = \left( \frac{C - 1}{V_m C} \right) \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m C} \quad (7)$$

Donde:

P= Presión parcial de vapor del gas adsorbido en equilibrio con la superficie.

P<sub>0</sub>= Presión saturada del gas adsorbido

V<sub>a</sub>= Volumen del gas adsorbido a presión y temperaturas estándar (STP)

$V_m$ = Volumen del gas adsorbido a STP para producir una monocapa en la superficie de la muestra

C= constante relacionada con la entalpía de adsorción del gas adsorbido en la muestra

De acuerdo a la Ecuación 11, se grafica  $\frac{1}{[V_a(\frac{P}{P_0}-1)]}$  contra  $(\frac{P}{P_0})$  en donde la pendiente es  $(\frac{C-1}{V_m C})$  y de esta Ecuación se calcula  $V_m$  para poder determinar posteriormente el área de superficie específica (S) en  $m^2 g^{-1}$  calculada por la Ecuación 8:

$$S = \frac{V_m N a}{(m)(22400)} \quad (8)$$

Donde:

N= constante de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

a= área de la sección transversal efectiva de una molécula de gas adsorbido en  $m^2$  (0.162  $nm^2$  para  $N_2$ )

m= peso de la muestra (g)

## 4.7 Caracterización morfológica

### 4.7.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La caracterización de la morfología de las perovskitas tanto en polvo como de la sección transversal de las pastillas sinterizadas LPCM/YSZ fue realizada utilizando dos microscopios electrónicos de barrido como se muestra en la Figura 16. En la Figura 16a se muestra el microscopio Tabletop Microscope Hitachi TM3030 a 5kV/15kV/EDX que se utilizó para el análisis de polvos mientras que en la Figura 16b se muestra el equipo MEB Tescan Lyra 3 15 kV para obtener imágenes de la morfología de las pastillas LPCM/YSZ.

a)



b)



Figura 16. Equipos de microscopio electrónico de barrido

#### 4.8 Coeficiente de Expansión térmica.

Se determinó el coeficiente de expansión térmica de las pastillas de perovskitas y del electrolito YSZ utilizando un dilatómetro Netzsch DIL 402C en aire a partir de la temperatura ambiente hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °Cmin<sup>-1</sup> e intervalos de 1 hora a 600, 800 y 1000 °C (Figura 17)

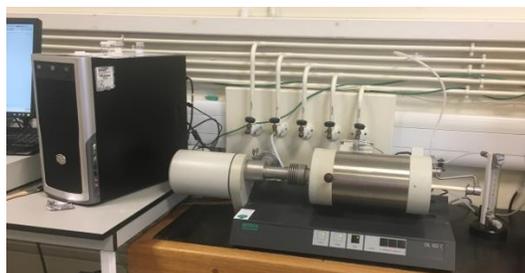


Figura 17. Dilatómetro Netzsch DIL 402C

El coeficiente de expansión térmica (TEC) se define como el incremento fraccional en distancia por unidad de incremento de temperatura. La unidad de medición es K<sup>-1</sup>. Los materiales cerámicos presentan valores entre 1x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> a 20 x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> [107]. El TEC es una propiedad dependiente de la temperatura y aumenta gradualmente con el incremento de ésta [108].

Si se considera una muestra con material inicial de distancia  $L_0$  a una temperatura  $T_0$  que se expande a  $L_1$  a  $T_1$  y después de  $L_2$  a  $T_2$ . Se obtendría la Ecuación 9 definida como el coeficiente medio o la media del coeficiente de expansión:

$$\alpha_m = \frac{(L_2 - L_1)/L_0}{T_2 - T_1} = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (9)$$

Donde:

$\alpha_m$  = pendiente entre dos puntos de la curva de la distancia contra la temperatura.

Representando la expansión sobre el intervalo de la temperatura en particular desde  $T_1$  a  $T_2$ . Además, el incremento en distancia es calculada al dividir el incremento en distancia por la distancia a  $T_0$  (20 °C).

Usualmente el límite menor del intervalo de temperatura específico es usado también como la temperatura de referencia, modificando la Ecuación 9 para obtener la Ecuación 10:

$$\alpha_{m*} = \frac{(L_2 - L_1)/L_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{L_1} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (10)$$

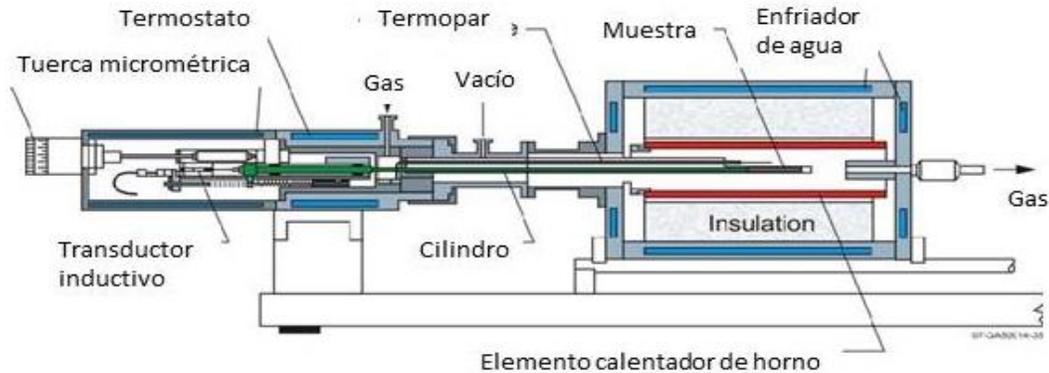
El verdadero coeficiente de la expansión térmica lineal (también referida como la expansividad térmica) está relacionado a la derivada  $dL/dT$  a una sola temperatura. Esto es la pendiente de la tangente a la curva de la distancia contra la temperatura. El verdadero coeficiente puede ser definido como sigue:

$$\alpha_t = \frac{dL/L}{dT} = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad (11)$$

Éste es el caso limitante de la Ecuación 11 si  $T_1$  y  $T_2$  fueran muy cercanos. Es una definición más fundamental que las descritas anteriormente, ya que sólo se necesita especificar una temperatura.

Para determinar el coeficiente de expansión térmica, dos cantidades físicas (desplazamiento y temperatura) deben ser medidas en una muestra que está bajo un ciclo térmico. Una de las técnicas usadas para determinar TEC es la de dilatometría.

En la técnica de dilatometría una muestra es calentada en un horno y los desplazamientos de la muestra son transmitidos a un sensor por medio del cilindro de presión (Figura 18). Los cilindros pueden ser de sílice vítrea, alúmina o grafito tipo isotrópico. Los sistemas de alúmina pueden extender su intervalo de temperatura hasta 1600 °C y los sistemas de grafito hasta 2500 °C [109, 110].



**Figura 18. Esquema de dilatómetro tomado de referencia [109]**

Las perovskitas en una celda SOFC están en contacto con diversos electrolitos como ScSZ, GDC o YSZ en forma de capas de estructura fluorita adyacente al ánodo o al cátodo. La falta de compatibilidad con el valor en expansión térmica o en TEC en estas estructuras puede conducir a estrés térmico [111], pudiéndose desarrollar grietas y deformaciones en las intercapas de los materiales y componentes adyacentes. En este sentido, se determinó el TEC experimental de las pastillas de las perovskitas sintetizadas a 4 y 5 minutos y del electrolito YSZ para determinar la compatibilidad de las perovskitas con el electrolito.

## **4.9 Caracterización eléctrica.**

### **4.9.1 Mediciones de conductividad directa (técnica de 4 puntas y método de Van der Pauw)**

Se utilizó la técnica de 4 puntas a las pastillas de LPCM sinterizadas a 1000 °C. Esta medición se realizó a temperatura ambiente (25 °C) utilizando un equipo Signatone variando la potencia de medición (Figura 19).



Figura 19. Equipo de medición de 4 puntas Signatone.

Esta técnica se utilizó para determinar la conductividad de las perovskitas a temperatura ambiente. En esta técnica las puntas tienen un arreglo lineal (Figura 20).

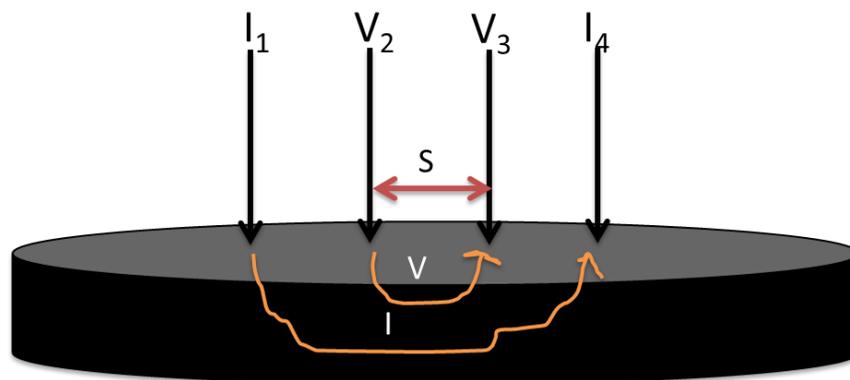


Figura 20. Modelo de medición de la técnica de 4 puntas

Donde  $I$  es corriente,  $V$  es potencial y  $S$  es la distancia entre las puntas de voltaje  $V_2$  y  $V_3$ . En este arreglo, una corriente eléctrica pasa a través de las puntas externas y se mide la diferencia de potencial entre las puntas internas. Cuando la muestra es mucho mayor a la diferencia de la distancia entre las puntas externas, la resistencia se mide como el valor de la pendiente entre  $\Delta V$  ( $V_2$  y  $V_3$ ) y  $\Delta I$  ( $I_1$  y  $I_4$ ) (Ecuación 12). Para esta prueba se realizaron diferentes mediciones para las 3 perovskitas en los diferentes tiempos de síntesis. Se realizaron entre 3 y 5 mediciones en donde se obtenía una gráfica como se muestra en la Figura 21:

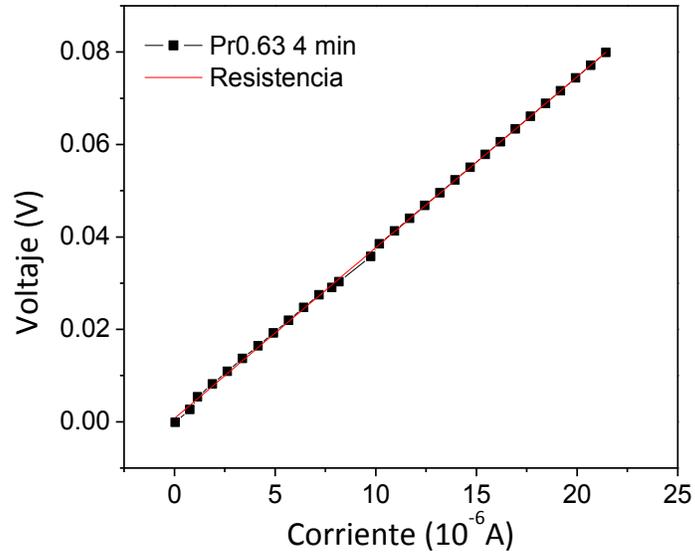


Figura 21. Gráfica de Voltaje (V) vs corriente (I)

$$m = R = \frac{\Delta V_{2-3}}{I} \quad (12)$$

El cálculo para obtener la resistividad ( $\rho$ ), para muestras en bulto con espesores mayores a  $2 \mu\text{m}$  se muestra en la Ecuación 13 [112]:

$$\rho = \frac{\Delta V}{I} \cdot \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_3} - \frac{1}{S_1 + S_2} - \frac{1}{S_2 + S_3}\right)} \quad (13)$$

Dado que la distancia  $S$  es equidistantes,  $S_1=S_2=S_3=0.1016 \text{ cm}$ , la Ecuación 19 se sustituye en la Ecuación 13 obteniéndose la Ecuación 14:

$$\rho = \frac{\Delta V}{I} \frac{2\pi}{\frac{1}{S}} = \frac{\Delta V}{I} 2\pi S = R (2\pi S) \quad (14)$$

Ya que el inverso de la resistividad ( $\rho$ ) es la conductividad ( $\sigma$ ), entonces la conductividad eléctrica se calcula utilizando la Ecuación 15 [113]:

$$\sigma = \frac{I}{2\pi S \Delta V} \quad (15)$$

La segunda caracterización fue mediante la técnica de van der Pauw, para ello a las pastillas de las perovskitas se le adhirieron 4 rejillas de oro a los extremos de cada pastilla que fueron pegadas con tinta de oro, posteriormente fueron sinterizadas a 950 °C durante 2 horas a una temperatura de calentamiento de 5 °Cmin<sup>-1</sup>. Para la prueba de conductividad 4 cables de platino fueron adheridos a las rejillas de oro para que funcionen como los electrodos (Figura 22a). La corriente y el voltaje fueron detectados utilizando un equipo Keithley 2002 8.5D en medio aire a temperaturas de 500-800 °C y las mediciones de temperatura, corriente, potencial y resistencia fueron medidas mediante el software LabView (Figura 22b) [114].

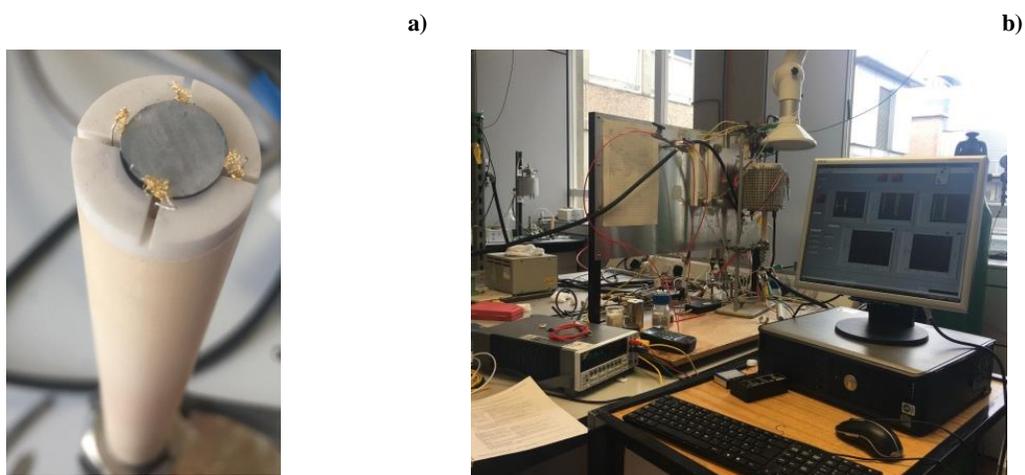


Figura 22. Arreglo de las pastilla con rejilla de oro a) y equipo de medición para la técnica de van der Pauw (b)

#### 4.9.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica a alta temperatura (EIS)

Las pruebas electroquímicas de rendimiento por EIS de las pastillas de perovskitas con una pequeña capa de YSZ se realizaron en un equipo Solartron SI 1260 Impedance/Gain Phase analyzer (Figura 23) conectado a una mufla de altas temperaturas desde 500-1000 °C en atmósfera de aire con rampa de calentamiento de 5 °C/min. Se tomaron mediciones a 600, 700 y 800 °C en las que antes de realizar la experimentación se dejó que la muestra se estabilizara durante 1h. El intervalo de la medición de frecuencia fue desde 10<sup>6</sup> hasta 10<sup>0</sup> Hz con 10 puntos de década de frecuencia variando el potencial desde 0.5 hasta 1.2 V y la

amplitud de 0.06 y 0.08 V como se muestra en el diseño de experimentos de la Tabla 6. Los datos fueron obtenidos por medio del software SMaRT V3.2.1.



Figura 23. Equipo Solartron de medición de frecuencias

Tabla 6. Diseño de experimentos de medición de EIS para cada perovskita medida

Temperatura (°C)	Potencial (V)	Amplitud (V)	Temperatura (°C)	Potencial (V)	Amplitud (V)	Temperatura (°C)	Potencial (V)	Amplitud (V)		
<b>600</b>	0.5	0.06	<b>700</b>	0.5	0.06	<b>800</b>	0.5	0.06		
		0.08			0.08			0.08		
	0.6	0.06		0.6	0.06		0.6	0.06	0.6	0.06
		0.08			0.08			0.08		
	0.7	0.06		0.7	0.06		0.7	0.06	0.7	0.06
		0.08			0.08			0.08		
	0.8	0.06		0.8	0.06		0.8	0.06	0.8	0.06
		0.08			0.08			0.08		
	0.9	0.06		0.9	0.06		0.9	0.06	0.9	0.06
		0.08			0.08			0.08		
	1	0.06		1	0.06		1	0.06	1	0.06
		0.08			0.08			0.08		
1.1	0.06	1.1	0.06	1.1	0.06	1.1	0.06			
	0.08		0.08		0.08					
1.2	0.06	1.2	0.06	1.2	0.06	1.2	0.06			
	0.08		0.08		0.08					

Las SOFCs, cuyos electrodos son hechos a base de materiales cerámicos como las perovskitas, son celdas que dependen del control de la estructura, composición y distribución de los materiales dopantes para obtener la máxima eficiencia y un funcionamiento óptimo. Con el fin de caracterizar estas celdas y sus propiedades, se requieren técnicas que puedan probar y distinguir entre las diferentes regiones del transporte iónico y electrónico de estas celdas. En esta técnica se realizan mediciones de corriente alterna en un intervalo de frecuencias, se miden las contribuciones de la activación y la resistencia óhmica de cada uno de los componentes de la celda (cátodo, electrolito, ánodo) en específico.

Las impedancias usualmente tienen componentes resistivos y reactivos (capacitivos/ inductivos). Esto se logra ya sea al aplicar un potencial alterno a través de la muestra y se miden los componentes dentro y fuera de fase del potencial a través de la muestra [115]. Dividiendo estos componentes por la magnitud de la corriente, origina elementos resistivos y reactivos de la impedancia. Las medidas se repiten en función de la frecuencia.

Diferentes regiones de la muestra cerámica son caracterizadas por una resistencia (R) y una capacitancia (C) colocadas usualmente en paralelo. La constante de tiempo,  $\tau$ , de cada elemento paralelo RC está dado por el producto de R y C (16):

$$\tau = RC \quad (16)$$

$$\omega_{m\acute{a}x}RC=1 \quad (17)$$

En el dominio de frecuencia, los elementos RC son separados debido a la relación mostrada en la Ecuación 17 que muestra que la pérdida de frecuencia máxima en el espectro de impedancia. De este espectro, es posible identificar diferentes elementos RC y asignarles regiones de la muestra y se pueden cuantificar los valores R y C de cada componente. El espectro de impedancia obtenido se grafica en el diagrama de Nyquist, donde el intercepto de la curva en el eje real x, da el valor cuantitativo de la resistencia óhmica y faradámica [50].

En la Figura 24 se muestra un esquema de una celda SOFC y los valores de cada componente de la gráfica de Nyquist en un circuito. Las zonas a alta frecuencia, muestran las pérdidas de activación del ánodo y las de bajas frecuencias, las pérdidas de activación del cátodo.

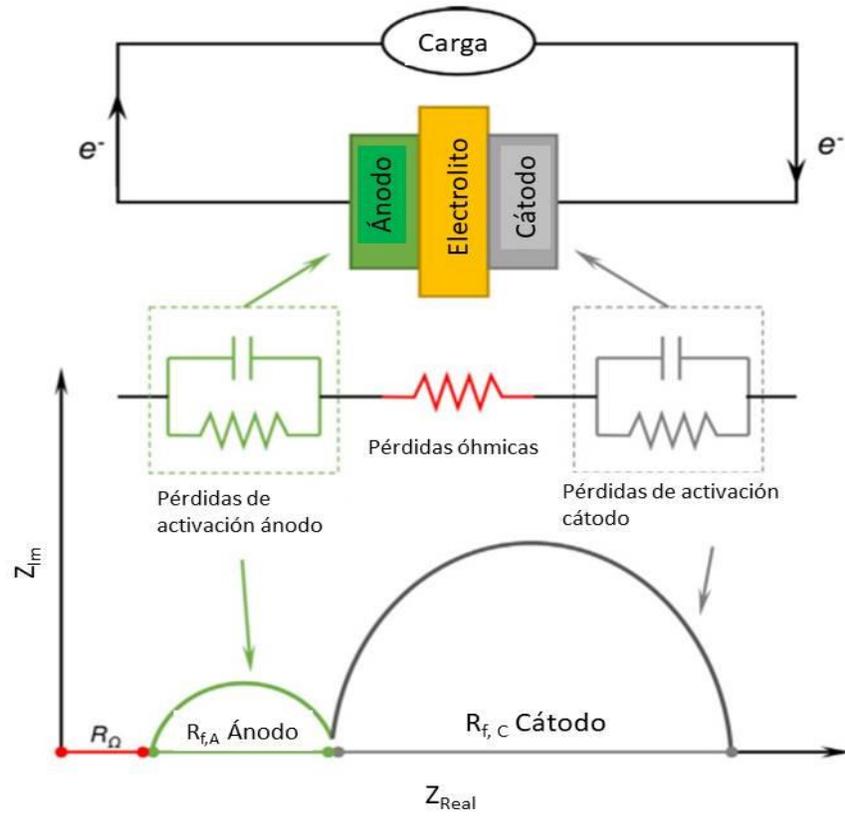


Figura 24. Diagrama de Nyquist de una celda SOFC. Tomado de referencia [50]

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Caracterización estructural de materiales de electrodo catódicos.

La caracterización estructural (DRX) en función de la composición de praseodimio (0.3-0.7) en el compuesto  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  a diferentes tiempos de reacción se discuten a continuación

En la Figura 25a-c se muestran los patrones de DRX de las perovskitas sintetizadas de  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  utilizando diferentes cantidades estequiométricas y tiempos de síntesis (3,4, ó 5 min). Se pueden observar las reflexiones características de la fase ortorrómbica de la perovskita en el grupo espacial Pnma (carta PDF #98-009-2948). En estos difractogramas no se observan señales de fases secundarias relacionadas con los óxidos de praseodimio ( $\text{PrO}_2$ ) y lantano fase cúbica y hexagonal ( $\text{La}_2\text{O}_3$  (c),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (h)) durante los diferentes tiempos de reacción, sugiriendo la formación de una fase pura, lo cual es esencial para la aplicación de este proyecto. Las perovskitas pueden cristalizar en una gran variedad de simetrías siendo las más comunes las estructuras cúbica, monoclinica, ortorrómbica y romboédrica mismas que se pueden obtener dependiendo de la temperatura y del contenido de oxígeno presente [116]. El hecho de que la fase observada pertenezca al sistema ortorrómbico es consecuencia de una distorsión causada por las diferencias en los radios iónicos de La, Pr y Ca que provoca que los enlaces Mn-O de los grupos octaédricos se inclinen en su eje pseudo-cúbico con el fin de obtener el nivel más bajo de energía del cristal [117].

Para confirmar la formación de fases puras en los materiales sintetizados se realizó un refinamiento por el método Rietveld, el cual se presenta a continuación.

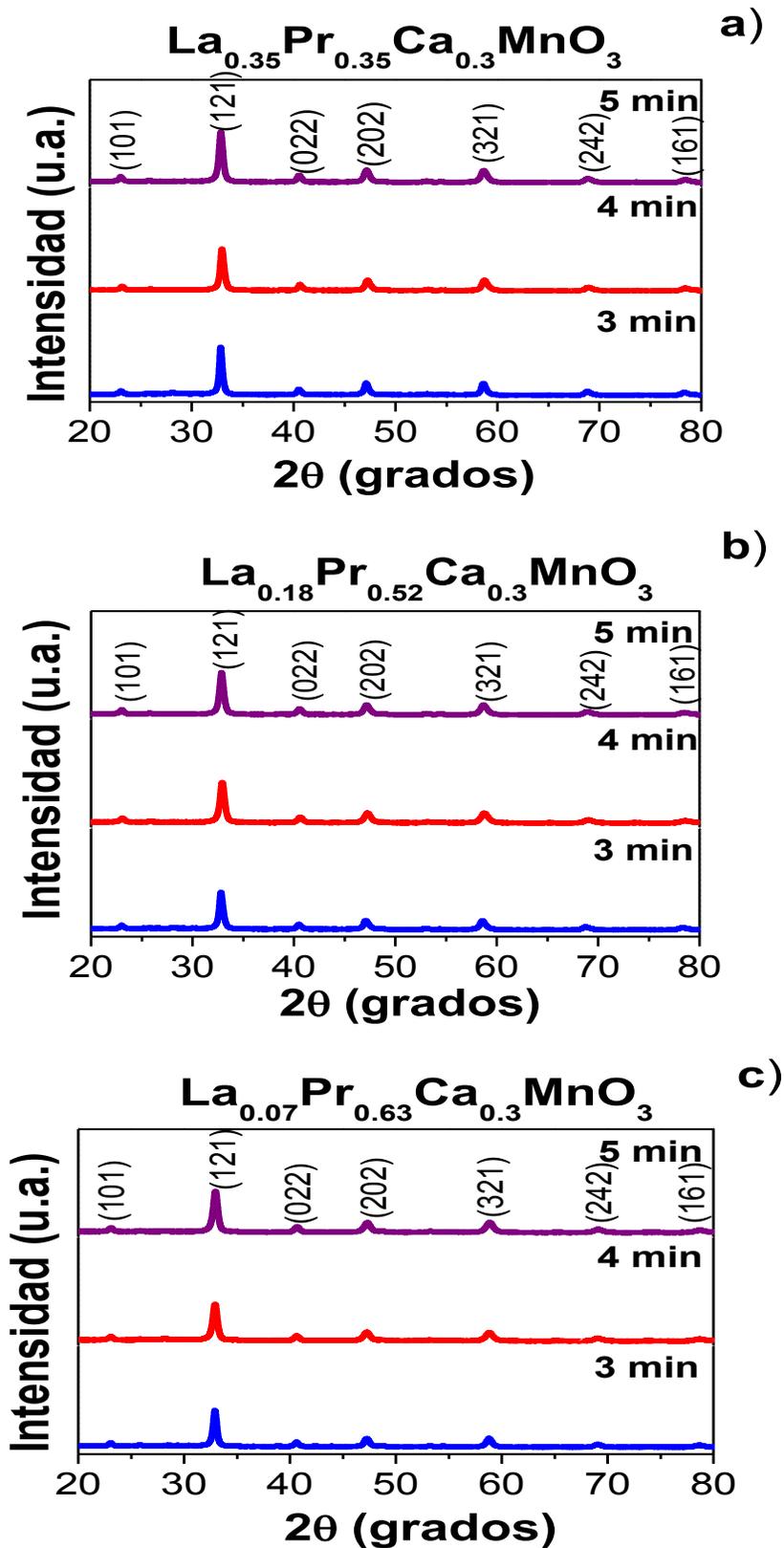


Figura 25. Patrones de difracción de rayos X de las perovskitas: La<sub>0.35</sub>Pr<sub>0.35</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (a), La<sub>0.18</sub>Pr<sub>0.52</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (b), La<sub>0.07</sub>Pr<sub>0.63</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (c), sintetizados a tiempos de 3, 4 y 5 minutos.

### 5.1.1 Análisis Rietveld

El refinamiento Rietveld es un método en donde varios parámetros se refinan para acoplar los datos cristalográficos de DRX y es uno de las mejores aproximaciones indirectas para caracterizar materiales nanocristalinos o extraer información sobre la celda unitaria y el porcentaje en peso de la fase de la muestra medida [118, 119, 120].

Se realizó el refinamiento Rietveld para cada difractograma de las perovskitas asumiendo la estructura ortorrómbica (Figura 26a-i). Estos difractogramas fueron procesados usando X'Pert High Score Plus V3.0e program. Los parámetros incluyen parámetro de celda unitaria, volumen de celda, grado de distorsión, que fue obtenida mediante la Ecuación de tolerancia de Goldschmith (18), donde  $r_A$  ( $r_{La}= 1.36\text{Å}$ ,  $r_{Pr}= 1.32\text{Å}$ ,  $r_{Ca}= 1.14\text{Å}$ ),  $r_B$  ( $r_{Mn}= 0.81\text{Å}$ ) y  $r_O$  ( $1.21\text{Å}$ ) son los radios iónicos de cada uno de los iones [121] y el tamaño promedio de cristalita fue calculada mediante la Ecuación de Scherrer (19) donde  $d_{nm}$  es el tamaño de cristalita en nm,  $\lambda$  es la longitud de onda del difractómetro de rayos X ( $1.54 \text{ Å}$ ),  $\beta$  es el ancho a media altura y  $\theta$  es el ángulo de difracción de Bragg.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (18)$$

$$d_{nm} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (19)$$

La calidad del refinamiento fue cuantificado por los correspondientes valores de mérito:  $R_p$  ( $R$  patrón),  $R_{exp}$  (*valor esperado*),  $R_{wp}$  ( $R$  Patrón ponderado) y  $\chi^2$  ( $\chi^2 \leq 15$ ). De acuerdo a los resultados del refinamiento, todas las perovskitas cristalizaron en un sistema ortorrómbico en el grupo espacial Pnma. Se encontraron diferencias en los parámetros de la celda unitaria, el factor de ocupación de sitio (SOF, *siglas en inglés de site occupancy factor*) y las coordenadas atómicas de la estructura cristalina ejes  $x$  y  $z$  para los elementos: calcio (Ca), praseodimio (Pr) y lantano (La). La curva en la parte baja de cada uno de los difractogramas es la diferencia entre el patrón experimental y la calculada.

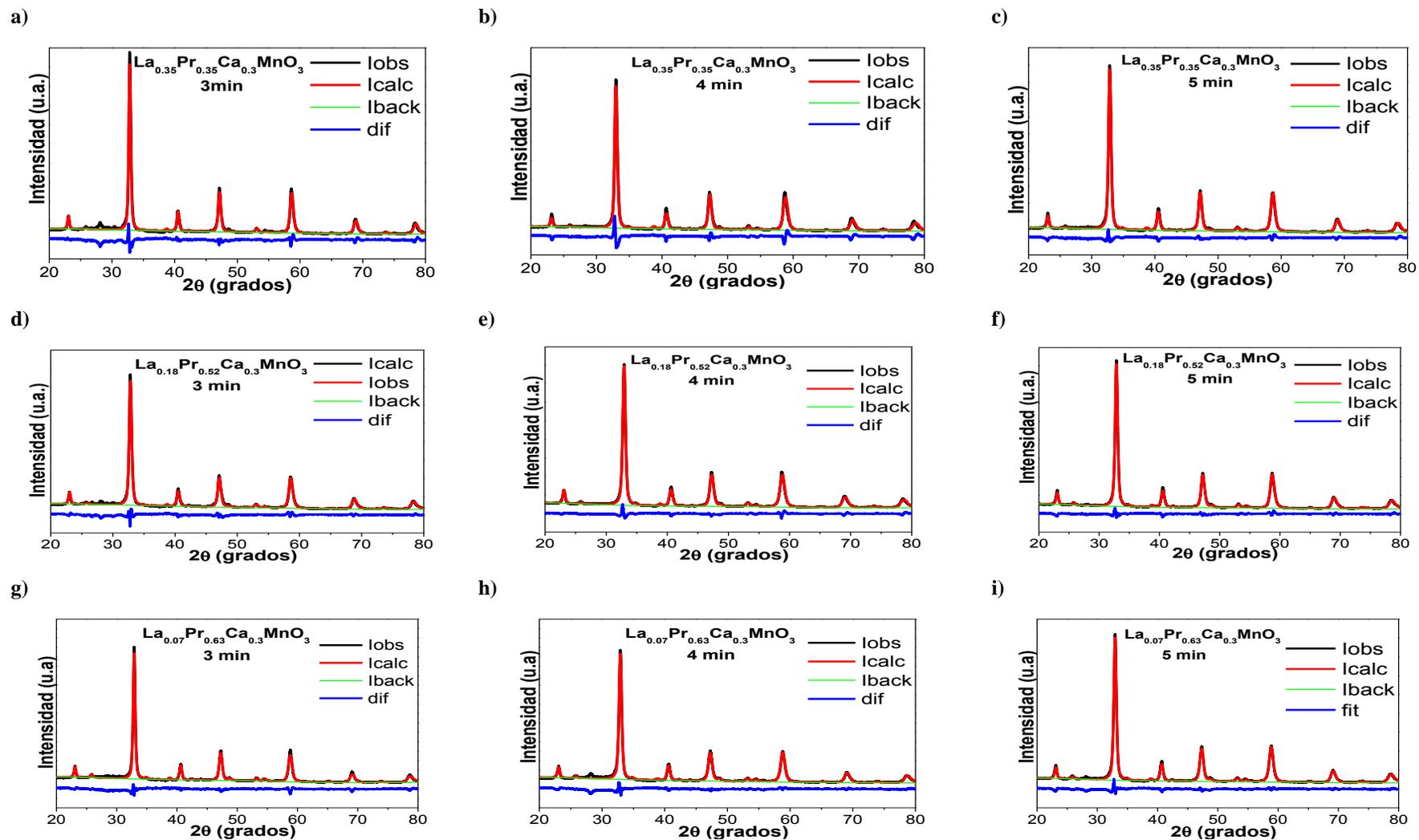


Figura 26. Refinamiento Rietveld de los difractogramas  $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (a,b,c),  $\text{La}_{0.18}\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (d, e, f),  $\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (g, h, i) sintetizadas por el método de microondas a tiempos de 3, 4 y 5 minutos

La Tabla 7 presenta los resultados obtenidos en el refinamiento Rietveld considerando un factor de tolerancia  $<1$ . Los valores obtenidos en el factor de tolerancia  $0.77 \leq t \leq 1.0$  combinados con el ajuste cuadrático  $1.36 \leq \chi^2 \leq 3.97$  confirman la obtención de la fase ortorrómbica en los materiales tipo perovskita sintetizados sin la formación de fases secundarias. En el refinamiento Rietveld los parámetros  $R_p$ ,  $R_{wp}$  y  $R_{exp}$  analizados para evaluar el grado de diferencia entre los valores calculados y observados fueron pequeños, con una  $\chi^2$  cercano a 1 indicando así que se alcanzó una simulación adecuada durante el refinamiento. El parámetro SOF muestra la estequiometría calculada durante el refinamiento en donde se observaron diferentes valores entre los elementos de La y Pr. En el caso de Ca este valor se mantuvo constante. Se observaron variaciones en las coordenadas atómicas para los elementos de las tierras raras como para el Ca comparado con los valores teóricos de la carta cristalográfica base (PDF #98-009-2948). Para las perovskitas sintetizada a 3 minutos se presentan diferencias en el volumen de celda mostrando que la perovskita con  $Pr_{0.52}$  tiene mayor volumen comparado con las otras dos perovskitas sintetizadas. Sin embargo, en las tres perovskitas sintetizadas a 4 y 5 minutos se observó una tendencia en el volumen de celda y el parámetro  $b$ , en donde, con el incremento de Pr tanto el parámetro de red ( $b$ ) como el volumen de celda disminuye. Para observar esta dependencia se realizó un gráfico presentado en la Figura 27.

Se ha reportado esta tendencia para perovskitas de  $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$  (GSMO) [122], en donde a partir del refinamiento Rietveld, se reportó que los parámetros de las celdas unitarias  $a$  y  $c$  incrementaban al incrementar la cantidad de Sr mientras que el parámetro  $b$  disminuía sugiriendo que estas muestras presentaban una estructura ortorrómbica distorsionada. Al aumentar la cantidad de Sr se incrementa la vacancia dopante de las muestras GSMO que incrementa la cantidad de iones  $Mn^{+3}$  y esta distorsión está correlacionada con el efecto de la distorsión Jan Teller que afecta el ion  $Mn^{+3}$  en el Mn octaédrico. En 1937, Jahn Teller propuso que las moléculas degeneradas no lineales no pueden ser estables y en la que cualquier molécula altamente simétrica pasará por una distorsión geométrica para reducir su simetría y disminuir su energía. Este tipo de efecto se presenta para el catión  $Mn^{+3}$  ( $d^{+4}$ ) [123].

**Tabla 7. Parámetros estructurales, valores de mérito Rp, Rexp, Rwp y  $\chi^2$  obtenidos por el refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de rayos X de las muestras  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$**

Sistema		Ortorrónica								
Grupo Espacial		Pnma/62								
$\alpha=\beta=\gamma$		90°								
Perovskitas		3 min		4 min		5 min				
x (Pr)		0.35	0.52	0.63	0.35	0.52	0.63	0.35	0.52	0.63
<b>Tamaño de cristalita (nm)</b>		14 ± 4	12 ± 3	12 ± 4	13 ± 3	10 ± 3	10 ± 3	11 ± 3	10 ± 3	10 ± 3
<b>Celda Unitaria</b>										
a (Å)		5.44	5.46	5.45	5.41	5.43	5.44	5.44	5.44	5.44
b (Å)		7.71	7.71	7.67	7.71	7.67	7.66	7.71	7.68	7.67
c (Å)		5.45	5.46	5.43	5.45	5.45	5.44	5.45	5.45	5.44
$c/\sqrt{2}$		3.85	3.86	3.84	3.85	3.85	3.846	3.85	3.85	3.846
<b>Factor tolerancia (t)</b>		0.782	0.781	0.780	0.771	0.778	0.778	0.775	0.774	0.774
<b>Volumen de celda (Å<sup>3</sup>)</b>		228.44	229.46	227.01	226.99	226.63	226.57	228.33	227.55	226.71
<b>Rp</b>		6.63	5.05	5.56	6.7	4.27	4.87	4.61	3.95	4.08
<b>Rwp</b>		8.76	6.56	7.89	8.88	5.65	6.66	6.06	5.25	5.44
<b>Rexp</b>		4.4	4.35	4.36	4.58	4.31	4.28	4.25	4.51	4.28
<b><math>\chi^2</math> (SOF)</b>		3.97	2.27	3.27	3.77	1.72	2.42	2.03	1.36	1.61
<b>Ca</b>		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
<b>Pr</b>		0.35	0.52	0.61	0.32	0.52	0.63	0.33	0.53	0.63
<b>La</b>		0.34	0.18	0.09	0.33	0.18	0.06	0.34	0.15	0.04
<b>Coordenadas Atómicas</b>										
<b>x (La, Pr, Ca)</b>		0.0144	0.0195	0.0290	0.0174	0.0019	0.0245	0.0168	0.0231	0.0229
<b>z (La, Pr, Ca)</b>		0.0013	0.0043	0.0013	0.0045	0.0015	0.0013	0.0054	0.0013	0.0016

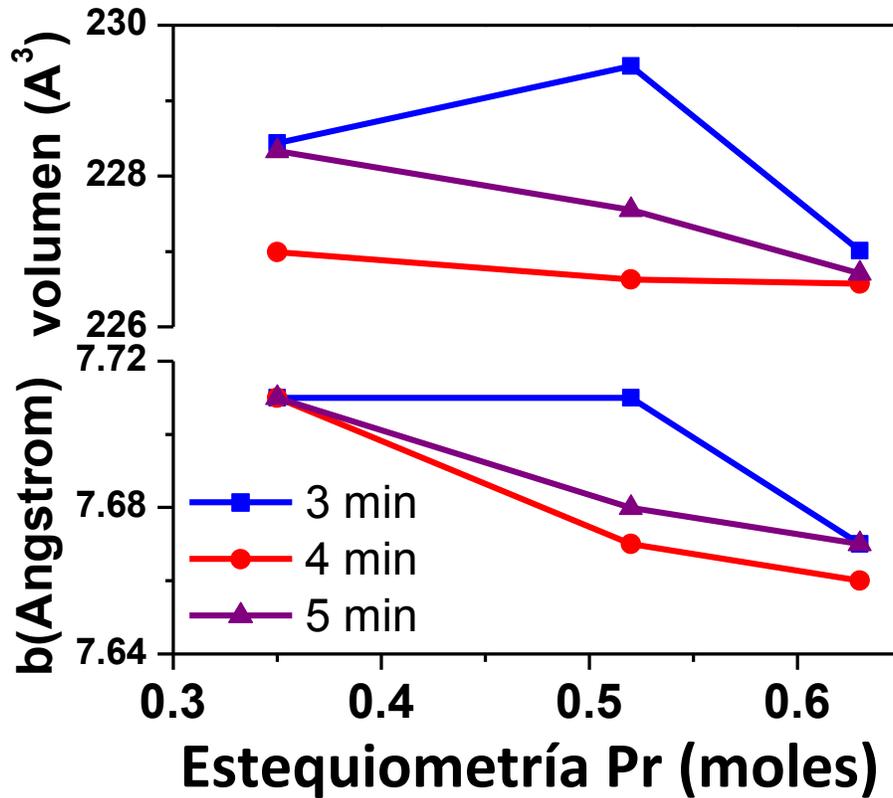
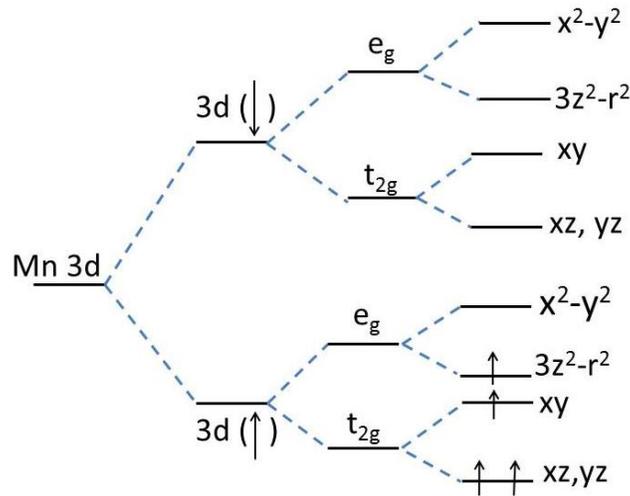


Figura 27. Relación volumen y parámetro de las perovskitas  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  sintetizadas a por el método de microondas a 3, 4 y 5 min

En las manganitas  $\text{ABMnO}_3$ , los electrones del oxígeno se hospedan en los orbitales 3d de  $\text{Mn}^{+3}$ . Debido a la estructura de la perovskita, el ion Mn se localiza en el centro de la unidad octaédrica  $\text{MnO}_6$ , y los orbitales 3d del Mn están fuertemente hibridizados con los orbitales 2p del O. En el octaedro  $\text{MnO}_6$ , se crea el campo cristalino debido al potencial anisotrópico de los iones vecinos, que, a cambio, rompe la degeneración de los estados 3d del Mn en los estados  $e_g$  y  $t_{2g}$ . Simultáneamente, la distorsión JT puede dividir el estado  $e_g$  en los estados  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{3z^2-r^2}$ . Esta distorsión es más fuerte a temperatura ambiente [124], como se aprecia en la Figura 28.

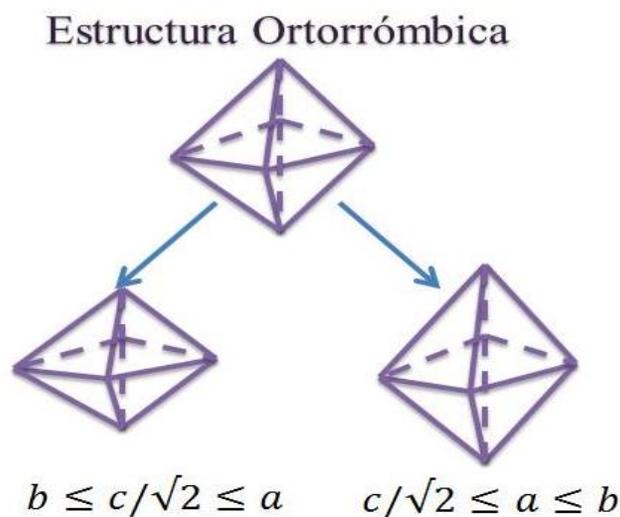


**Figura 28. Diagrama esquemático demostrando el proceso de levantamiento de la degeneración de la configuración del Mn 3d basado en referencia [125].**

Para una manganita de lantano ( $\text{LaMnO}_3$ ), los iones  $\text{Mn}^{+3}$  tienen 4 electrones 3d, tres de los cuales ocupan el estado de energía más baja  $t_{2g}$  con orbitales d del tipo  $xy$ ,  $yz$  y  $xz$  a diferencia del orbital  $e_g$  ( $x^2-y^2$ ,  $3z^2-r^2$ ) con un electrón. Los espines de los 4 electrones  $d$  están alineados, debido al acoplamiento de la regla de Hund para que los iones  $\text{Mn}^{+3}$  adopten la configuración  $t_{2g}^3 e_g^1$  [125]. Millis propuso un mecanismo basado en la interacción fuerte electrón- fonón, que es la interacción Jahn- Teller [126]. Esta interacción incrementa la doble degeneración de los orbitales de energía, mientras preserva la energía total del orbital. La interacción está acompañada por la distorsión de la estructura cristalina debido a la diferencia del radio de cationes que resulta en una inestabilidad de la red octaédrica, llevando a la alteración del ángulo y la distancia de enlace Mn-O-Mn afectando la probabilidad del salto del electrón y la interacción de doble intercambio. Este efecto se puede lograr ya sea por sustitución química (elementos dopantes y concentración  $x$ ) en el sitio A. (Ver teoría de campo cristalino e interacción JT interacción, Anexo 1)

El incremento de Sr en las perovskitas LSM, incrementa el ion  $\text{Mn}^{+4}$  y tanto el parámetro  $b$  como el volumen de celda disminuyen con el incremento de  $x$ . Este resultado sugiere que el valor más grande de  $\text{Mn}^{+4}$  crea una compensación de carga en el ión  $\text{Sr}^{+2}$ . Este mismo fenómeno sucede para la perovskita  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [127] que muestran una estructura ortorrómbica distorsionada. La cantidad de sustitución de Sr incrementa la vacancia de las

muestras de perovskitas que incrementan la cantidad de los iones  $Mn^{4+}$  y por lo tanto la distorsión disminuye. La disminución en la distorsión de la estructura de perovskita es consecuencia de dos mecanismos diferentes. En el primer mecanismo, el radio iónico del  $Sr^{2+}$  es mayor que los iones  $Eu^{3+}$ , lo que significa que el promedio del radio iónico de la estructura perovskita se incrementa con el incremento en el contenido de Sr. Por el otro lado, la continua distorsión Jahn Teller rompe los iones  $Mn^{3+}$ , generando distorsión alrededor de los iones  $Mn^{3+}$ . Entre más iones  $Mn^{4+}$  estén presentes, existe menos distorsión. Ellos muestran que la variación de los parámetros de red  $(a, b, c/\sqrt{2})$  como función del dopaje de Sr puede ser explicado al considerar dos tipos de estructuras ortorrómbicas. El primer tipo, que se caracteriza por la relación  $b \leq c/\sqrt{2} \leq a$  existe cuando la deformación de la red es relativamente pequeña. En esta fase la distorsión JT (cooperativa y estática) está correlacionada con  $e_g(x^2-y^2)$  del ordenamiento del orbital, que expande la celda unitaria en el plano a-b. El segundo tipo de estructura, con  $c/\sqrt{2} \leq a \leq b$ , sucede durante la conformación de red. En este caso, la deformación del orbital  $e_g$  puede ser ya sea por las deformaciones dinámicas y cooperativas de JT con  $e_g(3z^2-r^2)$  del ordenamiento del orbital, expandiendo la celda unitaria en la dirección c. El volumen de celda unitaria disminuye con el incremento en el valor de  $x$  que es posiblemente debido al incremento en iones  $Mn^{4+}$  creados vía compensación de carga con los iones  $Sr^{2+}$ . (Figura 29)



**Figura 29. Distorsión de Jahn- Teller de la estructura ortorrómbica.**

Para el caso de las perovskitas sintetizadas que fueron dopadas con Pr y Ca se presentó el segundo tipo de distorsión JT. Todas cumplen con el principio  $c/\sqrt{2} \leq a \leq b$  mostrando que la distorsión JT más fuerte se obtiene en la dirección  $c$ , lo cual ocasiona una reducción en el volumen de celda desde 229.46 a 226.57 Å<sup>3</sup>. Adicionalmente, en la síntesis de estas perovskitas a 3 min, no hay diferencias significativas en los parámetros de celda mientras que a 4 y 5 min se observó tanto una reducción en el parámetro de celda  $b$  como en el volumen de celda. Con el incremento en el contenido de Pr y Ca los parámetros de red  $a$  y  $c$  indican que el ion La<sup>+3</sup> fue sustituido casi en su totalidad por Pr<sup>+3</sup> en la celda unitaria de la perovskita. Este tipo de distorsión dinámica se demostró también para la perovskita La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35</sub>MnO<sub>3</sub> [128] con una estructura cristalina ortorrómbica Pnma, en donde muestra que el dopar la perovskita con Ca aumenta la interacción JT.

De los parámetros de celda unitaria, se construyeron las estructuras de las perovskitas usando el software CrystalMaker ® V9.2.9 f1 mismas que se muestran en la Figura 30.

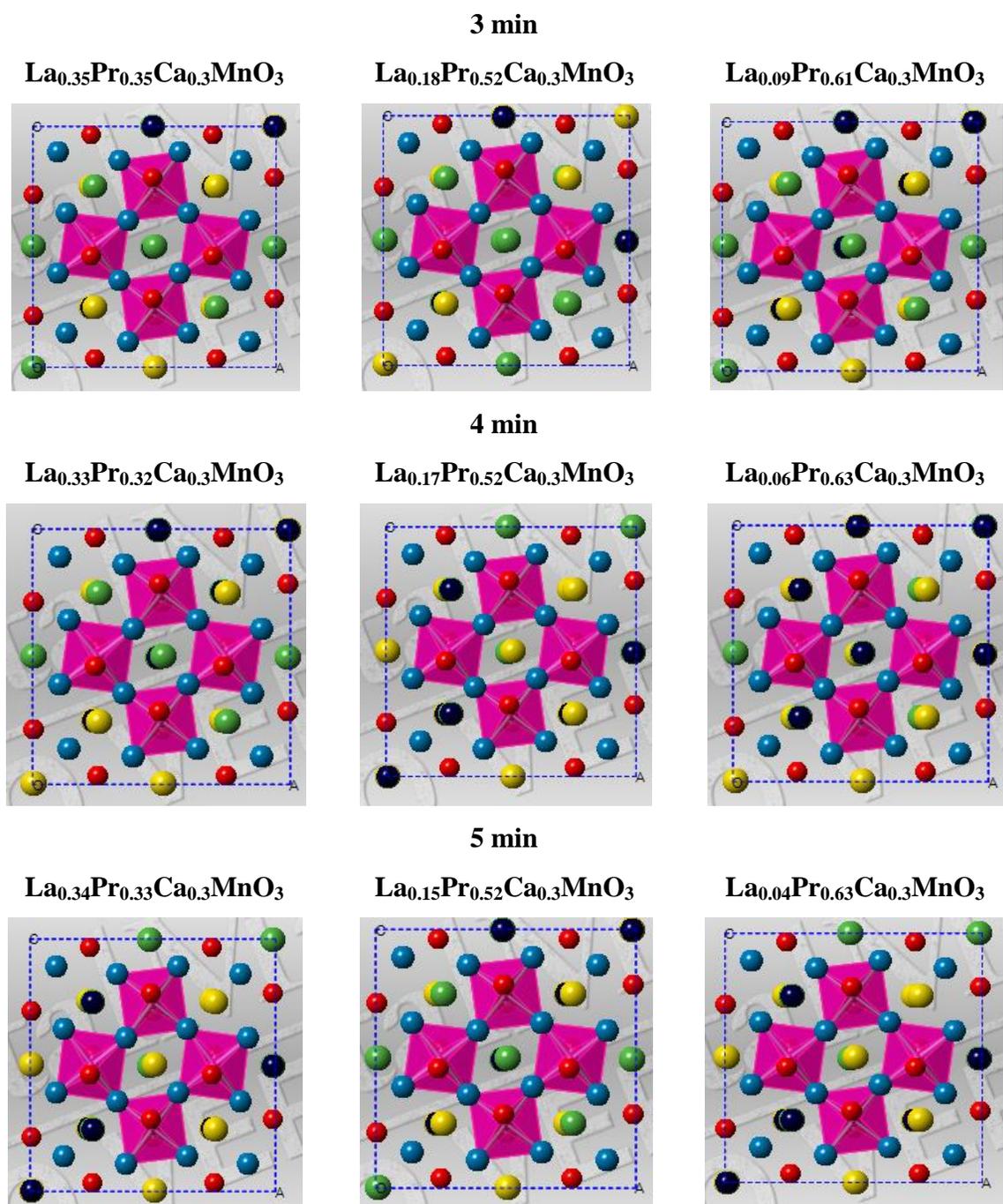


Figura 30. Imágenes de las estructuras de las perovskitas sintetizadas por el método de microondas

En esta figura se muestran las imágenes de las perovskitas sintetizadas de los arreglos obtenidos de la estructura cristalina. El código de colores para cada elemento es el siguiente: oxígeno (rojo y azul), lantano (amarillo), praseodimio (verde), calcio (azul oscuro) y manganeso (magenta). Las estructuras muestran la inclinación de la estructura

MnO<sub>6</sub> mostrando la distorsión de la estructura ortorrómbica, esto ocurre cuando se crea espacios dentro de la celda unitaria [129,130]. El enlace Mn-O<sub>1</sub>-Mn es el que muestra cambios en la distancia de los enlaces, mientras el enlace Mn-O<sub>2</sub>-Mn mantiene la distancia constante en los enlaces independientes de la estequiometría de la perovskita. Los ángulos de enlace varían en proporción a la distancia de estos dos elementos, el ángulo de enlace es mayor para el enlace Mn-O<sub>1</sub>-Mn que para Mn-O<sub>2</sub>-Mn. La relación entre enlaces y ángulos se muestra en la Tabla 8

**Tabla 8. Valores de distancia y ángulo de las perovskitas sintetizadas**

Perovskitas	Tiempo de síntesis	Mn-O <sub>1</sub> -Mn (Å)	Ángulo (°)	Mn-O <sub>2</sub> -Mn (Å)	Ángulo (°)
Pr0.35		1.967	157.49	1.968	156.76
		1.958		1.968	
Pr0.52	3 min	1.972	157.53	1.967	156.72
		1.962		1.967	
Pr0.63		1.966	157.54	1.959	156.72
		1.955		1.959	
Pr0.35		1.960	157.46	1.967	156.76
		1.953		1.967	
Pr0.52	4 min	1.964	157.54	1.957	156.55
		1.955		1.957	
Pr0.63		1.965	157.55	1.956	156.67
		1.955		1.956	
Pr0.35		1.967	157.50	1.967	156.75
		1.957		1.967	
Pr0.52	5 min	1.967	157.54	1.960	156.69
		1.957		1.960	
Pr0.63		1.955	157.55	1.956	156.67
		1.966		1.956	

## 5.2 Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos (XPS)

Se realizó el análisis XPS para determinar la composición química de las muestras sintetizadas considerando que los fotones que interactúan con la muestra tienen una energía de penetración del orden de 10 nm, es decir es una técnica superficial. La fuente utilizada para la interacción con la muestra fue de Al  $K_{\alpha}$  (1486.6 eV).

La composición química se determina por la energía de enlace, la cual es determinada por diferencia entre el estado inicial y final después de que el fotoelectrón haya dejado el átomo. Debido a que hay una variedad de posibles estados finales de los iones para cada tipo de átomo, hay una variedad correspondiente de energía cinética de los electrones emitidos que corresponde a las energías de enlace entre los elementos presentes en la muestra [131].

La Figura 31a-b muestra los espectros de baja resolución en función de la temperatura de reacción y composición de praseodimio en el intervalo 1200-0 eV. Adicionalmente, se muestran los espectros de baja resolución entre 400-0 eV y 300-0 eV. A partir de estos espectros se observaron las contribuciones características de los elementos La, Pr, Ca, Mn, O y C; además de que ambos espectros mostraron contribuciones similares. Los valores de la energía de enlace resultante (*BE, por sus siglas en inglés binding energy*) fueron corregidos utilizando la señal C1s a 285.5 eV.

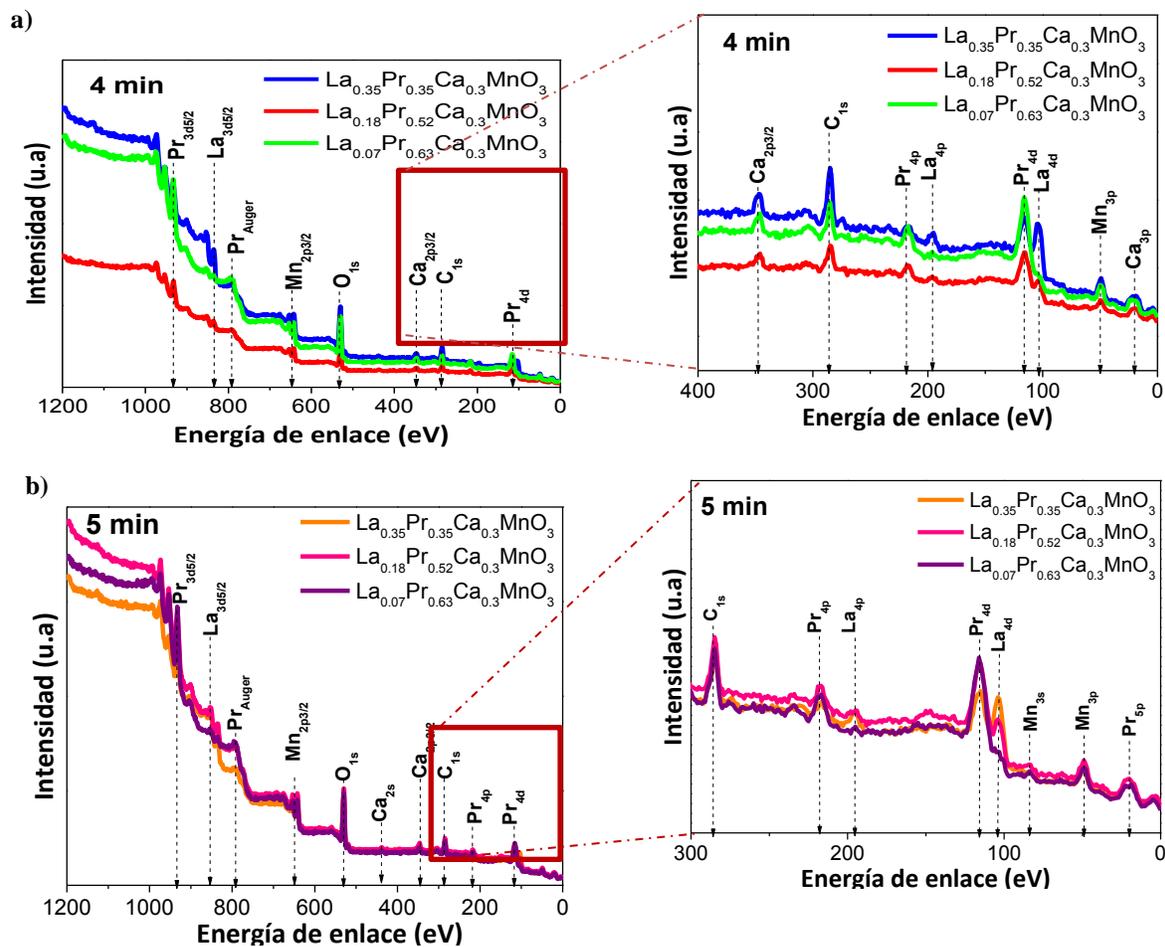


Figura 31. Análisis general de las perovskitas sintetizadas a 4 min (a) y 5 min (b)

Se obtuvieron los valores de las energías de enlace de las señales más intensas para cada elemento de la perovskita. Para los elementos de las tierras raras La y Pr se obtuvieron sus señales 3d, en el caso de los demás elementos se obtuvieron Ca 2p, Mn 2p y O 1s. La cuantificación de cada contribución para cada elemento fue obtenida por la deconvolución de las señales de XPS, mismas que serán discutidas a continuación

### 5.2.1 Manganeso

En el espectro de XPS de Mn 2p de las perovskitas sintetizadas se observaron dos señales correspondientes a Mn 2p<sub>1/2</sub> a ~653 eV y Mn 2p<sub>3/2</sub> en ~642 eV (Figura 32a-b). Comparando los espectros de las diferentes estequiometrías sintetizadas a 4 y 5 minutos se observó que a 4 minutos, con el incremento de Pr hay una reducción en la intensidad de la señal 2p<sub>3/2</sub> a ~642 eV, sin embargo, no se observa este comportamiento para las perovskitas sintetizadas a 5 min. La disminución y corrimiento de la intensidad está relacionado con la cantidad del Mn para cada perovskita mostrando una variación en la cantidad de Mn en las perovskitas sintetizadas a 4 min, la cual se redujo con el incremento de Pr. En las perovskitas sintetizadas a 5 min la disminución de la cantidad de Pr es mucho menor, determinando así que no hay una gran variación en la cantidad de Mn. Lo anterior, se puede deber a variaciones en el peso experimental de las muestras ya que los reactivos reaccionan con el ambiente y la humedad, variando la estequiometría de la perovskita.

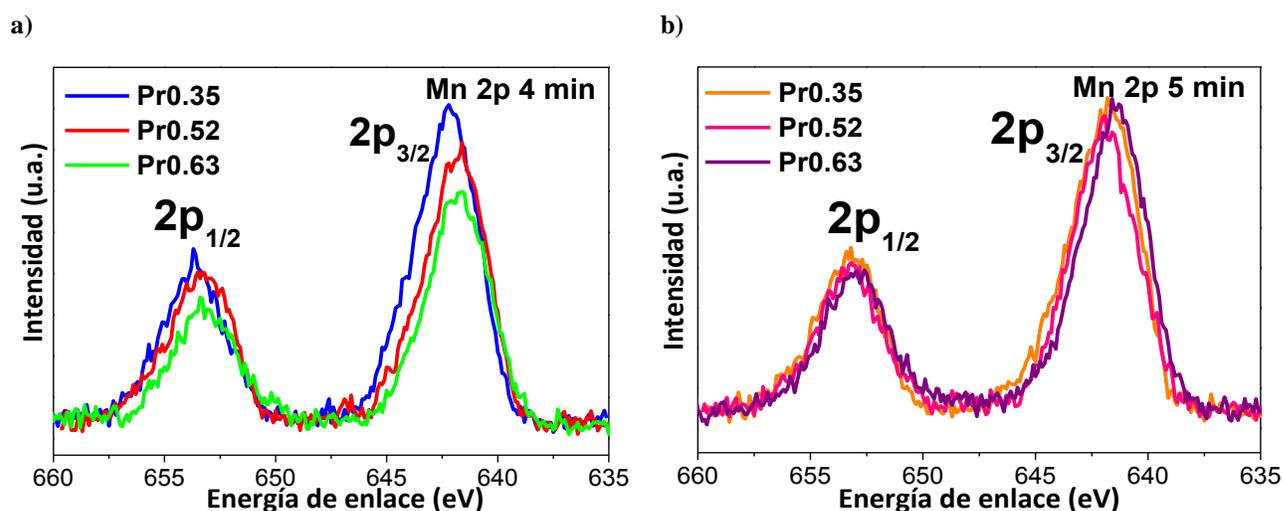


Figura 32. Espectros XPS de Mn 2p de las perovskitas sintetizadas a 4 min (a) y 5 minutos (b)

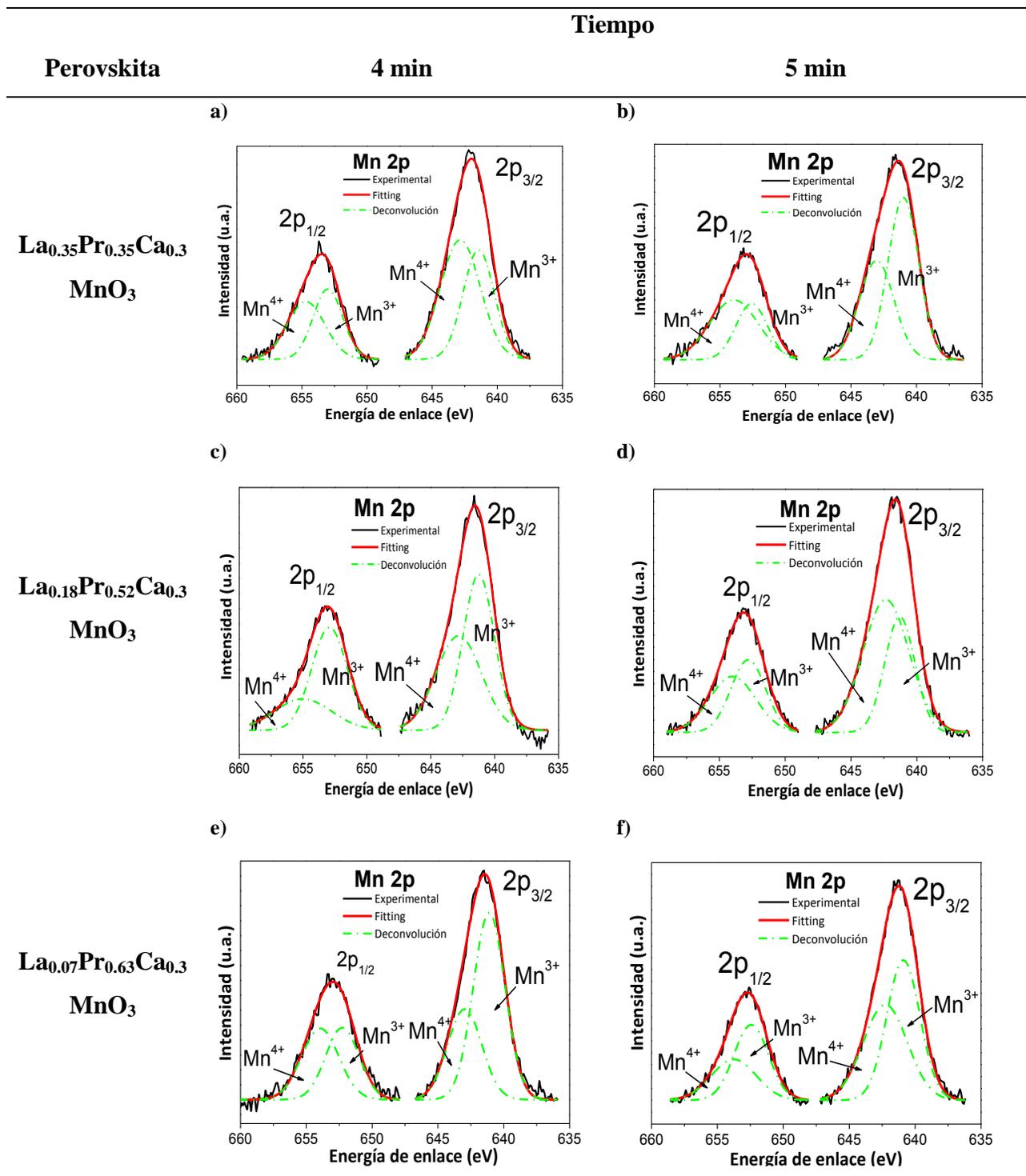
En la señales de la deconvolución (Figura 33a-f) indica señales de doblete en ambas intensidades de Mn 2p obteniéndose 4 contribuciones en total. Las primeras 2 contribuciones se obtuvieron en Mn 2p<sub>1/2</sub> a 652- 653.82 eV con una señal de satélite en 654-656 eV y Mn 2p<sub>3/2</sub> a 641-643 eV con una señal de satélite en 642-643 eV, aunque la intensidad es diferente con el incremento de la concentración de Pr. El incremento en el

radio de  $Mn^{+3}/Mn^{+4}$  indica un sistema de vacancia dopante en vez del sistema electrón dopante [132].

La manganita no dopada de lantano, consiste principalmente de iones Mn con estado de oxidación +3, pero ocurre la conversión de  $Mn^{+3}$  a  $Mn^{+4}$  durante la sustitución de sitios de La por los iones Pr [133]. Adicionalmente, no se observó  $Mn^{+2}$  durante la deconvolución de las intensidades de Mn 2p y la división entre los niveles entre Mn  $2p_{3/2}$  y Mn  $2p_{1/2}$ , lo que confirma la existencia del estado de valencia mixta  $Mn^{+3}$  y  $Mn^{+4}$ . Este tipo de contribuciones fue observado para las perovskitas  $La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.8}Mn_{0.2}O_{3-\delta}$ . [21].

Los autores deconvolucionaron la señal Mn 2p en un doblete Mn  $2p_{1/2}$  y Mn  $2p_{3/2}$  debido al acoplamiento espín-orbital. Se determinó por ende, una diferencia en el FWHM en las señales Mn  $2p_{3/2}$  mayor a 3 eV, indicando la coexistencia de los iones  $Mn^{+3}$  y  $Mn^{+4}$  en la perovskita, lo cual confirma la existencia de señales  $Mn^{+3}$  (Mn $2p_{3/2}$ ),  $Mn^{+3}$  (Mn $2p_{1/2}$ ),  $Mn^{+4}$  (Mn $2p_{3/2}$ ) y  $Mn^{+4}$  (Mn $2p_{1/2}$ ) a 641.2, 652.7, 642.7 y 654 eV.

Por otro lado, se han reportado estudios de XPS de materiales tipo perovskita de  $CaMnO_3$  donde se han determinado que para el orbital Mn 2p, se presentan dos señales intensas a 652.4 eV y 641.1 eV que corresponden a Mn  $2p_{1/2}$  y posteriormente dos señales para Mn  $2p_{3/2}$ . La diferencia observada de 11.3 eV en la energía de enlace de estos dos estados se incrementa con la división espín- orbital. El valor obtenido de energía de enlace de  $Mn^{+3}$  de la señal Mn  $2p_{3/2}$  se consiguió en 641.1 eV en donde la energía de enlace corresponde a  $Mn^{+4}$ , mientras que la señal de satélite aparece a energías de enlace más altas (645.1- 647.5 eV) [134]



**Figura 33. Deconvolución de las señales de Manganeso 2p para las perovskitas sintetizadas a 4 minutos (Pr0.35 (a), Pr0.52 (c), Pr0.63 (e)) y 5 minutos (Pr0.35 (b), Pr0.52 (d), Pr0.63 (f))**

## 5.2.2 Oxígeno

Las intensidades de O 1s relativo al óxido de Mn para las perovskitas obtenidas por el método de microondas a 4 y 5 min están localizados a ~528 y 532 eV (Figura 34a-b).

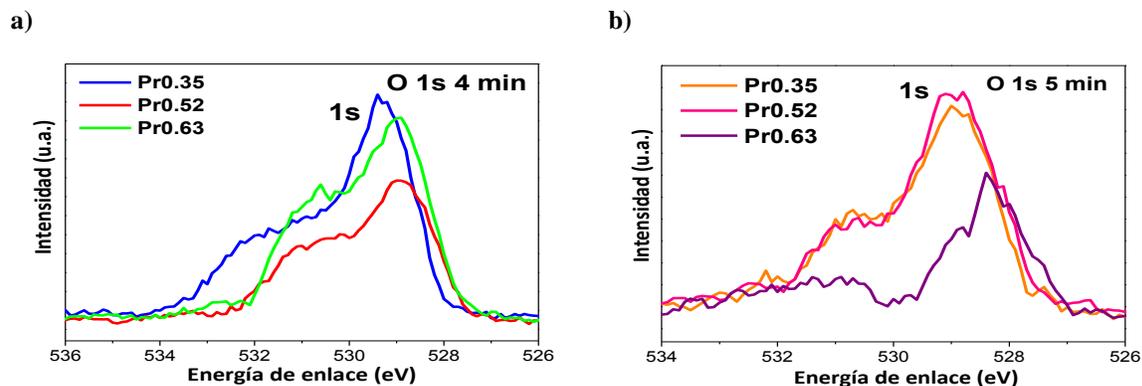


Figura 34. Gráficas XPS para O 1s de las perovskitas sintetizadas a 4 minutos (a) y 5 minutos (b)

La señal en la menor energía de enlace está correlacionada con la red de oxígeno (oxígeno-enlaces metálicos) y con el incremento de la concentración de Pr, la señal de oxígeno cambia hacia energías de menor enlace desde 530.2 eV a 528.6 eV debido a los cambios en la cercanía de los átomos de O. Por otro lado, la señal a mayor energía de enlace ha sido asignado a especies de oxígeno con menores electrones atribuidos a los efectos extrínsecos como los defectos en la red cristalina y la contaminación de la superficie (oxígeno adsorbido, hidroxilos y especies de carbonato) [96,132,135,136].

De acuerdo a la literatura, depende del tipo de síntesis y del tipo de perovskita el efecto y la correlación de cada elemento del material para conocer las señales que se pueden obtener en la deconvolución de la señal.

Para perovskitas de cobalto dopados con La y Ca el espectro de XPS para el O 1s presentaron dos señales a 528.6 y 532.2 eV. La señal de la energía de enlace menos intensa puede ser adscrita a las especies de la red del oxígeno,  $O^{2-}$  y la otra señal se puede asignar a las especies de Oxígeno con menos electrones. Al realizar la deconvolución a la señal más amplia en la energía de enlace más alta obtuvieron 2 señales; la primera a 530.6 eV asignada a las especies adsorbidas del oxígeno  $O_2^{-2}/O^-$ , mientras la señal a 531.6 eV es de las especies hidroxilo,  $OH^-$  y las especies de carbonato,  $CO_3^{-2}$  [135].

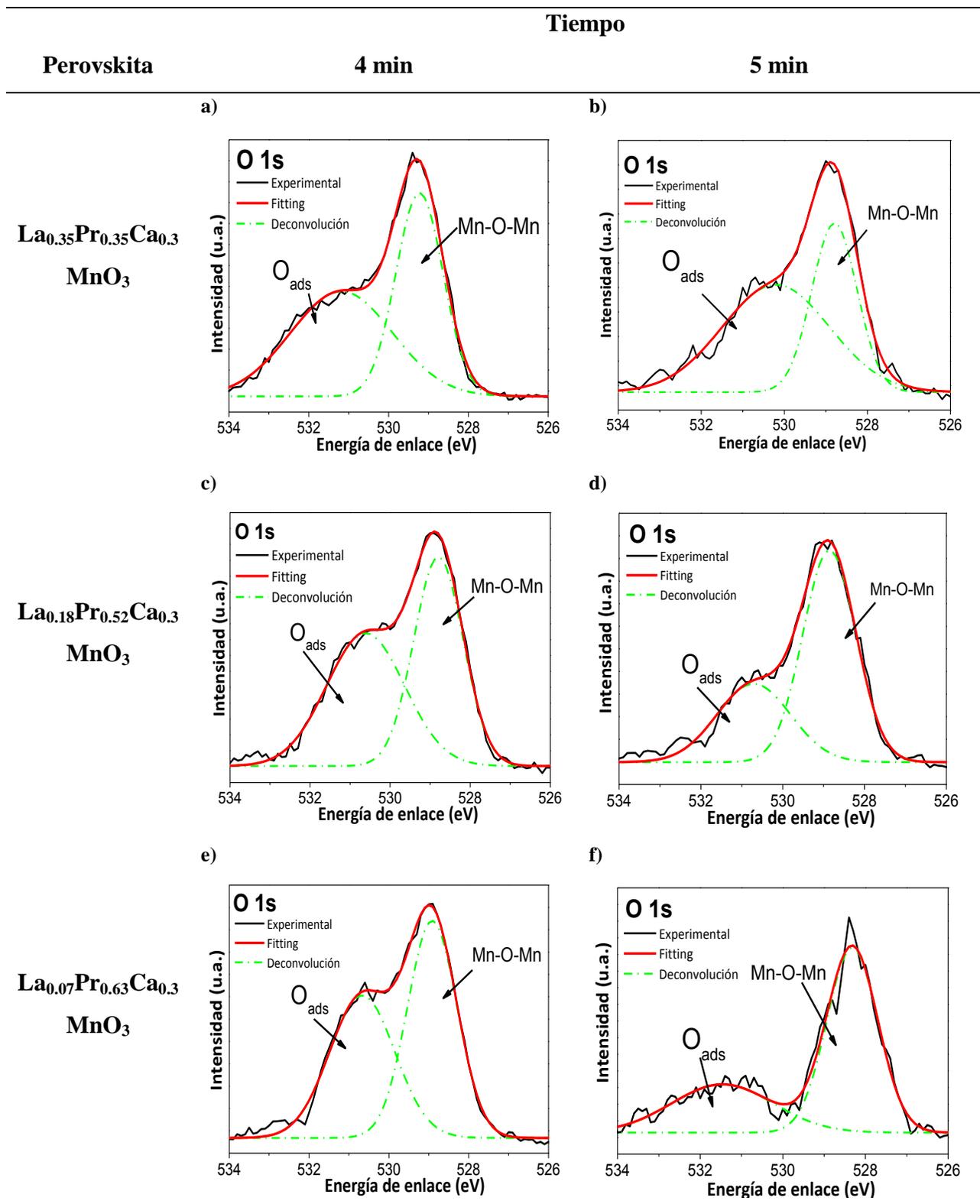


Figura 35. Deconvolución de las señales de Oxígeno 1s para las perovskitas sintetizadas a 4 minutos (Pr0.35 (a), Pr0.52 (c), Pr0.63 (e)) y 5 minutos (Pr0.35 (b), Pr0.52 (d), Pr0.63 (f))

Lo anterior, corresponde también para las manganitas  $\text{LaMnO}_3$ , en donde la primera señal identifica a la superficie de la red de los aniones de  $\text{O}^{2-}$  en 529.6 eV, la segunda señal, a las especies adsorbidas de oxígeno a 531.1 eV y la última señal a 532.6 eV, asignada a las especies adsorbidas débiles (Figura 35a-f) [137].

Como se mencionó anteriormente en el caso de las manganitas se han determinado dos o tres contribuciones dependientes del tipo de síntesis. Por ejemplo, para la manganita,  $\text{LaMnO}_3$  [134] sintetizada por el método citrato, se determinaron 3 señales para O 1s, la primera a 529.6 eV correlacionado a los aniones de la superficie del oxígeno ( $\text{O}^{2-}$ ), la señal a ~531.1 eV fue asignada a las especies adsorbidas del oxígeno en la superficie (como  $\text{O}_2^{2-}$  y  $\text{O}^-$ ), a la superficie de hidroxilo y iones carbonato, y la señal a ~532.6 eV fue asignada a las especies adsorbidas débiles. El espectro O 1s de la manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Zr}_x\text{MnO}_3$  (LZM) [132], obtuvo dos contribuciones, la señal más intensa obtenida a 529.5 eV corresponde al enlace del oxígeno con Mn y la señal a 531.1 eV se le asignó a las especies de oxígeno adsorbidas en la superficie ( $\text{O}_{\text{ads}}$ ) como  $\text{O}_2^{2-}$  u  $\text{O}^-$ . Además la formación del estado de valencia mixta puede deberse a los defectos introducidos por la superficie del oxígeno, disminuyendo la energía [138]. Adicionalmente, el estado de valencia mixta y el oxígeno de la superficie, produce un estiramiento entre los enlaces Mn-O-Mn, que puede originar la distorsión en la estructura de perovskita.

### 5.2.3 Lantano

En la Figura 36a-b se muestran las gráficas de deconvolución de La 3d para las muestras sintetizadas a 4 y 5 minutos, respectivamente.

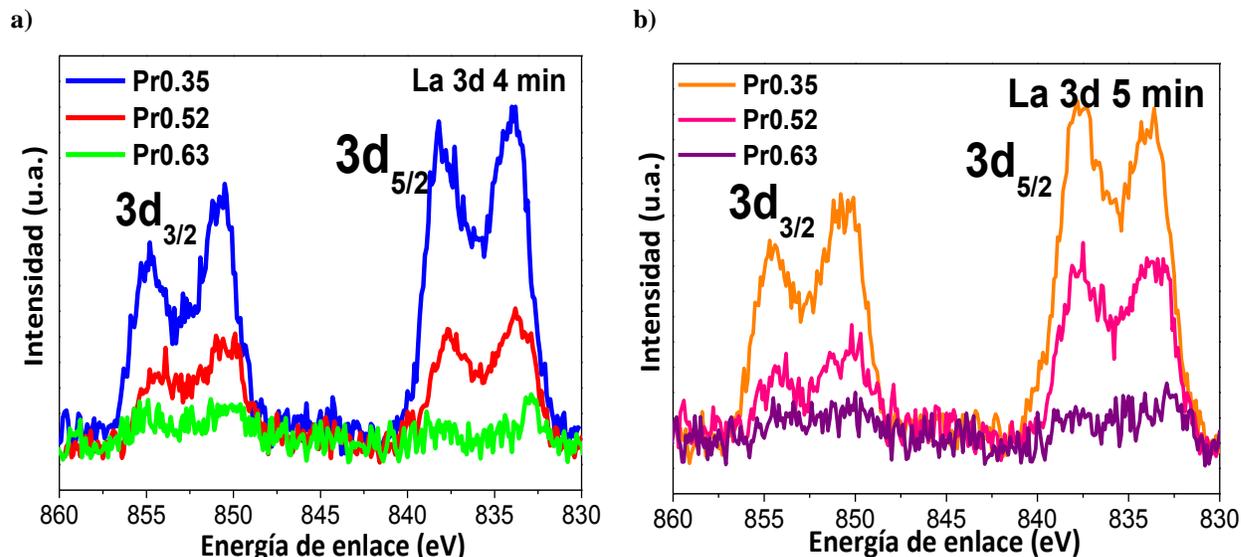


Figura 36. Espectros XPs para La 3d a 4 minutos (a) y 5 minutos (b)

El espectro de XPS para La 3d está caracterizado por dos dobletes significativos que corresponden a La 3d<sub>3/2</sub> y La 3d<sub>5/2</sub>. El primer doblete está correlacionado con la interacción del spin orbital, mientras que el segundo doblete es atribuido a la transferencia de un electrón de la banda de valencia del oxígeno al nivel 4f vacío del La.

La separación entre las dos intensidades cambia ligeramente con el contenido de Pr (~17 eV) y afecta las intensidades [139]. La deconvolución del espectro (Figura 37a-f) obtenido, muestra dos señales en ~853.5 eV y ~837 eV para La 3d<sub>3/2</sub> y La 3d<sub>5/2</sub>, con las señales de satélite correspondientes a ~850.5 eV y ~834.5 eV, respectivamente. El espectro de XPS es característico del estado de valencia La<sup>+3</sup> [140].

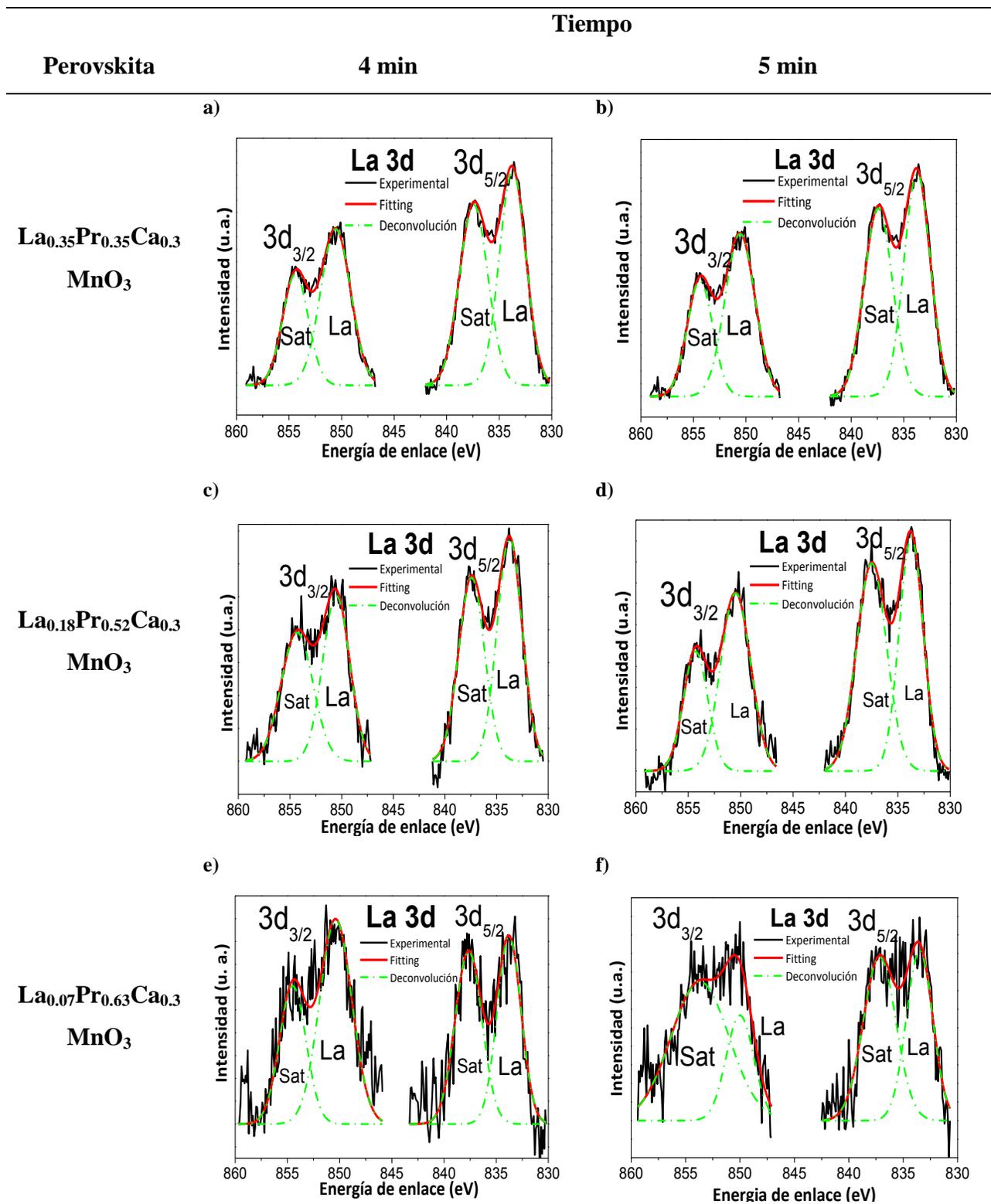


Figura 37. Deconvolución de las señales de Lantano 3d para las perovskitas sintetizadas a 4 minutos (Pr0.35 (a), Pr0.52 (c), Pr0.63 (e)) y 5 minutos (Pr0.35 (b), Pr0.52 (d), Pr0.63 (f))

### 5.2.4 Praseodimio

El espectro XPS para Pr 3d (Figura 38a-b), muestra dos señales intensas correspondientes a Pr 3d<sub>3/2</sub> y Pr 3d<sub>5/2</sub> a energías de enlace de alrededor ~933 eV y ~953 eV, respectivamente. Se observó que con el incremento del dopaje de Pr, se incrementa la intensidad y esta tendencia se observa mejor en las perovskitas sintetizadas a 5 min.

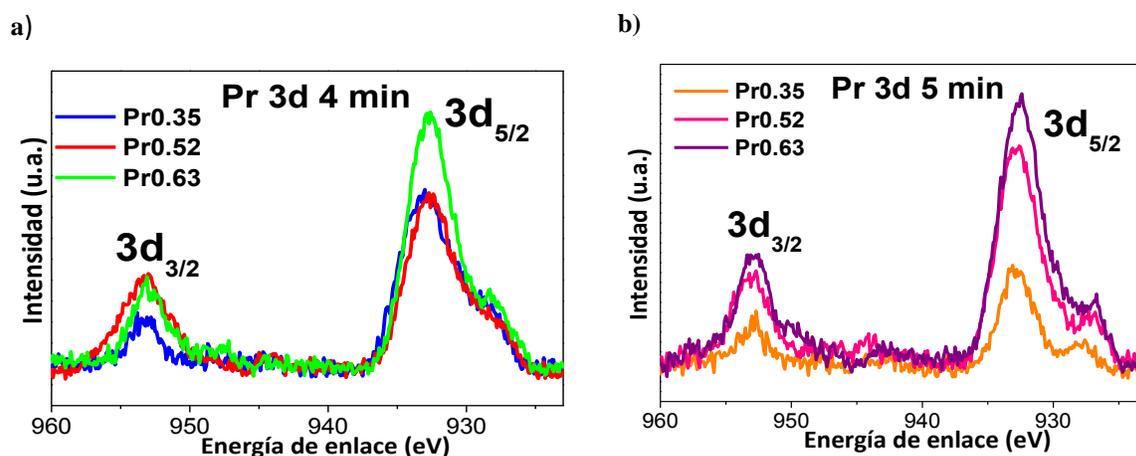


Figura 38. Espectros XPs para Pr 3d a 4 minutos (a) y 5 minutos (b)

La deconvolución del espectro de Pr 3d<sub>5/2</sub> muestra 2 señales (Figura 39a-f). Las señales localizadas en 928.7 y 933.5 eV pueden ser atribuidos al catión Pr<sup>3+</sup>, mientras que la señal de satélite con energía de enlace a 931.7 eV puede ser asignado al catión Pr<sup>4+</sup> [136,139]. Los ratios de Pr<sup>3+</sup>/Pr<sup>4+</sup> fueron calculados en base a las áreas de las señales de deconvolución en XPS, 68/32, 68/32 y 72/28 para PrBaCo<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub>.

La cantidad de Pr en la muestra causa un desplazamiento en estas señales hacia energías de enlace más pequeñas. Hay mayor intensidad en las señales correspondientes a Pr<sup>3+</sup> que las que se observaron a Pr<sup>4+</sup>, llevando a la conclusión que el estado de valencia Pr<sup>3+</sup> es el que domina en la estructura.

En las perovskitas sintetizadas a 4 min, se observaron los cambios en la intensidad con el desplazamiento de la señal de menor intensidad (*shoulder peak*) hacia menores energías de enlace que para las perovskitas sintetizadas a 5 min, mostrando el efecto del tiempo de síntesis y el incremento en el contenido de Pr, reforzando así la valencia predominante de Pr<sup>3+</sup>.

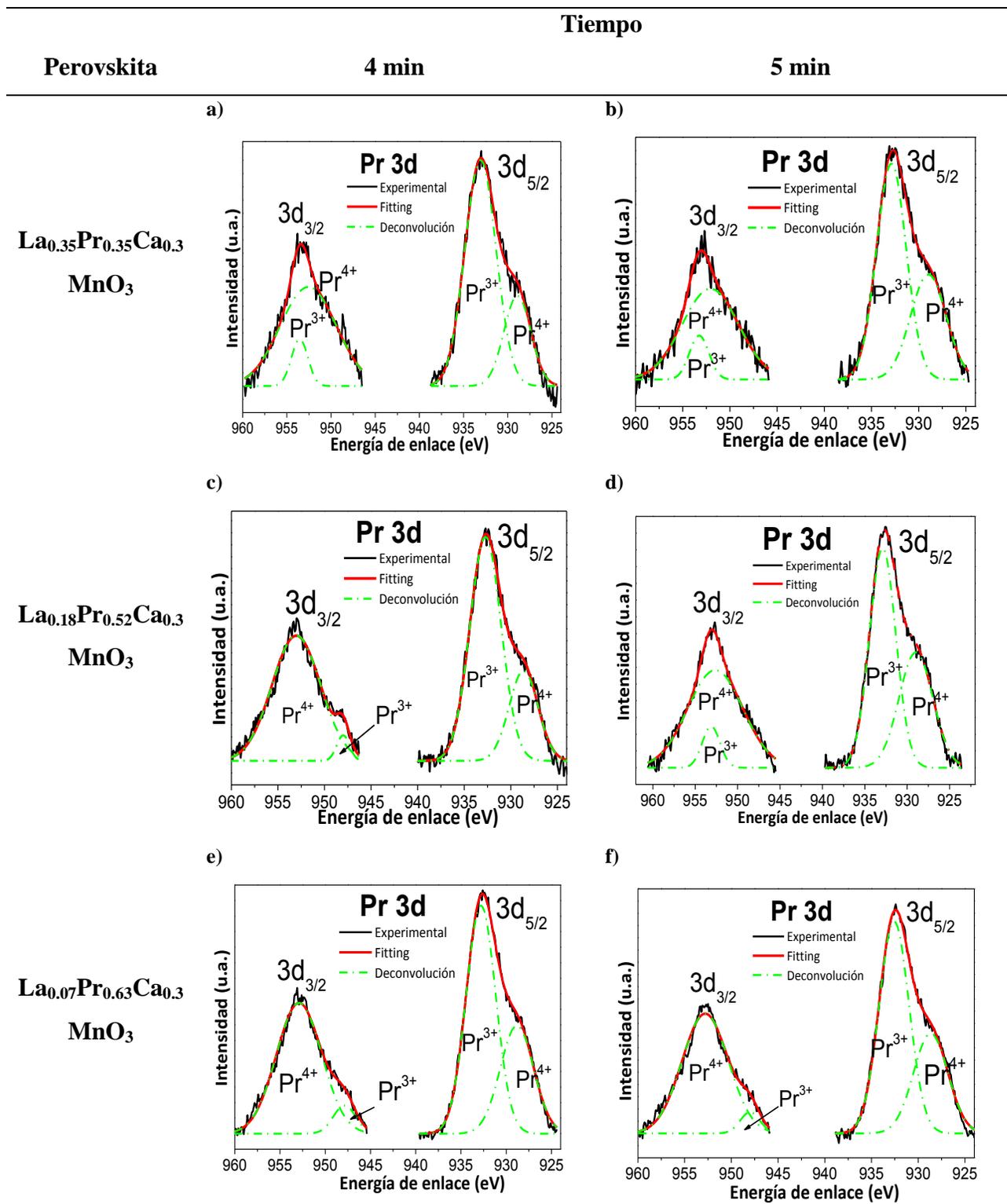


Figura 39. Deconvolución de las señales de Pr 3d para las perovskitas sintetizadas a 4 minutos (Pr0.35 (a), Pr0.52 (c), Pr0.63 (e)) y 5 minutos (Pr0.35 (b), Pr0.52 (d), Pr0.63 (f))

Del espectro de Pr, se obtuvieron 4 contribuciones de la deconvolución del espectro de Pr 3d (Figura 39a-f). Se localizó la señal del Pr  $3d_{3/2}$  a  $\sim 952.6$  eV con una señal de satélite a  $\sim 947-953$  eV. Las señales para Pr  $3d_{5/2}$  están  $\sim 932-933$  eV y la señal de satélite a  $\sim 928-930$  eV asignado a  $\text{Pr}^{+4}$ . La señal de  $\text{Pr}^{+3}$  es más intensa que  $\text{Pr}^{+4}$  significando que el estado de oxidación  $\text{Pr}^{+3}$  es más fuerte en la perovskita [96]. El doblete a Pr  $3d_{3/2}$  puede corresponder también a la señal  $\text{Pr}^{+3}$  y la señal satélite a  $\text{Pr}^{+4}$ , la señal satélite cambia su posición a energías de enlace menores con el incremento en el contenido del Pr de las perovskitas sintetizadas a 4 minutos. También se observó este cambio de las intensidades con el desplazamiento de la señal del satélite a energías de enlace más bajas para las perovskitas obtenidas a 5 minutos, mostrando el efecto del tiempo de síntesis y el incremento del contenido de Pr haciendo que el estado de oxidación  $\text{Pr}^{+3}$  sea predominante en la perovskita.

La perovskita  $\text{PrBaCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ , muestra el efecto de los elementos de Pr, Co con Mn ya que la presencia de la valencia mixta de  $\text{Pr}^{+3}/\text{Pr}^{+4}$ ,  $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+4}$ , y  $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$  facilita la formación de las vacancias de oxígeno, adsorción de oxígeno y activación del oxígeno, dando una mejora en la conductividad ion-óxido y actividad electroquímica para la reducción de oxígeno [141].

### 5.2.5 Calcio

El espectro de XPS para Ca 2p (Figura 40a-b) consiste de dos dobletes sencillos reflejando un solo ambiente químico en todas las perovskitas investigadas. Asimismo, se observa un corrimiento en los valores de energía de enlace en función del contenido de Pr. La deconvolución obtenida, ajusta con 2 componentes correspondientes a Ca 2p<sub>3/2</sub> y Ca 2p<sub>1/2</sub>, con un estado de valencia de Ca<sup>+2</sup> y un sólo ambiente químico [137].

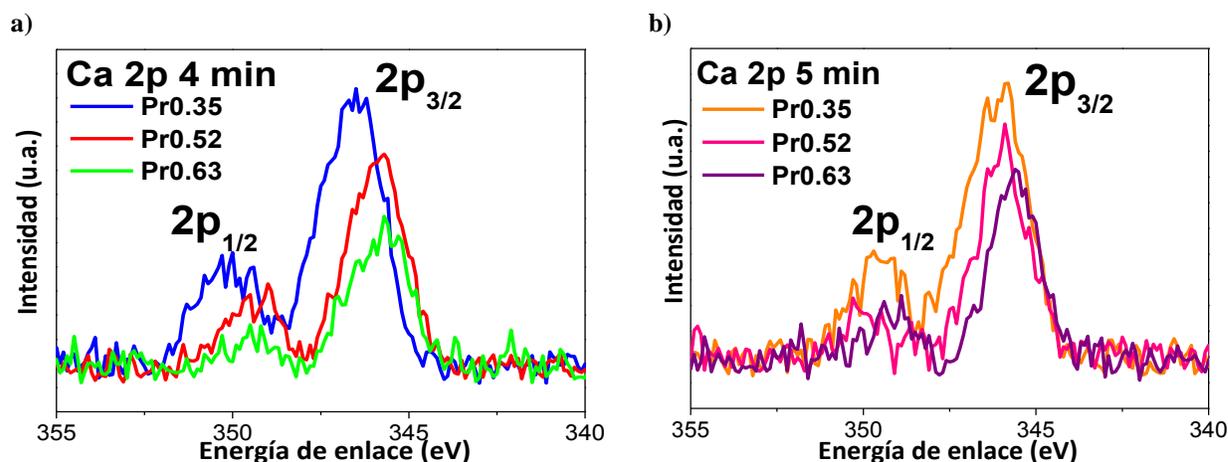


Figura 40. Espectros XPs para Ca 2p a 4 minutos (a) y 5 minutos (b)

En el caso de Ca se obtuvieron dos señales sencillas a intervalos de 354- 342 eV (Figura 41 a-f). La señal para Ca<sub>2p1/2</sub> se encontró a 350 eV y la señal de Ca<sub>2p3/2</sub>, se encontró a 346 eV, observándose un ligero desplazamiento de la señal 2p<sub>1/2</sub> al aumentar la estequiometría, esto sucede para las perovskitas sintetizadas a 4 min. Para las muestras sintetizadas a 5 minutos cambia solamente la intensidad de la señal 2p<sub>1/2</sub> pero las dos señales se mantienen sencillas y la dispersión es mayor. En diversas investigaciones se ha demostrado que el Ca<sup>+2</sup> está asociado con un solo ambiente químico cuando se encuentra formando a perovskitas de Mn y Co [137]. Asimismo, se ha observado el corrimiento de las energías de enlace en materiales de Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> a temperatura ambiente cambiando la posición de energías de enlace hacia valores más bajos cuando se incrementa el contenido de Ca (con x=0.2, 0.33 y 0.84) [142].

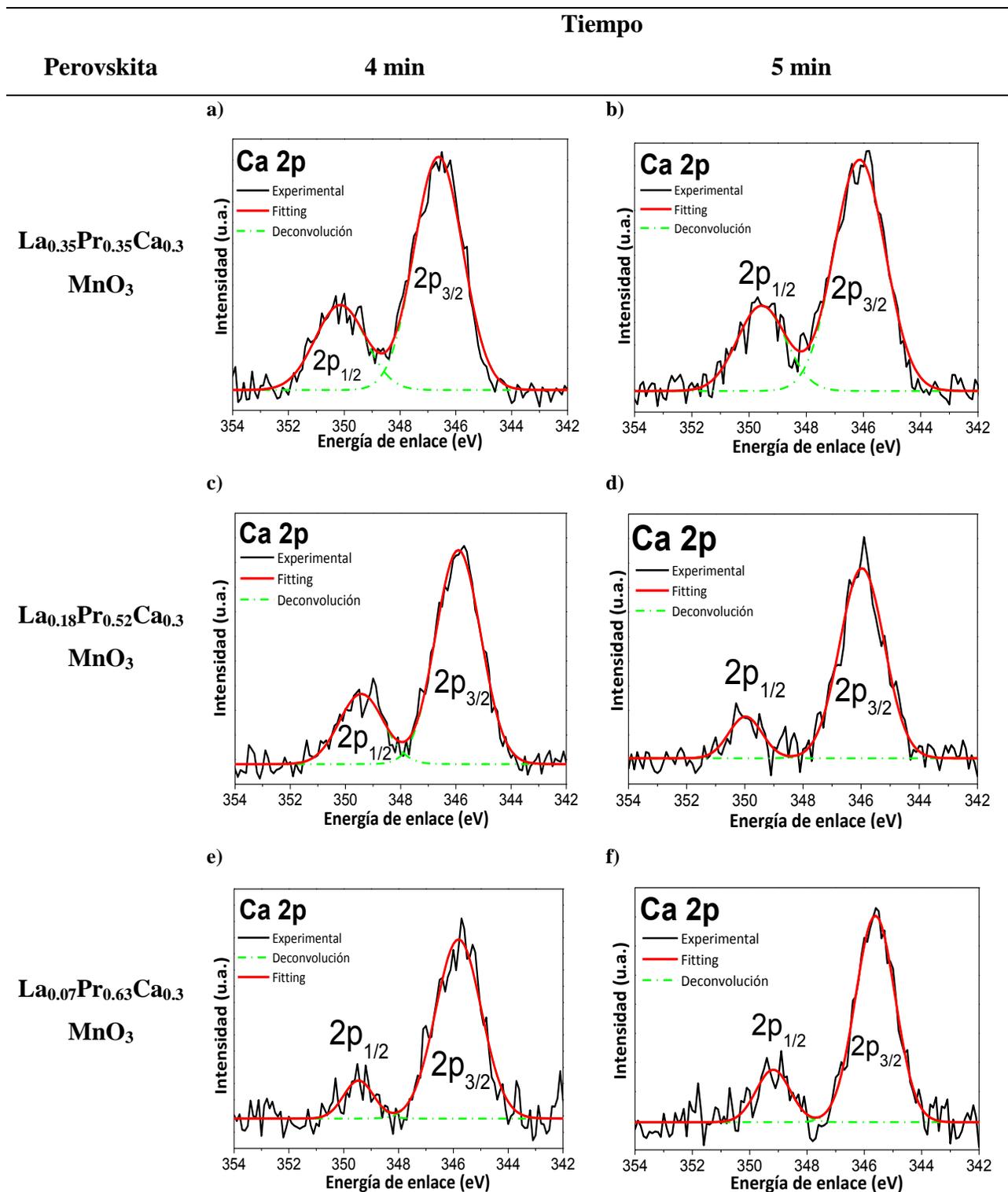


Figura 41. Deconvolución de las señales de Ca 2p para las perovskitas sintetizadas a 4 minutos (Pr0.35 (a), Pr0.52 (c), Pr0.63 (e)) y 5 minutos (Pr0.35 (b), Pr0.52 (d), Pr0.63 (f))

En la Tabla 9 se muestran las energías de enlace para La 3d, Pr 3d, Ca 2p, Mn 2p y O 1s de las perovskitas sintetizadas a 4 y 5 minutos.

**Tabla 9. Energías de enlace (eV) de las perovskitas sintetizadas  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  a 4 y 5 minutos**

x	Tiempo (min)	La		Pr		Ca		Mn		O
		3d <sub>3/2</sub>	3d <sub>5/2</sub>	3d <sub>3/2</sub>	3d <sub>5/2</sub>	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	1s
0.35	4	850.8	834.0	953.7	933.2	350.1	346.6	653.9	642.7	530.2
	5	850.6	833.8	952.1	932.9	349.5	346.1	653.9	641.0	529.8
0.52	4	850.5	833.8	953.0	932.7	349.4	345.9	652.9	641.3	528.8
	5	850.5	833.1	952.7	932.9	349.5	346.0	652.8	641.3	528.9
0.63	4	850.4	833.8	952.9	932.8	349.0	345.8	653.9	641.1	528.8
	5	850.0	833.8	952.8	932.6	349.0	345.7	653.8	642.3	528.6

En resumen, los resultados de XPS evaluados confirman la existencia de perovskitas ortorrómbicas sin presencia de fases secundarias e impurezas y que el Mn es predominante en un estado de oxidación +3 con un desplazamiento en la energía de enlace y cambios en las intensidades con respecto al dopaje de Pr. El mecanismo determinante en la manganita es la de bulto por difusión de iones, estas diferencias observadas están relacionadas con el radio iónico de  $\text{La}^{+3}$  y  $\text{Pr}^{+3}$  o de los defectos de los enlaces químicos de ambos elementos [ 143 ]. La composición de las perovskitas observadas experimentalmente  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  se desvía de la composición nominal esperada. Este cálculo se estimó a partir de las señales de cada elemento y con la ayuda del software SPECS® utilizando las constantes de factor de sensibilidad relativa (*RSF*, siglas en inglés *Relative Sensitive Factors*) para la configuración electrónica de las señales más intensas (Tabla 10).

**Tabla 10. Porcentajes atómicos para cada elemento de las perovskitas sintetizadas a 4 y 5 minutos**

Perovskita	% Atómico				
	La	Pr	Ca	Mn	O
<b>La<sub>0.35</sub>Pr<sub>0.35</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub></b>					
<b>4 min</b>	8.14	6.46	8.08	12.62	64.71
<b>5 min</b>	7.75	5.96	7.51	14.07	64.70
<b>La<sub>0.18</sub>Pr<sub>0.52</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub></b>					
<b>4 min</b>	5.43	10.78	7.96	20.28	55.55
<b>5 min</b>	5.0	10.73	6.59	15.84	61.83
<b>La<sub>0.07</sub>Pr<sub>0.63</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub></b>					
<b>4 min</b>	2.18	13.77	6.70	14.75	62.60
<b>5 min</b>	4.01	12.48	6.21	14.90	62.41

Las diferencias son mucho más evidentes en las muestras obtenidas a mayor tiempo de síntesis. Se ha establecido que la desviación de la composición del catión es comúnmente provocado por la difusión en bulto de las perovskitas cerámicas durante el proceso de sinterizado o por una reacción incompleta durante la síntesis de microondas. Se calculó el rendimiento teórico de las perovskitas tomando en consideración el peso inicial y final de la muestra mostrando que se obtuvo rendimientos mayores a 95% en todas las muestras sugiriendo que el cambio de composición es debido a la difusión del catión en el material cerámico. Adicionalmente, Pr<sup>+3</sup> es igual o de mayor tamaño que La<sup>+3</sup> y Ca<sup>+2</sup> así que el intervalo de composición donde puede coexistir las dos fases son pequeñas y se reduce con el contenido de Pr.

### 5.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

Este análisis se ha utilizado para determinar la estabilidad térmica y la formación de fase de perovskitas que han sido sintetizadas por el método de sol-gel [144] o de estado sólido [132]. Para las perovskitas sintetizadas por el método de microondas ha sido utilizada para determinar el comportamiento del material y la formación de las vacancias de oxígeno al incrementar la temperatura hasta 1000 °C. La gráfica de TGA de las perovskitas sintetizadas a 4 y 5 minutos se presenta en la Figura 42a-b, respectivamente.

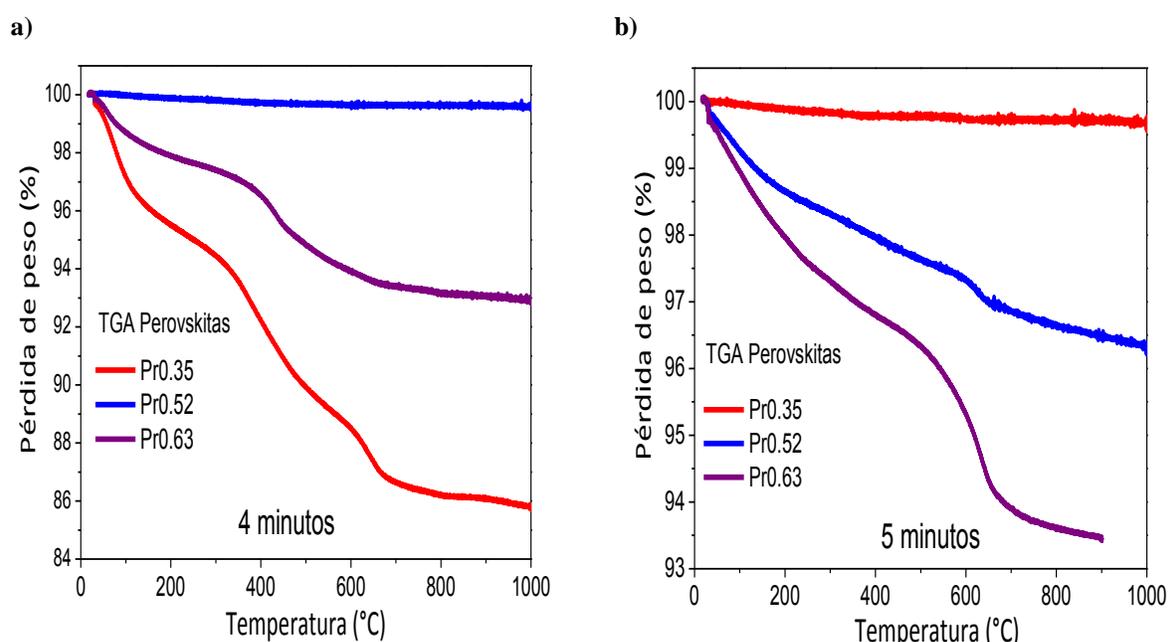
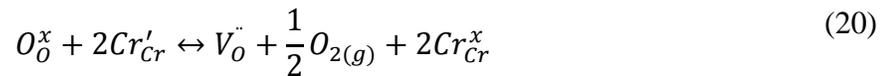


Figura 42. Gráficas de TGA de las perovskitas sintetizadas a 4 minutos (a) y 5 minutos (b)

Se puede observar en estas gráficas que en base a la pérdida de peso, las perovskitas sintetizadas a 4 min presentan mayor porcentaje de pérdida de peso (~16%) comparado a las perovskitas sintetizadas a 5 minutos (~7%). No se observó una relación entre el incremento del contenido de Pr con la pérdida de peso para las perovskitas sintetizadas a 4 min ya que la muestra Pr0.35 es la que sufre mayor pérdida de peso, sin embargo, en las perovskitas sintetizadas a 5 minutos, sí se observa una tendencia en el aumento de la pérdida de peso con el incremento del contenido de Pr.

En las gráficas anteriores, se observan 3 cambios o caídas de temperatura a ~200, ~500 y 650-750 °C. La caída a 200 °C se debe a la pérdida de humedad y/CO<sub>2</sub> de las muestras. Las caídas subsecuentes se deben a la pérdida de oxígeno en el enlace y la formación de vacancias. Este tipo de comportamiento se observa en perovskitas donde hay sustitución en el sitio B como en perovskitas base Ti y Co (SrCo<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>) [145] registrando una alta pérdida de peso a 400 °C, también reportada para perovskitas PBCF y NBCF [96] en donde muestra una rápida pérdida de peso ~300 °C ya que la reducción de los elementos del sitio B es debido a la interacción de Co<sup>+4</sup>/Fe<sup>+4</sup> a Co<sup>+3</sup>/Fe<sup>+3</sup>. En perovskitas tipo La La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Cr<sub>0.8</sub>X<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (X= Ti, Mn, Fe, Co, Ni) [21], se observó una pérdida de peso de aproximadamente 2% para las perovskitas en el intervalo de temperatura de 25-400 °C, atribuido a la evaporación de la humedad absorbida. Alternativamente, se observó una ganancia de peso en el intervalo de temperatura de 400-700 °C atribuido a la absorción/incorporación de las vacancias de oxígeno que se originaron durante el proceso de reducción. La compensación de carga eléctrica y iónica de esta perovskita en el aire puede ser evaluado al analizar la variación de la ganancia de oxígeno durante el proceso de re-oxidación. Las reacciones de formación de las vacancias de oxígeno puede ser expresado en las reacciones 20 y 21 de Kröger- Vink:



Donde V<sub>O</sub><sup>··</sup> es la vacancia de oxígeno y X'<sub>Cr</sub> y X<sup>x</sup><sub>Cr</sub> son los acoplamientos redox de los dopantes como Mn<sup>+4</sup>/Mn<sup>+3</sup>, Co<sup>+3</sup>/Co<sup>+2</sup>. Para esta serie de perovskitas el aumento de las vacancias de oxígeno se incrementa en el orden de Ti < Mn < Fe < Ni < Co.

Mientras que el análisis TGA de perovskitas de La<sub>1.4</sub>Pr<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.2</sub>CuO<sub>4-δ</sub> [146], presenta también un comportamiento similar a la pérdida de peso en temperaturas de 600-700 °C relacionado a la reducción del contenido de oxígeno debido a la pérdida de este en la estructura cristalina y la formación de vacancias de oxígeno.

En temperaturas posteriores a 650 °C las perovskitas muestran una disminución o eliminación de la pérdida de peso, esto significa que ya se formó la perovskita (en muestras sintetizadas por sol-gel o estado sólido) o que hay una estabilidad del material completando la evolución de oxígeno. Esta estabilidad se presentó en las perovskitas sintetizadas entre 650- 750 °C.

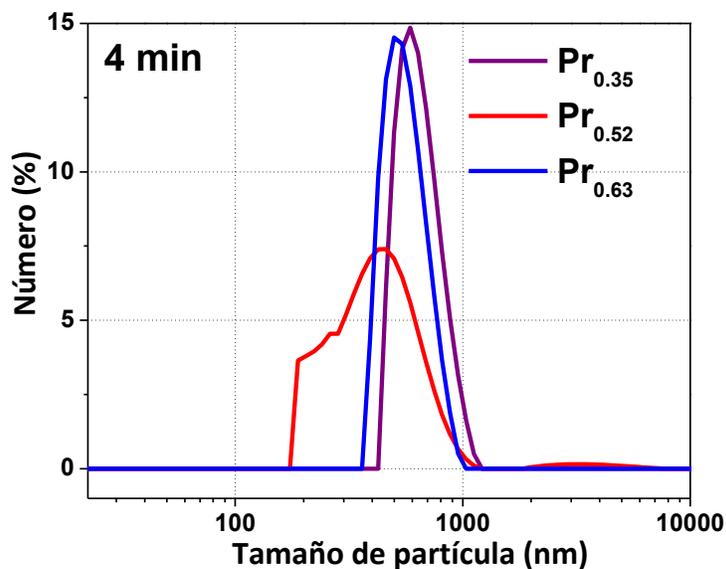
Cuando hay una sustitución en el sitio A se muestra también una influencia en el comportamiento de la pérdida de peso y la formación de las vacancias de oxígeno. **Se** observó que en perovskitas PBCF y NBCF [96] donde hay un cambio de los elementos del sitio A (Pr, Nd) presentaron una mayor difusión de oxígeno y una cinética de intercambio de superficie relacionado al incremento de la diferencia del tamaño iónico entre  $Ba^{+2}$  y  $Ln^{+3}$  resultando en la disminución en el contenido de oxígeno. Por lo tanto, el contenido de oxígeno en la muestra PBCF es más que la muestra NBCF. Otra razón es que los iones más grandes de Pr poseen un mayor número de átomos de oxígeno en la perovskita PBCF. En perovskitas  $La_{0,6}Sm_{0,4}FeO_3$  [147] sintetizadas por el método de estado sólido, mostraron pérdidas de peso al inicio en 110 y 290 °C adscrito a la pérdida de humedad. En 310 y 400 °C, mostró descomposición de los grupos cianuros y a 580 °C, la pérdida de grupos carbonatos adsorbidos en la superficie de óxido. A 650 °C la pérdida de peso se mantiene constante. La tendencia mostrada fue el incremento de la pérdida de peso con el incremento del contenido de lantano. Por otro lado, la temperatura en donde el peso se mantenía constante incrementaba ligeramente con el incremento del contenido de samario.

Para las perovskitas LPCM sintetizadas por el método de microondas se determinó la influencia del Pr con la interacción de la valencia mixta del  $Mn^{+4}$  a  $Mn^{+3}$ . Al incrementar la diferencia de los radios iónicos del Pr y el Ca con el incremento de la temperatura afecta de manera directa la energía de enlace entre los iones oxígeno y los iones de las tierras raras aumentando los sitios vacantes de oxígeno en la red.

#### 5.4 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

Esta técnica ayudó a determinar el tamaño de nanopartícula y su distribución al estar disueltas en agua. En la Figura 43 a-b se muestran las gráficas de DLS de las nanopartículas sintetizadas a 4 y 5 minutos, respectivamente.

a)



b)

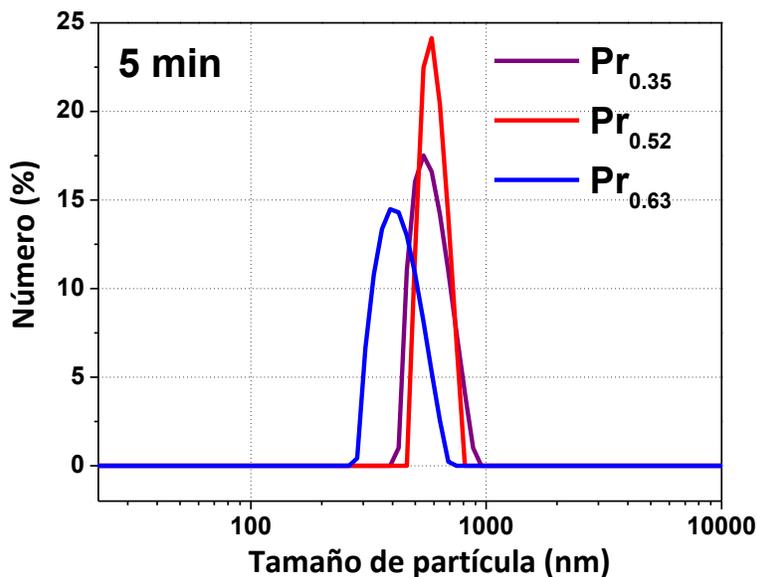


Figura 43. Gráfica DLS de las perovskitas sintetizadas a 4 minutos (a) y 5 minutos (b)

En la Tabla 11 se muestra los valores obtenidos del tamaño de partícula obtenida para estas perovskitas.

**Tabla 11. Valores de tamaño de partícula para las perovskitas sintetizadas a 4 y 5 minutos**

<b>Perovskita</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Tamaño (nm)</b>
<b>La<sub>0.35</sub>Pr<sub>0.35</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub></b>	4	875
	5	592
<b>La<sub>0.18</sub>Pr<sub>0.52</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub></b>	4	431
	5	850
<b>La<sub>0.07</sub>Pr<sub>0.63</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub></b>	4	565
	5	481

En esta tabla se observan valores de tamaño de nanopartícula grande mostrando que las perovskitas están aglomeradas. No se presentó una relación entre el tamaño de partícula con el tiempo de síntesis o el contenido de Pr. Las perovskitas Pr0.35 y Pr0.63 mostraron una disminución del tamaño de partícula al incrementar el tiempo de síntesis mostrando mayor reducción la perovskita Pr0.35 la cual se redujo ~283 nm mientras que para Pr0.63 presentó una reducción de tamaño de ~85 nm. Debido a esto se caracterizaron los polvos de las perovskitas por medio de la técnica BET para determinar la porosidad, el área de superficie y el tamaño de partícula, mientras que por MEB se determinó la aglomeración de estos materiales.

## 5.5 Microscopio electrónico de barrido (MEB)

En la Figura 44 a-f, se muestran micrografías con magnificaciones de 4000x y 3000x, respectivamente, de las perovskitas sintetizadas por el método de microondas a diferentes tiempos de síntesis. Aquí se observa que la aglomeración de los polvos. Se observó que estos polvos son porosos de tamaño pequeño en el intervalo de micrómetros o submicrómetros.

Este tipo de morfologías son consistentes con perovskitas sintetizadas por el método de sol-gel cuando ya se tiene la fase perovskita en estructuras  $\text{LaMnO}_3$  y  $\text{LaCoO}_3$  [148]. Se obtuvo este tipo de morfología al llevarse la reacción a alta temperatura debido a la reacción de combustión de la mezcla de ácido/nitrato. Observaron que el tener una evolución rápida del volumen de los gases durante la reacción enfría el producto limitando la aglomeración del producto obteniendo polvos cristalinos.

En estructuras de  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [149] sintetizadas por el método de sol-gel a diferentes estequiometrías, se obtuvieron estructuras ortorrómbicas, mostrando una morfología porosa y agregados de diferente tamaño, forma de partícula y aglomeración de partículas. Las fronteras de las partículas no fueron discernibles con aglomeraciones drásticas con cantidades parciales de  $\text{Ca}^{+2}$ .

En un estudio comparativo de la aplicación de dos combustibles tales como urea (U) y glicina (G) en dos tipos de síntesis como la síntesis asistida por el método de microondas y la síntesis convencional de estado sólido de la perovskita BSCF ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ) [150] a un tiempo de 10 minutos; mostraron que las perovskitas sintetizadas por el método de microondas (BSCF-UM) mostraron partículas individuales con tamaños menores a 1  $\mu\text{m}$  presentando aglomerados diferentes a los que fueron sintetizados por el método convencional (BSCF-UC). Estas diferencias se atribuyen al tratamiento térmico ya que, al cambiar el combustible a glicina BSCF-GC y BSCF-GM tuvo como resultado tener un incremento de los aglomerados de esta perovskita comparada con BSCF-UM. El tipo de morfología que presenta esta perovskita es similar a la obtenida a las manganitas sintetizadas en este trabajo.

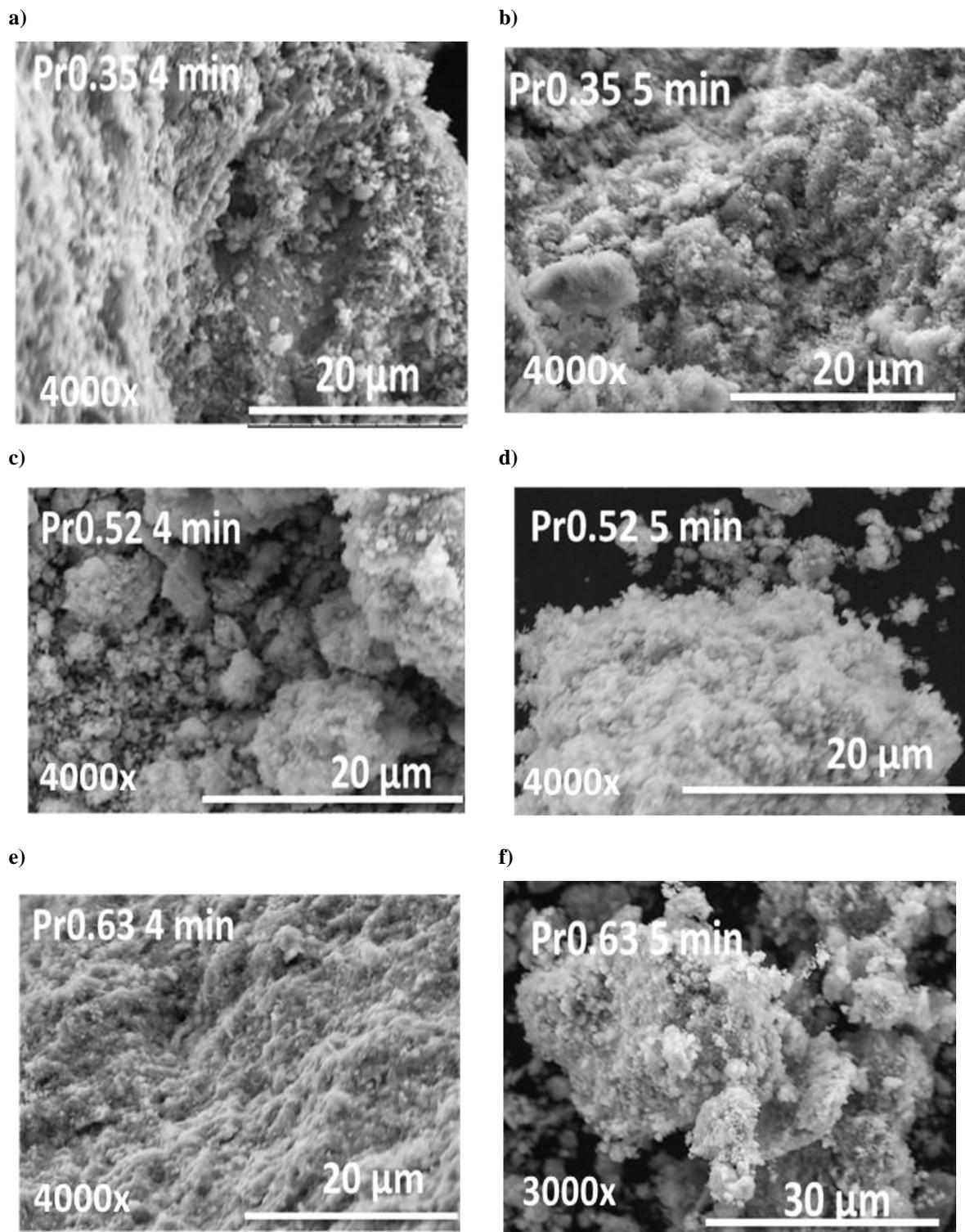


Figura 44. Micrografías MEB de las perovskitas sintetizadas a 4 y 5 minutos a magnificaciones de 4000x y 3000x.

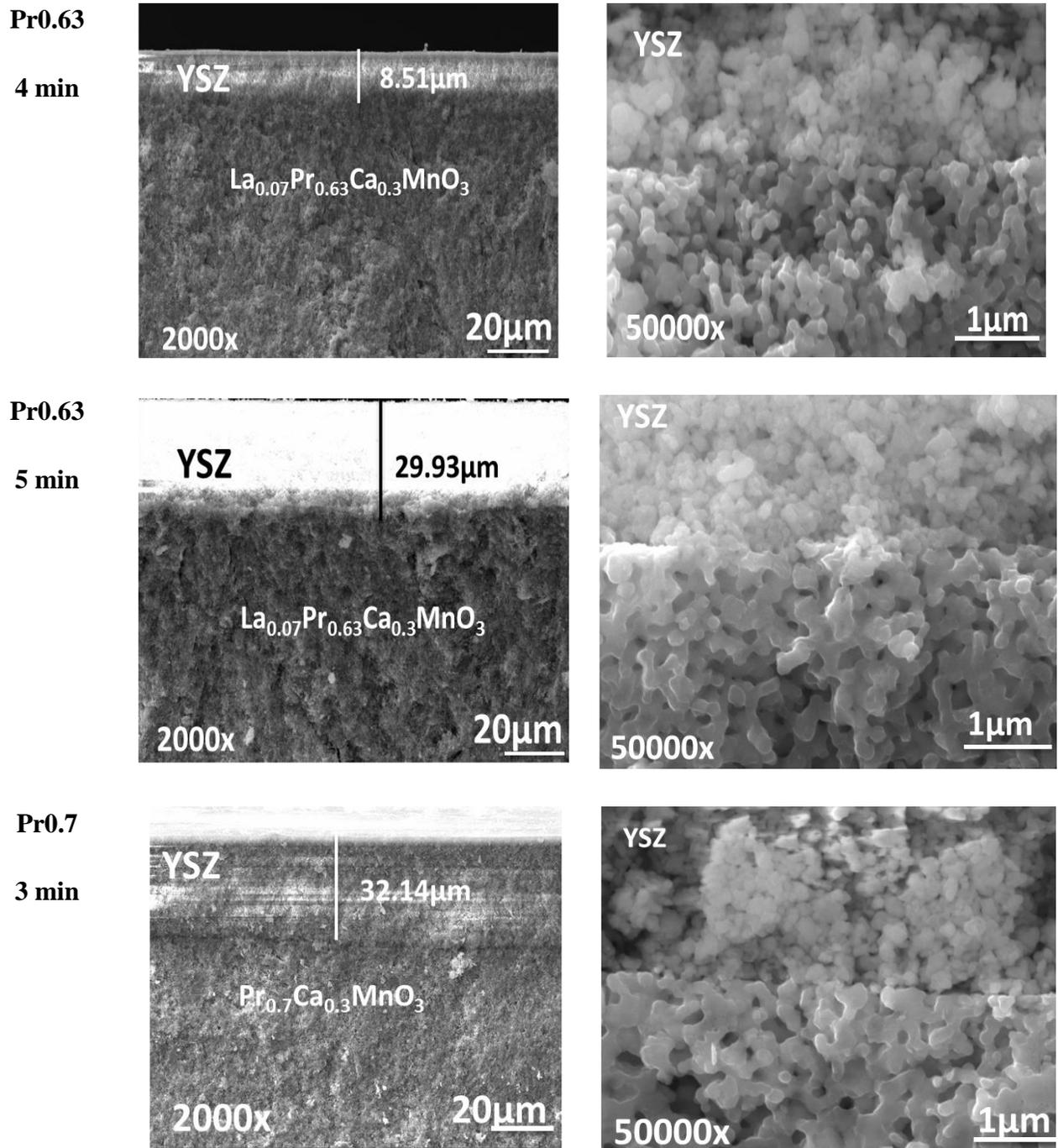
En otra síntesis de perovskitas de  $\text{LaMnO}_{3.15}$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$  y  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$  asistido por el método de microondas a un tiempo de síntesis de 15 min y potencia de 1000W se obtuvieron polvos aglomerados con tamaños cristalinos finos con diámetros de 40-100 nm [91].

En la Figura 45 se muestran las micrografías en aumentos de 2000X y 50000X, respectivamente, de la sección transversal de las pastillas sintetizadas a 3, 4 y 5 minutos con diferentes estequiometrías

En las micrografías con magnificaciones 2000x se muestran la división entre el electrolito YSZ y la perovskita. Los espesores del electrolito están entre 6-33  $\mu\text{m}$  debido a que se utilizó el método de brocha para aplicar el electrolito en la superficie de la pastilla y una de las desventajas de este método es que no garantiza espesores uniformes en toda la pastilla. La morfología del electrolito es diferente al encontrado en literatura debido a que la temperatura de sinterizado fue de 1000 °C, mientras que en literatura se reporta temperaturas de sinterizado desde 1000 hasta 1500 °C, siendo este incremento de temperatura el que influye directamente en la morfología del electrolito ya que con el aumento de la temperatura, el YSZ forma bloques y es menos poroso.

La diferencia en la morfología de las perovskitas es debido al incremento en el contenido de Pr y al tiempo de síntesis; las perovskitas son porosas y presentan espacios entre las partículas. Conforme aumenta el tiempo de síntesis se observaron mayor contacto entre cada grano, tal como se observa en las micrografías de las perovskitas Pr0.52 a 3 y 5 minutos y Pr0.63 a 4 y 5 minutos. En base al contenido de Pr, se observaron cambios en la morfología tal como se observa en la perovskita Pr0.35 que presenta formaciones de grano tipo de esfera; con Pr0.52, sobretodo a 5 minutos, se observaron uniones entre cada grano con una conformación más compacta la cual es diferente a la de Pr0.63 a 5 minutos que es más alargado incrementando la densificación por los factores de estequiometría y tiempo de síntesis la cual es cercana a una morfología un tipo arrecife de coral en la que cada grano está unido de manera ramificada expresándose más en la perovskita con estequiometría Pr0.7

Perovskitas	20 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$
Pr0.35 3 min		
Pr0.52 3 min		
Pr0.52 5 min		



**Figura 45.** Micrografías a 20 y 1 $\mu$ m de la sección transversal de las perovskitas sintetizadas por el método de microondas en aumentos de 2000X y 50000X, respectivamente

La porosidad de perovskitas  $\text{Ca}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{MnO}_3$  [151] sintetizadas por el método citrato fue formada por una liberación rápida de gases durante la síntesis y que al sinterizarse a 1300 °C obtuvieron morfologías de poros aislados y canales interconectados mostrando dos tipos de poros: elipsoidales concentrados en las fronteras de grano y de intergranos con forma esférica y poliédrica.

Mientras que en perovskitas  $\text{LaMO}_3$  con diferentes elementos del sitio B (M=Al, Cr, Mn, Fe, Co) [ 152 ], sintetizados por el método asistido por microondas, mostraron aglomeraciones de partículas polihédricas con tamaño de submicras o nanométricas, con excepción de  $\text{LaCoO}_3$ , en la cual los cristales son muy grandes. Cuando las perovskitas  $\text{LaMnO}_3$  y  $\text{LaCoO}_3$  fueron sinterizadas a 1300 °C, se observa que éstas son muy compactas y libres de vacío y como consecuencia, se obtuvieron pellets de alta densidad. Perovskitas de  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$  y  $\text{LaMnO}_3$  que también fueron sintetizados por el método de microondas asistido por el método de citrato a una potencia de 720 W durante 30 minutos, obtuvieron morfologías de un alto orden y superficie compacta para  $\text{LaNiO}_3$ . Mientras que en el caso de  $\text{LaCoO}_3$  y  $\text{LaMnO}_3$ , la superficie estaba compuesta de aglomeraciones de granos casi esféricos, tamaños de grano más pequeños para  $\text{LaMnO}_3$ . La única que mostró una morfología diferente fue  $\text{LaFeO}_3$  con una superficie porosa con partículas con forma de hueso [153].

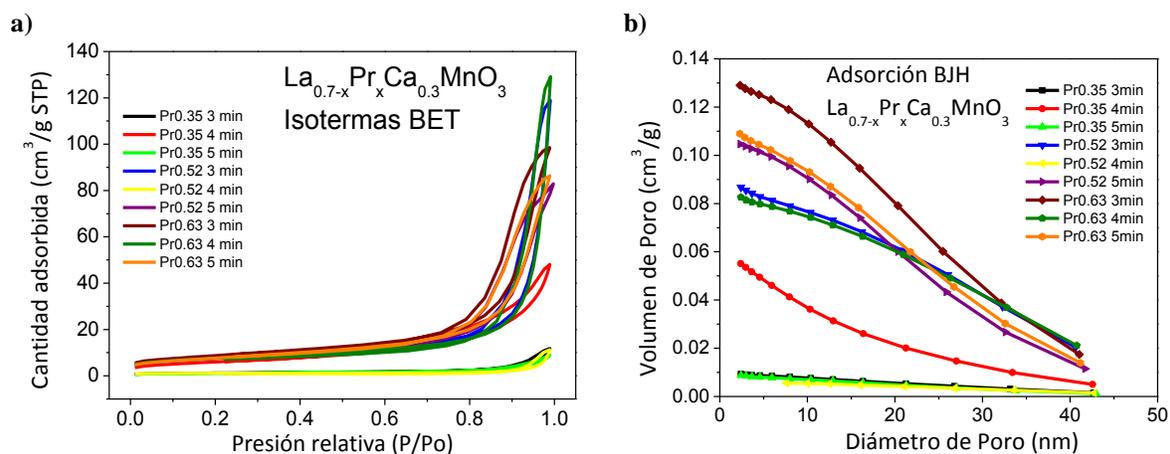
Las morfologías de las perovskitas sintetizadas por el método de microondas están en concordancia con las encontradas en literatura con diferentes métodos de síntesis. La ventaja que presentó la síntesis de este trabajo, es que se alcanzaron estas morfologías en menor tiempo de síntesis. Debido a que se obtuvieron tamaños de grano y partículas en órdenes de nanómetros se observaron aglomeraciones. Los cambios de la morfología de las pastillas es debido al contenido de Pr y la interacción con el Ca y a la temperatura de sinterizado ya que el grano presenta estructura esférica en Pr0.35 y en Pr0.63 y Pr0.7 presenta estructuras poliédricas con mayor contacto con otras partículas.

Tanto a los polvos como las pastillas se les realizó análisis BET para determinar área de superficie y tamaño de grano.

## 5.6 Determinación de Área Específica Superficial. Análisis BET

### 5.6.1 Análisis BET a polvos de perovskitas

En la Figura 46a-b se muestran la gráfica del isoterma BET y de la adsorción BJH de los polvos de la perovskitas con diferente estequiometría ( $x = 0.35, 0.52$  y  $0.63$ ) sintetizadas por el método de microondas a 3, 4 y 5 minutos.



**Figura 46. Isothermas BET (a) y gráfica de adsorción BJH (b) de las perovskitas con diferentes estequiometrías sintetizadas a 3, 4 y 5 minutos por el método de microondas.**

En estas gráficas se puede observar que la cantidad máxima adsorbida que tienen las perovskitas es de  $130 \text{ cm}^3/\text{g}$ . El tipo de isothermas que muestra la mayoría de las perovskitas en esta gráfica es de tipo IV de acuerdo a la IUPAC que, de acuerdo a su clasificación, presenta adsorción monocapa- multicapa y de condensación capilar. Para el caso particular de las perovskitas Pr0.35 a 3 y 5 minutos y Pr0.52 a 4 minutos la cantidad de volumen adsorbido es menor a  $20 \text{ cm}^3/\text{g}$  y ya que el comportamiento de adsorción y desorción es casi el mismo se clasifican estas gráficas como de tipo III presentando interacciones adsorbentes débiles.

La gráfica de adsorción BJH de acuerdo al diámetro de poro de los polvos de las perovskitas se presenta en la Figura 46b. El volumen de poro máximo es de  $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$  y el tamaño de diámetro de poro máximo es de 40 nm. El comportamiento observado fue la

disminución del volumen de poro al aumentar el diámetro del mismo. La máxima adsorción la presenta la muestra Pr0.63 3 min y las que presentan menos adsorción son las muestras Pr0.52 4 min y Pr0.35 a 3 y 5 min que está en concordancia con el isoterma BET. De acuerdo a la literatura, el tamaño de poro puede ser clasificado en microporo (menor a 2 nm), mesoporo (entre 2 y 50 nm) y macroporo (mayor a 50 nm). Con base en esta clasificación los polvos de las perovskitas sintetizadas muestran ser mesoporos ya que todas son mayores a 2 nm pero menores a 25 nm (Tabla 12).

En la Figura 47a-f se muestran las gráficas de los isoterma BET y adsorción BJH clasificadas de acuerdo a la temperatura de síntesis. Para las muestras sintetizadas a 3 min (Figura 47a-b) hay una clara diferencia de la cantidad adsorbida y del volumen de poro en las perovskitas Pr0.35 y Pr0.52 ya que esta última muestra es la que adsorbe más de acuerdo al isoterma pero en la gráfica BJH su volumen de poro es menor comparado con la muestra Pr0.63 en la que a 30 nm de diámetro el valor de volumen se traslapa a  $\sim 0.04 \text{ cm}^3/\text{g}$ . En las perovskitas sintetizadas a 4 min (Figura 47c-d) se mantiene la tendencia de la perovskita Pr0.63 ya que muestra mayor cantidad adsorbida y mayor volumen de adsorción seguida por las perovskitas Pr0.35 y Pr0.52. En esta muestra se presenta variación de la cantidad adsorbida con la presión relativa ya que este aumento se da  $\sim 0.86$ . El volumen de poro adsorbido es mayor para la muestra Pr0.63 con  $0.08 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

### Isoterma BET

### Adsorción BJH

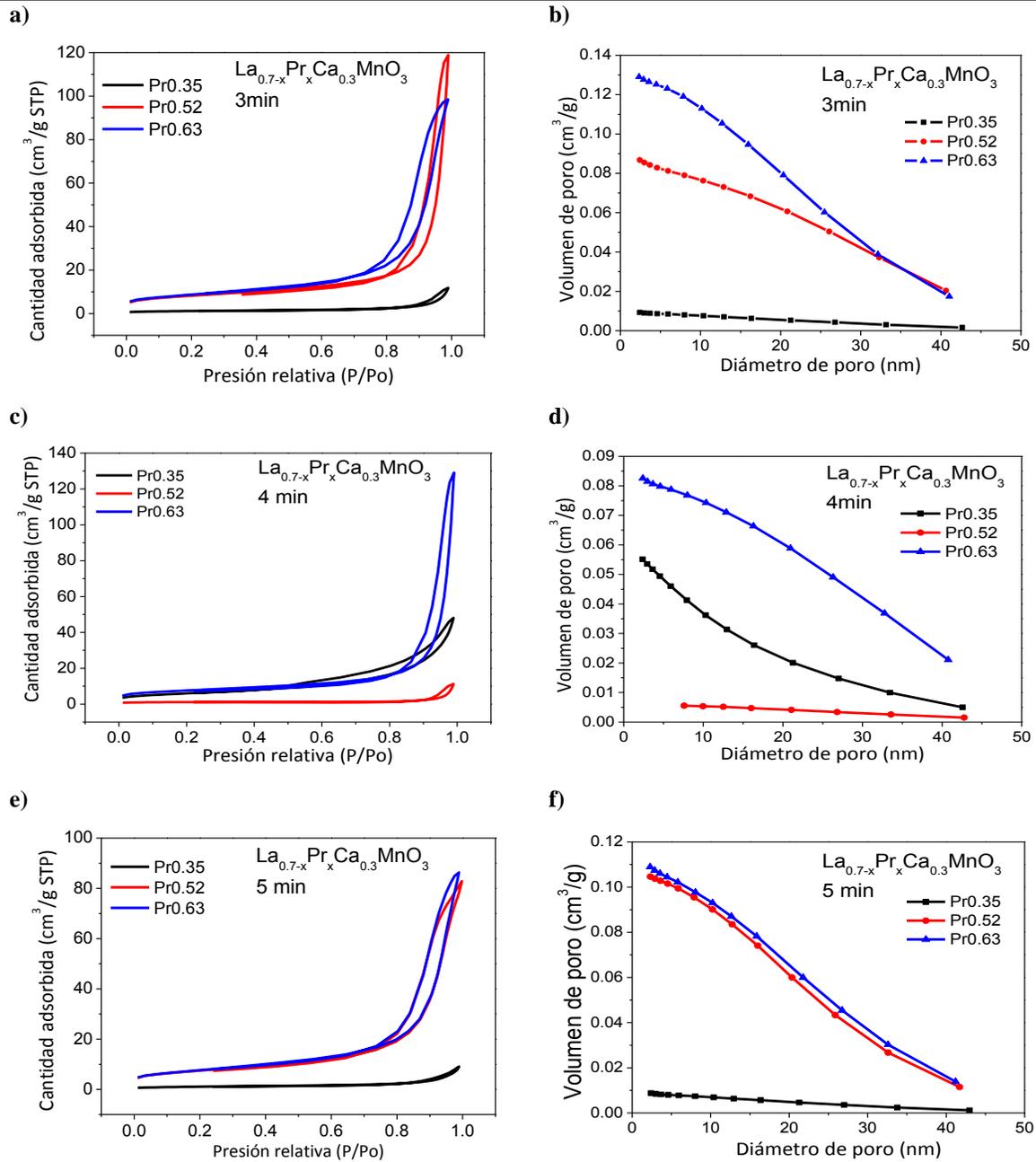


Figura 47. Isotermas BET y gráficas de adsorción de las perovskitas sintetizadas a 3, 4 y 5 minutos con diferente estequiometría

Finalmente en los polvos sintetizados a 5 minutos (Figura 47e-f) los isothermas de las perovskitas Pr0.52 y Pr0.63 mostraron tener el mismo comportamiento con la diferencia de la cantidad adsorbida que fue mayor para Pr0.63. Lo cual es consistente también con el volumen de poro.

Con base en estos resultados se ha observado que el tipo de poro de las perovskitas es mesoporoso. Hay influencia entre la cantidad adsorbida y el contenido de Pr en la muestra puesto que en los tres tiempos de síntesis la perovskita con mayor contenido de Pr es la que adsorbe más y tienen mayor volumen, la única excepción observada fue para las perovskitas sintetizadas a 4 min en donde el orden de adsorción fue Pr0.63>Pr0.35>Pr0.52. En referencia a la influencia del tiempo de síntesis, las perovskitas sintetizadas a 4 minutos fueron las que adsorbieron más comparados con los otros tiempos de síntesis y a mayor presión relativa aumenta esta cantidad. En referencia a volumen de poro a excepción de la Pr0.63 a 3 minutos, las perovskitas sintetizadas a 5 minutos presentan mayor volumen de poro.

Con base en las gráficas obtenidas, se adquirieron los datos que presentan en la Tabla 12 que son área de superficie, adsorción BJH, diámetro de poro BJH y tamaño de poro calculadas mediante la Ecuación 13. El tamaño de partícula se calculó utilizando la Ecuación 22:

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho_{th} S_{BET}} \quad (22)$$

Donde:

$d_{BET}$  = Tamaño de partícula de la muestra

$\rho_{th}$  = Densidad teórica de la muestra ( $gm^{-3}$ )

$S_{BET}$  = Área de superficie de la muestra ( $m^2g^{-1}$ )

La densidad teórica de la muestra  $\rho_{th}$  fue calculada mediante la Ecuación 23:

$$\rho_{th} = \frac{[PM][Z]}{[Volumen\ de\ celda][Na]} \quad (23)$$

Donde:

PM= Peso molecular de la muestra ( $\text{g mol}^{-1}$ )

Z= número de unidades fórmula de celda unitaria (Z=4)

Na= constante de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

En las perovskitas sintetizadas a 3 y 5 minutos hay un incremento del área de superficie en relación con la estequiometría de la perovskita. Comparando estas perovskitas se observa que el área de superficie de las muestras es mayor para las perovskitas sintetizadas a 3 min siendo la muestra Pr0.63 a 3 min la que presenta mayor área de superficie con  $31.31 \text{ m}^2/\text{g}$  con una adsorción BJH de  $38.30 \text{ m}^2/\text{g}$ , sin embargo, el tamaño de poro de 18.93 es cercano al de la perovskita Pr0.63 sintetizada a 5 minutos la cual presenta un área superficial menor. El incremento del contenido de Pr y la sustitución del La por Ca y Pr permite que el tamaño de poro aumente ya que estos elementos ocupan las posiciones en el sitio A de la perovskita, esto se observó en perovskitas  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  sintetizados por el método de combustión reportan áreas de superficie de  $19 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  en las cuales al doparse con Sr el área se incrementa de 22 a  $26 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (LSM) [154].

Tabla 12. Valores obtenidos de área de superficie y tamaño de poro de las perovskitas sintetizadas a 3, 4 y 5 minutos

Perovskitas	Área de superficie ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$\rho_{\text{th}}$ ( $\text{gcm}^{-3}$ )	dBET (nm)	Adsorción BJH ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Tamaño de poro (nm)
3 min					
Pr0.35	4.34	6.19	223	2.66	14.64
Pr0.52	29.31	6.25	32	20.26	22.50
Pr0.63	31.31	6.25	30	38.30	18.93
4 min					
Pr0.35	21.71	6.23	44	21.94	12.68
Pr0.52	3.90	6.26	245	0.896	14.60
Pr0.63	27.06	6.26	35	17.91	24.05
5 min					
Pr0.35	4.03	6.19	240	2.76	12.37
Pr0.52	26.91	6.25	35	26.70	17.60
Pr0.63	27.66	6.25	34	28.90	18.58

En perovskitas de  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$  sintetizadas por el método de combustión de sol-gel asistido por microondas [101], se determinaron áreas de superficie de  $1.35 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ( $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ )  $8.32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a tamaños de partícula de  $113.7 \text{ nm}$  en muestras calcinadas a  $600$ ,  $800$  y  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  en las que al aumentar la temperatura, el área de superficie disminuía debido al crecimiento de la partícula y a que éstas muestras estaban aglomeradas argumentando la importancia de obtener condiciones óptimas de calcinación.

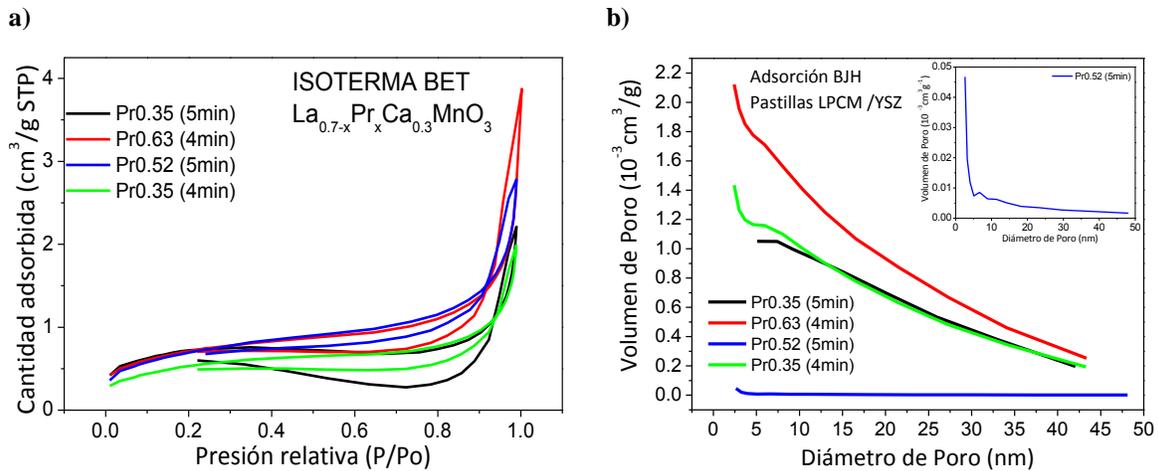
En perovskitas ortorrómbicas  $\text{ReFeO}_3$  (La, S, Eu, Gd), obtuvieron las perovskitas con un área superficial entre  $2.57$ - $2.68 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  después de sinterizarlas a  $800^\circ\text{C}$  y con tamaños de grano promedio de  $57.1$ -  $87.8 \text{ nm}$  [98]

No se observa una relación entre el tamaño de poro y área de superficie tal como se observó en los datos obtenidos de las perovskitas sintetizadas a 4 minutos la cual hay un crecimiento en el tamaño de poro conforme al crecimiento de Pr aún y cuando el área superficial es menor para la perovskita Pr0.52 con un área de superficie de  $3.90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

Se observó también que el tamaño de las nanopartículas de las muestras es menor para las perovskitas con mayor contenido de Pr0.63, las perovskitas Pr0.52 a 4 minutos y Pr0.35 a 3 y 5 minutos son las que muestran mayor tamaño de partícula y esto puede deberse a la formación de aglomeraciones de estas nanopartículas. No se observa una tendencia en cuanto al tiempo de síntesis con el tamaño de las perovskitas.

### **5.6.2 Determinación de área superficial de perovskitas LPCM/YSZ**

Se realizó el análisis a las pastillas LPCM/YSZ de muestras sintetizadas a 4 minutos  $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ; y las perovskitas sintetizadas a 5 minutos de  $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.18}\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . En la Figura 48a-b se muestra la isoterma obtenida y la adsorción BJH.



**Figura 48. Isotherma BET (a) y gráfica de adsorción BJH (b) de las pastillas perovskitas LPCM/YSZ**

La cantidad adsorbida de estas pastillas es muy cercana una de la otra, la cantidad máxima alcanzada fue de  $\sim 4 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  correspondiente a la muestra Pr0.63 4 min, de ahí siguió Pr0.52 5 min, Pr0.35 5 min y Pr0.35 4 min. En la gráfica de adsorción BJH el volumen de poro máximo fue de  $2.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  para la muestra Pr0.63 4 min, y la que presenta menor volumen de poro fue la muestra Pr0.52 a 5 min con un volumen máximo de  $0.05 \times 10^{-3} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Se observa la misma tendencia para los polvos en lo que respecta a las muestras de Pr0.63. Otro de los factores que se toman en cuenta para las pastillas es la presión utilizada para compactarlas ya que afecta en el acomodo de los granos de las pastillas, reduce el tamaño de poro y la formación de aglomeraciones.

En la Tabla 13 se muestran los valores de área de superficie adsorción BJH, diámetro de poro BJH, tamaño de poro de las pastillas perovskitas LPCM/YSZ y área de superficie en  $\text{cm}^2$  que fue calculado mediante la siguiente conversión:

$$ASE_{BET} \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \cdot \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \cdot 400\text{mg} \cdot \frac{(100\text{cm})^2}{1\text{m}^2} \quad (24)$$

Para poder utilizarse posteriormente en las pruebas de EIS a alta temperatura.

**Tabla 13 Valores obtenidos de área de superficie y tamaño de poro de las pastillas perovskitas LPCM/YSZ**

<b>Perovskitas</b>	<b>Área de superficie (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área de superficie (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Adsorción BJH (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tamaño de poro (nm)</b>
4 min				
Pr0.35	1.9749	7899.6	0.636	5.45
Pr0.63	2.5785	10314.0	0.923	5.79
5 min				
Pr0.35	2.591	10363.6	0.202	4.53
Pr0.52	2.5592	10236.8	1.188	5.91

Los datos de la tabla muestran que el área de superficie de las pastillas está entre 1.97-2.59 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. La perovskita Pr0.35 a 4 min, presenta menor área de superficie mientras que el área de las otras muestras está cercana una de la otra. Se observaron diferencias en cuanto a la adsorción BJH ya que la muestra Pr0.52 5 min presenta el valor más alto con 1.188 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> con un tamaño de poro mayor con 5.91 nm. En literatura se ha encontrado que perovskitas La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.7</sub>Cr<sub>0.3</sub>O<sub>3-x</sub> estudiados como posibles materiales de ánodo en SOFCs obtuvieron áreas de superficie de 5.87, 4.41 y 1.71 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (1100, 1200 y 1300 °C, respectivamente). La disminución del área se debió al incremento de la temperatura de calcinación y a la aglomeración de las partículas. Al aumentar la temperatura disminuyó la porosidad del ánodo confirmando que el aumento en el área de superficie de los materiales calcinados a menor temperatura puede contribuir al incremento de las distancias de las fronteras de triple fase y al incremento del desempeño de la celda [155]. Es por esto que el tener mayor área de superficie incrementaría las fronteras de triple fase de la muestra la que darían a las muestras Pr0.35 y Pr0.52 a 5 min y Pr0.63 a 4 min la posibilidad de tener mayor frontera de fase triple. También se considera el tamaño de poro ya que entre mayor tamaño de poro puede adsorber mayor oxígeno para aumentar la eficiencia de la pastilla en las pruebas de EIS a alta temperatura. En la Tabla 13, se observa que la muestra Pr0.52 a 5 min es la que tiene mayor tamaño de poro con 5.91 nm.

## 5.7 Coeficiente de Expansión Térmica

En la Figura 49 se muestra la gráfica del porcentaje de expansión lineal ( $\Delta L/L_0$ ) con respecto a la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ). El incremento de las señales a 600 y 800  $^{\circ}\text{C}$  es en donde la temperatura se mantuvo constante durante 1 hora.

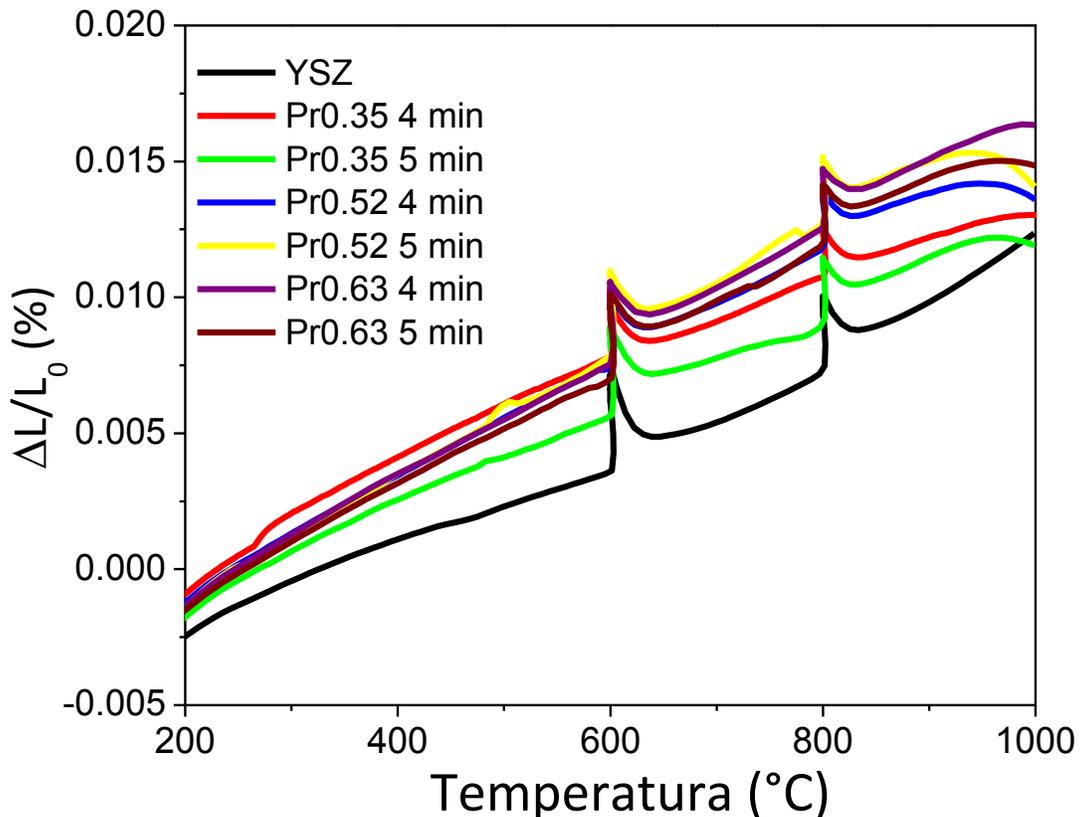


Figura 49. Gráfica de TEC para las perovskitas sintetizadas a 4 y 5 minutos y el electrolito YSZ

El coeficiente de expansión térmica se calculó con base en la gráfica de corrección tomada de la gráfica de expansión lineal ( $\Delta L/L_0$ ) con respecto a la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) de la alúmina.

En base a la gráfica de la Figura 49 se observaron que las gráficas de las perovskitas son cercanas y muestran un comportamiento similar entre ellas. Sin embargo, no están tan cercanas con respecto al YSZ mostrando así, que tienen un mayor incremento con respecto a ésta. Las perovskitas Pr0.35 a 4 y 5 minutos son las que se acercan más al electrolito. Se observó también cambios en la pendiente de las perovskitas desde 200 a 600  $^{\circ}\text{C}$ , de 600 a 800  $^{\circ}\text{C}$  y de 800 a 1000  $^{\circ}\text{C}$  afectado por los periodos estacionarios a 600 y 800  $^{\circ}\text{C}$ .

Los cambios en la pendiente del TEC pueden deberse ya sea por la formación de las vacancias de oxígeno, reducción de cationes en el sitio B o a una transición de fases como sucedió para las perovskitas  $\text{LnBaCoFeO}_{5+\delta}$  (Ln= Pr y Nd) que observaron cambios a la pendiente a 300 °C por la formación de las vacancias de oxígeno y por la reducción de cationes Fe/Co de valencia alta (+3) a baja (+2) [96]. Los cambios de la pendiente en perovskitas  $(\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{1-x}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  fueron observados a 500 °C ocasionado por una transición de fases debido al cambio de la distorsión de Jahn- Teller observado para  $\text{PrMnO}_3$  a 540°C [29].

Utilizando la Ecuación 16 se determinó el coeficiente de expansión térmica experimental de las pastillas perovskitas que se presenta en la Tabla 14:

**Tabla 14. Valores de TEC del electrolito YSZ y de las pastillas de las perovskitas sintetizadas a 4 y 5 minutos**

Muestra	TEC ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )			TEC promedio ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
	600°C	800°C	1000°C	
YSZ	5.62	9.92	12.17	9.24
$\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$				
4 min	14.15	3.88	4.23	7.42
5 min	8.97	7.58	10.02	8.86
$\text{La}_{0.18}\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$				
4 min	12.10	12.33	6.68	10.37
5 min	13.64	14.72	9.73	12.70
$\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$				
4 min	12.93	14.91	10.89	12.91
5 min	11.73	15.17	10.76	12.55

Los valores que se obtuvieron del TEC están en el intervalo de 600 hasta 1000 °C. Se encuentran entre  $6.68 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  hasta  $15.17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Se calculó el TEC promedio obteniéndose valores de  $9.24 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para el electrolito YSZ y valores entre  $8.86 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  hasta  $12.91 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , en las cuales están dentro de los valores registrados en la literatura para estas perovskitas. Se observó en esta tabla un incremento en el TEC al aumentar el tiempo de síntesis de las perovskitas para un mismo contenido de Pr. Con el incremento del contenido de Pr de 0.35 a 0.52 se observó un incremento del TEC de 3 a 4 unidades, del incremento de Pr de 0.52 a 0.63 el incremento fue menor e incluso para la perovskita  $\text{Pr}_{0.63}$  a 5 minutos el TEC es menor comparado con la perovskita  $\text{Pr}_{0.52}$  a 5 minutos.

El aumento del TEC se puede deber a diferentes propiedades. Una de ellas es el aumento de las vacancias de oxígeno al sustituir o dopar cualquiera de los elementos del sitio A y B de la estructura. Esto fue observado en perovskitas de  $\text{LaCaMnO}_3$ , de estructura ortorrómbica, en donde su TEC aumentaba al sustituir Sr por Ca ya que el reemplazo del  $\text{La}^{+3}$  por  $\text{Ca}^{+2}$ , que es más pequeño, se crean las vacantes de  $\text{O}^{2-}$  en la red. Así, a mayor cantidad de Ca, mayor es la cantidad de vacancias de  $\text{O}^{2-}$  y aumenta el TEC. Los valores de TEC obtenidos es cercano al electrolito YSZ ( $9-11 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) [28] mostrando buena compatibilidad para ser utilizado como material de electrolito [156]

Ullman et al [157], al estudiar diversas perovskitas base Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Mg determinaron que los TEC se incrementaban para las manganitas de La a ferrita de Sr y la ferrita de La a cobaltita de Sr. Las fuerzas de atracción electrostática y fuerzas de repulsión dentro de la red determinan la expansión térmica del material. Estas fuerzas están en función de las cargas positivas y negativas y sus locaciones en la red. Por lo tanto, que la expansión térmica se incrementa si las fuerzas de atracción disminuyen. También explicó que las vacancias de oxígeno aumentan de la sustitución de  $\text{A}^{+3}$  por  $\text{A}^{+2}$  y de la reducción parcial o de la descomposición térmica de  $\text{B}^{+3}$  o  $\text{B}^{+4}$  a  $\text{B}^{+2}$  y  $\text{B}^{+3}$ , respectivamente.

La movilidad de oxígeno a través de la vacancia es la base de la conductividad del ion óxido. En algunas composiciones de los óxidos tipos perovskitas las conductividades del ion óxido son tan altos como en los electrolitos sólidos. La expansión térmica depende de las fuerzas de atracción electrostática dentro de la red, que está en función de la concentración de las cargas positivas y negativas y sus distancias dentro de la red. La expansión térmica se incrementa si las fuerzas de atracción disminuyen. Para una estructura que muestra composición y estequiometría fija, el TEC es caracterizado sólo por las vibraciones de la red. Sin embargo, si hay pérdida de oxígeno debido al incremento de la temperatura o debido a la reducción de la atmósfera entonces el TEC se incrementará. La pérdida de oxígeno incrementa la movilidad iónica de los cationes, que a cambio incrementan el TEC.

En perovskitas de  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd, Sm y Gd } x<0.5$ ) sintetizadas por el método de estado sólido y descomposición térmica, obtuvieron un comportamiento de

coeficiente de expansión térmica (30-1000 °C) en donde el TEC incrementaba con el contenido de Sr y el contenido de composición apto para la tolerancia con el 8YSZ era de  $x=0.1$  y  $0.2$  en  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  y cambia al mayor contenido de Sr región desde Pr a Gd,  $x$  es  $0.3$  en Pr y Nd y más de  $0.4$  en Sm y Gd. [158]. En las perovskitas Pr0.35 a 4 y 5 minutos el TEC es muy bajo mostrando que la sustitución de La por Pr y Ca a esas cantidades no forma vacancias de oxígeno y las fuerzas de atracción no disminuyen. Pero para las perovskitas Pr0.52 y Pr0.63 se nota un claro aumento del TEC, interpretándose que hay mayor formación de vacancias de oxígeno la cual será de importancia para la determinación de la conductividad de los materiales.

Con base en el punto de vista de Mn, en perovskita de  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  por el método de sol-gel se observó el aumento del TEC al incrementar el contenido de Sr. El valor TEC obtenido para esta perovskita fue de  $10.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  mayor que la perovskita con un contenido de Sr de  $0.3$  ( $9.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Pero las vacancias de oxígeno ocurren también con la reducción de iones pequeños  $\text{Mn}^{+4}$  a iones  $\text{Mn}^{+3}$  más grandes, atribuyendo también el incremento de TEC a la formación de las vacancias de oxígeno o la reducción de los iones  $\text{Mn}^{+4}$  a  $\text{Mn}^{+3}$  [159].

En perovskitas de  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0, 0.15, 0.3, 0.4, 0.5$ ) sintetizadas por el método de citrato y pirólisis [160], se determinó el TEC al enfriar las muestras desde  $800-100$  °C. En este estudio se observó a temperaturas mayores a  $550$  °C hay un cambio en la pendiente de la gráfica atribuida a la transición de la estructura, a la pérdida de oxígeno en la red a altas temperaturas, y la formación de vacancias de oxígeno. Para cada  $V_{\text{O}}$ , que es formado, 2 iones Mn se reducen de un estado de valencia mayor a menor ( $\text{Mn}^{+4}$  a  $\text{Mn}^{+3}$ ). Adicionalmente, la reducción de los cationes Mn causa una disminución en la fuerza del enlace Mn-O de acuerdo a la segunda regla de Pauling incrementando así el tamaño del octaedro  $\text{MnO}_6$ . El coeficiente de expansión térmica de  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  se incrementa al incrementar el dopaje de Sr. Para la perovskita  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3\pm\delta}$  el TEC aumenta a  $13.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Alvarado Flores et al [161], reportaron que en ciertas perovskitas es posible la presencia de un alto valor de TEC, el cual está relacionado al cambio en el estado de valencia del

dopante del sitio B, radio iónico y/o spin [162]. Además, la conductividad iónica y el TEC aumentan al reducir las diferencias iónicas entre los enlaces A-O y B-O [163,164]. Como en el caso de las perovskitas de  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ , obtuvieron un valor alto de TEC debido al cambio en los estados de valencia entre  $\text{Mn}^{+4}$ ,  $\text{Mn}^{+3}$  y  $\text{Mn}^{+2}$ , lo cual conduce al aumento en el promedio del radio iónico del catión en el sitio B en alta temperatura [162]. Se ha reportado que el promedio de TEC de la perovskita  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  es de  $9.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  en aire, en un intervalo de temperatura de 60-950 °C [41]. Otro estudio sobre el material  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  mostró un TEC lineal de  $12.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  en atmósfera oxidativa en un rango de temperatura de 650-950 °C [165]. El promedio del TEC en la perovskita  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  es de  $11.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  en aire entre 30-900 °C, que es más elevado que el reportado anteriormente ( $9.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Otra de las perovskitas que muestran el efecto del TEC debido a la diferencia entre los enlaces A-O fue la perovskita  $\text{LnBaCoFeO}_{5+\delta}$  (PBCF y NBCF) [96], los valores de TEC que obtuvieron fueron de  $21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  y  $19.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente, en el intervalo de temperatura de 30 a 1000 °C obteniendo valores más bajos que  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (Ln=Pr y Nd) que tienen valores de  $21.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  y  $21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . La disminución de los valores de TEC se debe a la sustitución de Co por Fe ya que los enlaces Fe-O son más fuertes que el enlace Co-O.

En la Tabla 15 se muestran los valores de TEC de las perovskitas sintetizadas (remarcadas) junto con los TEC de las perovskitas mencionadas por Jiang et al [166].

**Tabla 15. Tabla de valores de TEC para diversas manganitas. Tomado de referencia [166]**

Muestra	TEC ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
YSZ	10.3
$\text{LaMnO}_3$	12.5
<b><math>\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3</math></b>	<b>8.86</b>
<b><math>\text{La}_{0.18}\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3</math></b>	<b>12.70</b>
<b><math>\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3</math></b>	<b>12.91</b>
$\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	11.9
$\text{CaMnO}_3$	17.5
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	10

Los valores mostrados en la Tabla 15 muestran que los materiales sintetizados están dentro de los parámetros de las perovskitas y que estos valores son cercanos al electrolito YSZ mostrando compatibilidad para ser utilizados como materiales de cátodo en las celdas SOFC.

## 5.8 Mediciones de conductividad directa

La resistividad eléctrica es uno de los indicadores más sensibles a los cambios de la naturaleza del enlace químico. En general, la resistividad eléctrica es inversamente proporcional a la densidad y la movilidad. Un cambio en la naturaleza del enlace químico altera la densidad, y los cambios estructurales alteran la movilidad. La determinación de la temperatura dependiente de la resistencia eléctrica es una herramienta importante para explicar la naturaleza del estado basal, los diagramas de fase, las propiedades eléctricas, electrónicas y magnéticas y las inestabilidades observado de los materiales estudiados para este tipo de desarrollo.

### 5.8.1 Método de 4 puntas a temperatura ambiente

Los valores de resistencia, resistividad y conductividad que se muestran en la **¡Error! No e encuentra el origen de la referencia.** fueron calculados aplicando las Ecuaciones 12, 14 y 15.

**Tabla 16. Valores de resistencia y conductividad de las perovskitas sintetizadas por el método de microondas**

Perovskita	Tiempo de síntesis (min)	Potencial máximo (V)	Resistencia ( $\Omega$ )	Resistividad ( $\Omega\text{cm}$ )	Conductividad ( $10^{-4}\text{Scm}^{-1}$ )
$\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	3	0.07	3842.70	2453.07	4.08
	4	0.065	7757.46	4952.14	2.02
	5	0.05	744.34	475.17	21.04
$\text{La}_{0.18}\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	3	0.08	2299.94	1468.22	6.81
	4	0.1	852.93	544.48	18.4
	5	0.20	3429.55	2189.33	4.57
$\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	3	0.08	2256.77	1440.66	6.94
	4	0.08	3696.94	2360.02	4.24
	5	---	---	---	----

Los valores de potencial máximo se encuentran entre 0.05-0.2 V. Para la perovskita Pr0.63 a 5 minutos no se pudo obtener un comportamiento lineal de resistividad. Se esperaba tener valores de conductividad del orden de  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ . Las perovskitas presentan valores desde 2.02 hasta 6.81 del orden de  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ . Las perovskitas que presentaron mayor

conductividad fueron las perovskitas Pr0.52 a 4 minutos con una conductividad de  $18.4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  y Pr0.35 a 5 minutos con una conductividad de  $21.04 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ .

Estos resultados muestran la importancia de incrementar la temperatura de la pastilla de las perovskitas para que permita la formación de los sitios vacantes de oxígeno y la promoción del transporte de electrones como se observó en las caracterizaciones de TGA y TEC para aumentar la conductividad del material.

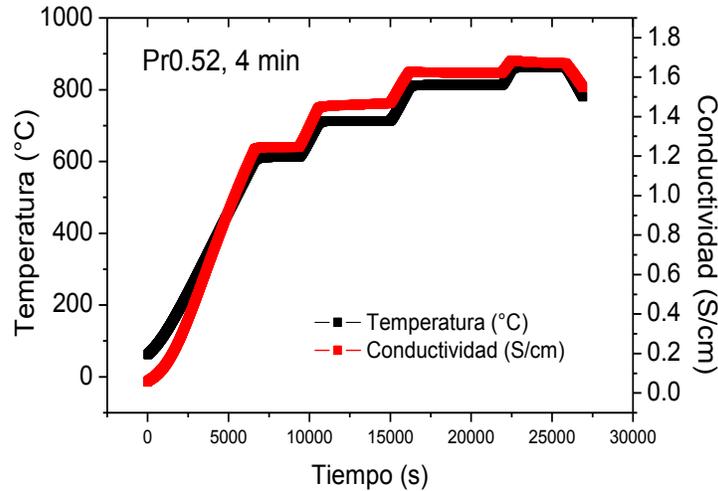
Esta caracterización fue la primera aproximación en la determinación de la conductividad del material. Posteriormente se realizaron mediciones de conductividad en dependencia del incremento de la temperatura a las pastillas de las perovskitas con diferente contenido de praseodimio.

### **5.8.2 Método de van der Pauw**

Este método es utilizado para medir la resistividad de una muestra de forma arbitraria y es aplicable cuando se satisfacen las siguientes condiciones [167]:

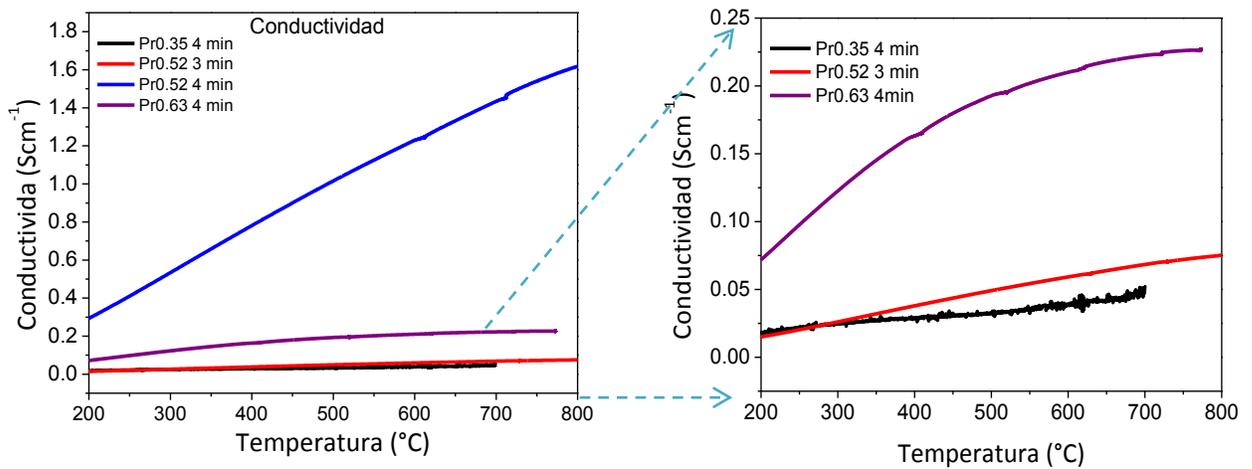
- a) Los contactos están en la circunferencia de la muestra
- b) Los contactos son suficientemente pequeños
- c) La muestra es homogénea en espesor
- d) Los contactos deben ser colocados en la periferia de la muestra.

En esta experimentación los contactos fueron colocados en ángulo de  $90^\circ$  y se obtenían los datos de temperatura, tiempo, potencial, corriente, resistencia y conductividad. Se tomaron los datos de tiempo, temperatura y conductividad obteniéndose una gráfica como se muestra en la Figura 50:



**Figura 50.** Gráfica muestra de obtención del comportamiento de conductividad del material

Se graficaron los valores de conductividad vs temperatura (Figura 51) de las perovskitas sintetizadas a 4 minutos y de la muestra Pr0.52 sintetizada a 3 minutos.



**Figura 51.** Gráfica de conductividad de las pastillas perovskitas Pr0.52 a 3 minutos y de las perovskitas sintetizadas a 4 minutos, con acercamiento a las gráficas Pr0.52 3 min, Pr0.52 y Pr0.63 a 4 minutos

Los valores de conductividad obtenida de estas pastillas se encuentran entre 0.01 hasta 1.6 Scm<sup>-1</sup>. Como se mencionó anteriormente, el incremento de la temperatura favorece el aumento de la conductividad y esto sucede para estas muestras puesto que la conductividad aumentó desde el 10<sup>-5</sup> Scm<sup>-1</sup> a temperatura ambiente hasta 10<sup>-1</sup> Scm<sup>-1</sup> a temperatura de 800 °C. La perovskita Pr0.52 a 4 minutos mostró mejores resultados de conductividad al obtener una conductividad máxima de 1.6 Scm<sup>-1</sup> a 800 °C. Las perovskitas Pr0.35 a 4

minutos y Pr0.52 a 3 minutos si muestran un aumento de conductividad pero es menor al esperado ya que se obtuvieron conductividades de  $0.05 \text{ Scm}^{-1}$  para Pr0.52 a 3 minutos y en el caso de Pr0.35 la conductividad máxima reportada es de  $\sim 0.05 \text{ Scm}^{-1}$  a  $700^\circ\text{C}$ . Se esperaba que con el incremento del contenido de praseodimio, se incrementara la conductividad del material al incrementar la temperatura ya que en la literatura se reporta que el incrementar el contenido de dopaje de perovskita junto con el aumento de temperatura, se permite la formación de sitios vacantes, facilitando el paso de los iones y aumentando la conductividad, pero esto sólo se presentó para la perovskita Pr0.52 a 4 minutos.

En perovskitas LSM mezcladas de manera mecánica, han reportado la mejora de la conductividad al incorporar  $\text{Sr}^{+2}$  en la estructura, conforme aumenta el contenido de estroncio, se obtienen valores de conductividad desde  $200\text{-}300 \text{ Scm}^{-1}$  en intervalos de temperatura desde  $600\text{-}900^\circ\text{C}$  en la que la perovskita con un contenido de Sr de 0.50 presenta una mejor conductividad con menor resistencia a la polarización [168].

Las mediciones de conductividad de  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (PSM) desde 0 hasta 0.5 concluyen que la conductividad  $\sigma$  se incrementa con la temperatura para todas las composiciones, mostrando valores de conductividad de  $121.7 \text{ Scm}^{-1}$  a  $x=0.4$  a  $750^\circ\text{C}$ . Los valores de conductividad aumentan con el incremento de  $x$  debido al incremento de  $\text{Mn}^{+4}$  y la concentración de los transportadores de carga. La diferencia de carga entre los iones de  $\text{Pr}^{+3}$  y  $\text{Sr}^{+2}$  es compensada por la formación de los iones  $\text{Mn}^{+4}$ . Por lo tanto con el incremento de Sr, la concentración de  $\text{Mn}^{+4}$  se incrementa así como la conductividad [169]

Para las perovskitas sintetizadas, el aumento de conductividad puede explicarse de acuerdo a lo mencionado anteriormente tomando en cuenta el incremento del contenido de  $\text{Pr}^{+3}$  con la diferencia de carga de  $\text{Ca}^{+2}$  ya que aquí también se presenta una diferencia, hay un incremento de  $\text{Mn}^{+4}$  para compensar la diferencia de carga entre estos dos elementos aumentando los transportadores de carga e incrementando la conductividad.

En otro estudio de conductividad también hacen referencia a este tipo de comportamiento siendo éste el caso para las perovskitas  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  [170] en donde la

conductividad está asociada con los estados de valencia trivalentes y tetravalentes de los iones de Co y Fe ya que aquí se está dopando el sitio B. En este estudio la conductividad se incrementa alcanzando un máximo de conductividad desde 300- 500 °C para posteriormente disminuir. El aumento de la temperatura es atribuido al mecanismo del salto de polaron tipo p. En este sistema, los acarreadores de carga saltan entre los estados  $B_B^{\cdot} - O - B_B^x$  mostrando una conducción tipo p.

Para determinar el comportamiento del polarón se aplica la ecuación de Arrhenius de conductividad para obtener la energía de activación ( $E_a$ ) expresándose mediante la Ecuación 25:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (25)$$

La cual se despeja obteniéndose la Ecuación 26:

$$\ln\sigma = -\frac{E_a}{K}\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (26)$$

Donde:

$\sigma$  =conductividad del material ( $\text{Scm}^{-1}$ )

A= factor pre-exponencial

$E_a$ = energía de activación del salto

K = constante de Boltzmann ( $8.617 \times 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$ )

T= temperatura absoluta (K)

Obteniéndose las gráficas que se presentan en la Figura 52:

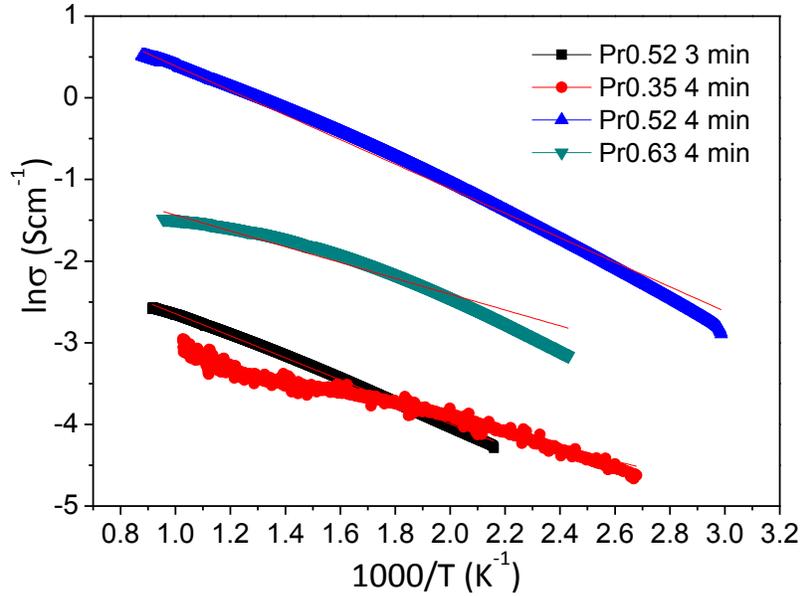


Figura 52. Gráfica de Arrhenius de las pastillas sintetizadas a 4 minutos

Obteniéndose los valores que se presentan en la Tabla 17:

Tabla 17. Valores de Energía de activación de las pastillas de las perovskitas analizadas		
Perovskita	Tiempo de síntesis (min)	Energía de activación (eV)
$\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	4	0.071
$\text{La}_{0.52}\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	3	0.1162
	4	0.1294
$\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	4	0.0835

De acuerdo con Patra et al [170], entre menor sea la energía de activación beneficia más el salto del electrón, por lo tanto, un incremento de la conductividad eléctrica es observado con el incremento de  $\text{Sr}^{+2}$  en el sitio A. Los valores que obtuvo de energía de activación para la conducción del polaron fueron de 10.80 y 27.42  $\text{kJmol}^{-1}$  para las muestras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  con contenido de Sr de 0.8 y 0.5, respectivamente. Por lo tanto, un incremento en la conductividad eléctrica se observa con el incremento de  $\text{Sr}^{+2}$  en el sitio A.

Particularmente, las perovskitas de Sr y Co mostraron la disminución de la conductividad con el incremento de la temperatura a regiones de alta temperatura. La pérdida de oxígeno

en la red de las perovskitas dopadas con Co0.8 y Fe0.2 a altas temperaturas resulta en la generación de vacancias de oxígeno y la eliminación de los electrones huecos como se expresa en la reacción:



Las vacancias de oxígeno actúan como trampas al azar de electrones y los electrones disminuyen la concentración de huecos a través de la eliminación [ 171 ]. Así, la conductividad eléctrica disminuye con el incremento de la temperatura debido a la disminución de la concentración del electrón hueco a través de la aniquilación así como la generación de vacancias de oxígeno que interrumpen la ruta del salto del polaron B-O-B. Este tipo de comportamiento no se observó en las perovskitas sintetizadas, al contrario con el incremento de la temperatura la conductividad aumentaba.

En el estudio de conductividad de perovskitas de  $Pr_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$  [160] a diferente contenido de Sr, se obtuvieron valores de conductividad desde 23 hasta  $226 \text{ Scm}^{-1}$  con el incremento de contenido de Sr, mencionando también, el modelo de conductividad del salto del polarón, en donde el salto de conducción ocurre cuando los iones del mismo tipo con diferente estado de oxidación, difieren por unidad, ocurriendo en los sitios equivalentes de la red y es observado en los óxidos de los metales de transición. En el caso de la perovskita  $Pr_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ , los cationes  $Mn^{+4}$  se forman y el sistema  $Mn^{+3}-Mn^{+4}$  pueden ser considerados como dos  $Mn^{+3}$  con un hueco adicional (conductividad tipo p). La conductividad de los saltos depende de la concentración de  $Mn^{+4}$ , así como su movilidad.

La conductividad se incrementa con el incremento de Sr en todos los casos. Se observa que la diferencia de carga entre los iones  $Pr^{+3}$  y  $Sr^{+2}$  es compensado por la formación de iones  $Mn^{+4}$ . Al incrementar Sr, la concentración de  $Mn^{+4}$  se incrementa (aumenta conductividad). La temperatura afecta tanto la movilidad y la concentración de los iones  $Mn^{+4}$ . La movilidad de los transportadores de carga ( $Mn^{+4}$ ) es activada con la temperatura debido a la formación de las vacancias de oxígeno, sin embargo, la extensión a la cual se forman las vacantes de oxígeno es limitada en el caso de las manganitas de tierras raras y el efecto del

incremento de la movilidad de los transportadores de carga permanece, aumentando la conductividad.

En la ecuación de Arrhenius, Kostoglou et al [160] consideran que el factor pre-exponencial A es un número de constantes como el número de transportadores de carga y la distancia promedio entre los iones Mn. El exponente s es igual a 1 o 3/2 en un sistema adiabático o saltos no adiabáticos respectivamente. En el caso de la manganita se presentó un sistema no adiabático. Al realizar la regresión lineal para obtener la energía de activación se obtuvieron valores desde 0.055 eV ( $x = 0.5$ ) hasta 0.147 eV ( $x = 0$ ). Las bajas energías de activación concuerdan con el mecanismo de conducción del salto del polarón. La mayor  $E_a$  para la muestra no dopada, puede deberse a la baja concentración de los transportadores. El valor de  $E_a$  para estos compuestos puede atribuirse a la transición estructural.

Comparando la información de la literatura con la experimental se pudo determinar la influencia del  $\text{Pr}^{+3}$  y su interacción con el  $\text{Ca}^{+2}$  para la formación de las vacantes de oxígeno y al cambio de valencia de  $\text{Mn}^{+3}$  a  $\text{Mn}^{+4}$  es el responsable que se obtuvieran menores valores de energía de activación con el incremento de la cantidad del Pr, aumentando los sitios vacantes para esta estructura perovskita.

## 5.9 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

El enfoque de este trabajo de investigación, está relacionado al cátodo ya que se ha reportado que la mayor pérdida de eficiencia de la celda SOFC se da en esta parte debido a la energía de activación de la reacción de electrodo  $O_2$ . Entre las estrategias que se han adoptado para reducir la resistencia de polarización del cátodo se encuentra el uso de óxidos mixtos, incrementando la zona de reacción más allá de la frontera de triple fase y el incremento del área específica del electrodo al utilizar nuevos materiales nanoestructurados [172,173].

Se realizaron medidas de impedancia a pastillas hechas a base de perovskitas  $La_{0.7-x}Pr_xCa_{0.3}MnO_3$  (LPCM) a diferente estequiometría ( $x= 0.35, 0.52$  y  $0.63$ ) y diferente tiempo de síntesis (4, 5 min) con una capa de electrolito YSZ. Las condiciones a las que se sometieron éstas pastillas LPCM/YSZ fueron a temperaturas de 600-800 °C, potenciales de 0.5 hasta 1.2 V y amplitudes de 0.06 y 0.08 V que se presentan a continuación en las siguientes secciones:

### 5.9.1 $La_{0.35}Pr_{0.35}Ca_{0.3}MnO_3/YSZ$ 4 min

En la Figura 53a-f se muestran las gráficas de Nyquist de esta pastilla donde se pudo observar la disminución de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) con el incremento de la temperatura y el potencial. A 600 °C, los valores de  $R_p$  máximo a 0.06 V de amplitud son de  $350 \Omega cm^2$  mientras que para 0.08 V es menor a  $700 \Omega cm^2$ . A un potencial de 1.2 V la resistencia disminuyó a  $200 \Omega cm^2$  a 0.06 V de amplitud y a  $\sim 350 \Omega cm^2$  para 0.08 V, respectivamente. Al aumentar la temperatura, la resistencia disminuyó de manera considerable como se muestra en la Figura 53c-f. A 700 °C (Figura 53c-d) la resistencia a una amplitud de 0.06 V presentó un máximo de  $\sim 70 \Omega cm^2$  mientras que, en 0.08 V de amplitud, fue de  $\sim 90 \Omega cm^2$ . Estas gráficas presentaron la disminución de la resistencia al incrementar el potencial, ya que, las gráficas de Nyquist presentan valores de resistencias similares en los potenciales de 1-1.2 V. Sin embargo, también se observó que a 0.08 V de amplitud se comienza a formar un segundo semicírculo mientras que a 0.06 V este semicírculo no se distingue. A 800 °C, (Figura 53e-f) se observó una reducción

significativa del valor de resistencia real máximo a 0.06 V de amplitud y potencial de 0.5 V de  $\sim 17 \Omega\text{cm}^2$  hasta obtener a 1.2 V una resistencia de  $\sim 13 \Omega\text{cm}^2$ , mientras que en amplitud de 0.08 V la resistencia no varía con respecto al valor del potencial obteniéndose resistencias de  $\sim 17 \Omega\text{cm}^2$  que son comparables con las resistencias a 0.06 V de amplitud, sin embargo, el comportamiento es diferente entre ellos, ya que, a 0.08 V se observa la tendencia a la formación de dos semicírculos, mientras que a 0.06 V no se observa la formación del segundo semicírculo, mostrando así, el efecto de la amplitud en la disminución del semicírculo y que a mayor amplitud, la resistencia imaginaria ( $-Z''$ ) presenta una menor magnitud. Los resultados de Nyquist sugieren que hay 2 procesos limitantes dentro de la perovskita Pr<sub>0.35</sub>/YSZ [173].

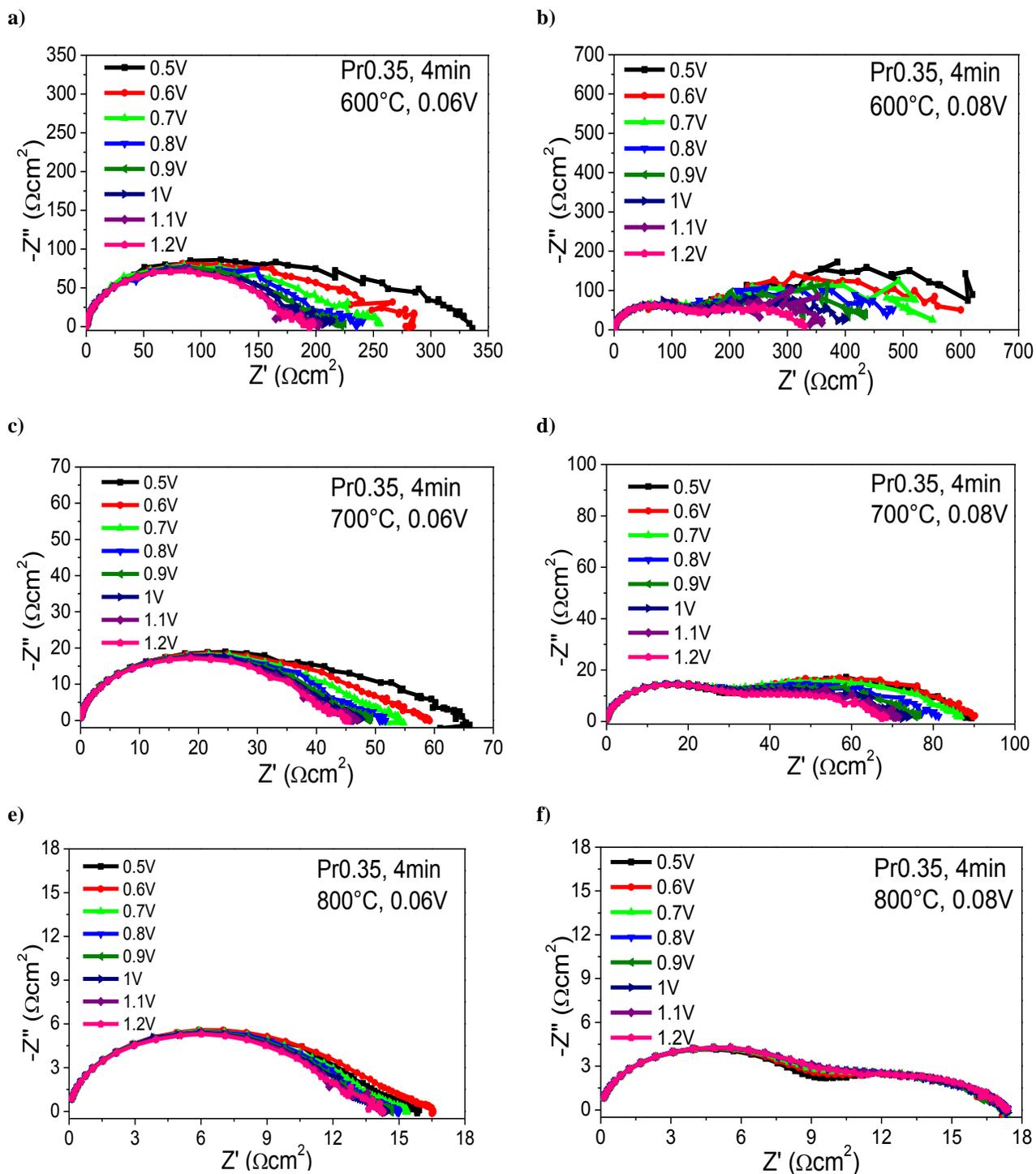
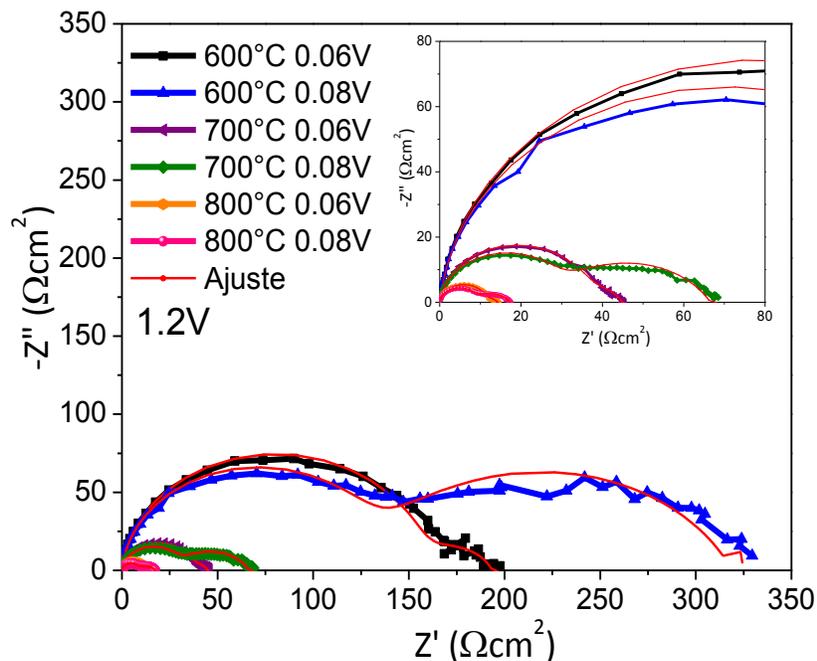


Figura 53. Gráfica de Nyquist de la pastillas perovskita  $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$  medida a 600, 700 y 800 °C; y a dos amplitudes diferentes de 0.06 y 0.08V

De las gráficas de Nyquist de la Figura 53a-f se tomaron las gráficas de menor resistencia con un potencial de 1.2 V y se determinó el circuito equivalente para cada una de ellas la cual se muestra en la Figura 54a-b

a)



b)

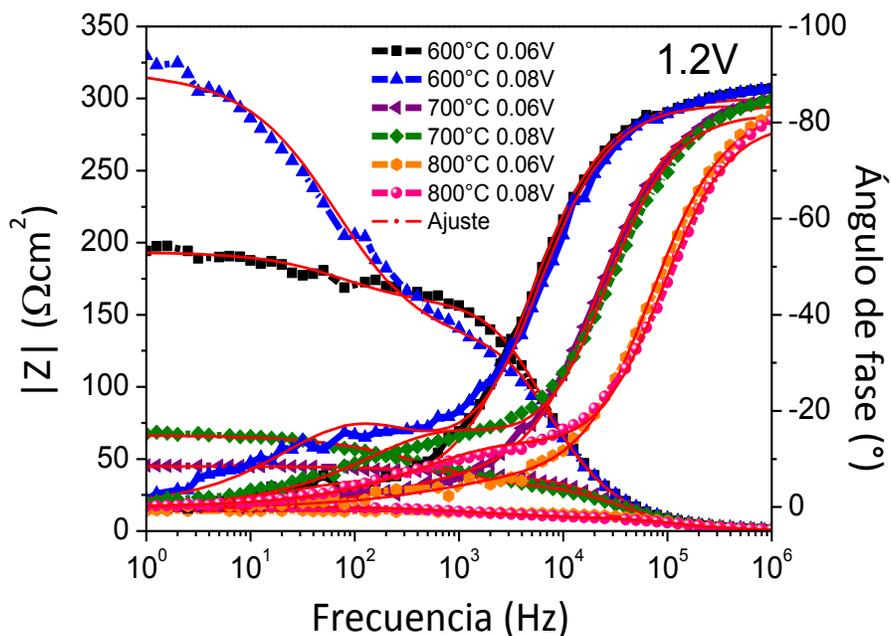


Figura 54. Gráfica de Nyquist (a), Bode y ángulo de fase (b) de la pastilla LPCM Pr<sub>0.35</sub>/YSZ

El circuito equivalente que se ajustó más a estas gráficas se presenta a la Figura 55 que corresponde a un circuito equivalente en serie de 3 resistencias con dos elementos de fase constante:

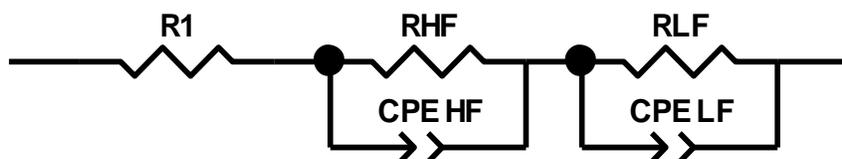


Figura 55. Circuito equivalente

Con base en este circuito se determinaron las contribuciones de las resistencias y los elementos de fase constante obteniéndose la resistencia total del cátodo las cuales se muestran en la Tabla 18:

Tabla 18. Datos obtenidos del circuito equivalente para pastilla perovskita Pr0.35/ LPCM 4 minutos

Temperatura (°C)	Amplitud (V)	$R_1$ ( $10^{-3} \Omega\text{cm}^2$ )	$R_{HF}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$CPE_{HF-T}$ ( $10^{-7} \text{Fcm}^{-2}$ )	$CPE_{HF-P}$	$R_{LF}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$CPE_{LF-T}$ ( $10^{-4} \text{Fcm}^{-2}$ )	$CPE_{LF-P}$	$\chi^2$ ( $10^{-3}$ )
600	0.06	2.53	157.2	3.49	0.9536	36.36	2.74	0.7560	3.54
	0.08	2.53	126.15	3.18	0.9672	193.02	0.77	0.7224	4.97
700	0.06	2.53	36.06	3.67	0.9542	8.79	2.10	0.7342	2.57
	0.08	1.27	27.83	3.28	0.9695	38.70	1.29	0.6823	3.69
800	0.06	1.27	11.11	3.82	0.9543	3.08	5.99	0.6639	2.31
	0.08	1.27	8.14	3.35	0.9703	9.16	3.41	0.6309	1.83

De acuerdo a los datos obtenidos en esta tabla se obtuvo un buen ajuste del orden de  $10^{-3}$ . Con base en la literatura,  $R_1$  está relacionado a la resistencia óhmica.  $R_{HF}$  está asociado a los procesos de transferencia de carga o fronteras de grano con el electrolito y  $R_{LF}$  corresponde a la resistencia a la polarización a bajas frecuencias atribuida a procesos de difusión, incluyendo la adsorción y desorción del oxígeno y la difusión del oxígeno en el bulto o la superficie [97].

La capacitancia o capacitancia Faradaica, es utilizada para medir la contribución a través del bulto hacia la transferencia de oxígeno debido al cambio de estequiometría del oxígeno en la película del óxido mixto [36].

En los resultados para esta perovskita, en la resistencia  $R_1$  se obtuvieron valores de 1.27 y  $2.53 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ . Las resistencias a altas frecuencias ( $R_{\text{HF}}$ ) son mayores comparados a las de baja frecuencia ( $R_{\text{LF}}$ ), este tipo de comportamiento está relacionado con el incremento de la resistencia eléctrica y la disminución de la resistencia iónica, exceptuando en las muestras a 0.08 V de amplitud y temperaturas de 600 y 700 °C donde se comenzó a formar el segundo semicírculo, cuando muestra este tipo de comportamiento indica que los procesos de difusión son el paso limitante de la reacción de reducción [97]. La disminución de la resistencia a 600 °C fue considerable al disminuir la amplitud y este mismo comportamiento se observó a una temperatura de 700 °C. Los valores de los elementos de fase constante en altas frecuencias ( $\text{CPE}_{\text{HF-T}}$ ) se encuentran entre 3.18-3.82 del orden de  $10^{-7} \text{Fcm}^{-2}$  mientras que a bajas frecuencias el  $\text{CPE}_{\text{LF-T}}$  varía entre 0.77-3.41 del orden de  $10^{-4} \text{Fcm}^{-2}$ . Los valores de  $\text{CPE}_{\text{HF-P}}$  presentan un comportamiento casi capacitivo y a bajas frecuencias ( $\text{CPE}_{\text{LF-P}}$ ) estos valores están entre 0.63-0.756 disminuyendo su valor con el incremento de la temperatura y la amplitud en el potencial de 1.2 V.

Se ha encontrado este tipo de circuitos en la perovskita de  $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$  de Kolchina et al [146]. Obtuvieron una gráfica de Nyquist de dos semicírculos las cuales implica dos pasos determinantes de reducción de oxígeno. Ellos atribuyen el intercepto en altas frecuencias con el eje  $Z'$  a la resistencia del electrolito, mientras que, las resistencias  $R_1$  y  $R_2$  corresponden a las frecuencias en altas y bajas frecuencias, respectivamente. En este trabajo realizaron una comparación de la eficiencia de la media celda al utilizar esta perovskita como cátodo junto con dos electrolitos diferentes GDC y LSM. Los valores de resistencia que obtuvieron fue que, en la celda con el electrolito GDC su resistencia fue de  $2.07 \Omega \text{cm}^2$  a 750 °C y con LSM su resistencia fue de  $2.6 \Omega \text{cm}^2$  en la misma temperatura. Esto lo atribuyen al cambio de estequiometría de las fases en la interfase electrodo/electrolito debido a la interdifusión del catión a través de la interfase al igual de la diferencia de la conductividad de los mismos electrolitos con la perovskita que tenga esas diferencias de la resistencia del área del material.

En el estudio de EIS a 950 °C de perovskita  $(\text{LS})_x\text{M}$  con diferentes valores de  $x$  (1, 0.97, 0.95 y 0.9) soportadas en un electrolito ScSZ las cuales fueron sinterizadas a 1200 y 1300

°C [174] afirman también que el intercepto con el eje real  $Z'$  es la resistencia óhmica ( $R_o$ ) tanto del electrodo como la del contacto asociado con las interfases. Mientras que la diferencia entre los interceptos de las frecuencias en altas y bajas frecuencias representan la resistencia a la polarización. El circuito equivalente que obtuvieron fue también un circuito en serie de tres resistencias y dos elementos de fase constante correspondiente a las resistencias en altas y bajas frecuencias. La sumatoria de estas dos resistencias representa  $R_p$  total. En este trabajo encontraron que los valores de  $R_o$  y  $R_p$  cambian para los electrodos sinterizados a 1200 y 1300 °C. La  $R_p$  disminuye al disminuir el valor de  $x$  en las celdas sinterizadas a 1200 °C. Mitterdorfer y Gauckler [175] reportaron que la adsorción disociativa de los iones oxígeno, difusión de superficie del oxígeno atómico; y la transferencia de carga contribuyen a la resistencia a la polarización. Las muestras sinterizadas a 1300 °C presentaron mayor  $R_p$  debido a la formación de LZO que actuó como aislante en el paso de disociación y en el paso de transferencia electrónica como sucedió en la perovskita  $LS_{0.97}M$  en la que obtuvo mayor resistencia a una temperatura de sinterización de 1300 °C.

Giulano et al [176], determinaron un circuito equivalente en serie de dos resistencias con sus elementos de fase constante en paralelo conectados en serie con la resistencia al electrolito y una inductancia a una media celda de la perovskita  $Pr_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.7}Ni_{0.3}$  (PSFN) como material de cátodo y un electrolito GDC. La resistencia en altas frecuencias lo asignan a la transferencia del óxido en la interfase electrodo/electrolito y la resistencia en bajas frecuencias lo designaron a la reacción de reducción del oxígeno. El proceso capacitivo lo adjudican al cambio en el contenido de oxígeno en el bulbo del electrodo, refiriéndose a la capacitancia química del orden de  $10^{-3}$  a  $10$   $Fcm^{-2}$  mostrando el cambio del defecto químico del bulbo dentro del material del electrodo, reportando valores de  $3.38 \times 10^{-3}$   $Fcm^{-2}$  para GDC/PSFN a 600 °C y que incrementa hasta  $3.56 \times 10^{-3}$   $Fcm^{-2}$  a 800°C. En este trabajo se observaron valores de capacitancia del orden de  $10^{-4}$   $Fcm^{-2}$  en bajas frecuencias. Estos valores de capacitancias lo relacionan al incremento de la concentración de las vacancias de oxígeno. Otras capacitancias que se observan son la doble capacitancia electrostática o las capacitancias de la frontera de grano que están en magnitudes más pequeñas. Los valores de capacitancia en altas frecuencia que reportan es de  $33 \mu Fcm^{-2}$  a

600 °C y  $55 \mu\text{Fcm}^{-2}$  a 800 °C para la celda YSZ/GDC/PSFN. En celdas de GDC/PSFN el valor de capacitancia en esta misma frecuencia alcanza a  $256 \mu\text{Fcm}^{-2}$  a 800°C debido a las diferentes interacciones en la interfase electrodo/electrólito entre los dos soportes de las medias celdas. El incremento de la capacitancia en proporción con el incremento de la temperatura fue interpretado como una acumulación de carga en la interfase electrodo/electrólito. En los valores de  $\text{CPE}_{\text{HF}}-T$  mostrados en la Tabla 18 se observó este comportamiento del incremento de la capacitancia respecto a la temperatura y la amplitud. Los valores de  $\text{CPE}_{\text{HF}}-T$  son menores para la amplitud de 0.08 V comparados con las capacitancias en una amplitud de 0.06 V.

Por lo tanto, de acuerdo a los resultados presentados el circuito  $\text{R}_{\text{HF}}/\text{CPE}_{\text{HF}}$  está asociado al oxígeno iónico ( $\text{O}^-$ ) que se presenta en la interfase cátodo/electrólito y la resistencia en bajas frecuencias  $\text{R}_{\text{LF}}/\text{CPE}_{\text{LF}}$  es asignado a la reacción de reducción de oxígeno. Esta resistencia proporciona información sobre la cinética de este proceso y su capacitancia se asocia a la carga almacenada en las vacancias de oxígeno del cátodo.

Con base en los datos obtenidos por el circuito equivalente se determinó el valor de la conductividad en cada una de las condiciones de temperatura y amplitud. Para ello, se sumaron los valores de resistencia a altas y bajas frecuencias ( $\text{R}_{\text{HF}} + \text{R}_{\text{LF}}$ ) para calcular la resistencia total ( $\text{R}_{\text{Total}}$ ) y determinar el valor de conductividad. Para ello se utilizó la Ecuación 28 tomando en cuenta los valores del espesor y del área de la pastillas de la perovskita

$$\sigma = \frac{L}{(R)(S)} \quad (28)$$

Donde:

$\sigma$  = conductividad del material ( $\text{Scm}^{-1}$ )

S= área de superficie del material tomando la ecuación del área de la circunferencia que es

$$A = \pi r^2 \quad (1.2821 \text{ cm}^2)$$

R = resistencia del material ( $\Omega$ )

L= espesor de la pastilla (0.15 cm)

Las conductividades correspondientes a la perovskita Pr0.35/ LPCM se presentan en la Tabla 19.

**Tabla 19. Valores de resistencia total y conductividad ( $\sigma$ ) para la pastilla Pr0.35/YSZ 4 min a 1.2V**

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Amplitud (V)</b>	<b>R<sub>HF</sub> (<math>\Omega\text{cm}^2</math>)</b>	<b>R<sub>LF</sub> (<math>\Omega\text{cm}^2</math>)</b>	<b>R<sub>Total</sub> (<math>\Omega\text{cm}^2</math>)</b>	<b><math>\sigma</math> (<math>10^{-4}\text{Scm}^{-1}</math>)</b>
600	0.06	157.2	36.36	193.57	6
	0.08	126.15	193.02	319.17	3.7
700	0.06	36.06	8.79	44.85	26.1
	0.08	27.83	38.70	66.54	17.6
800	0.06	11.10	3.08	14.19	82.4
	0.08	8.13	9.16	17.30	67.6

Los valores obtenidos de conductividad se encuentran del orden de  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ . Se observó un incremento de la conductividad con el incremento de la temperatura ya que la conductividad se incrementó desde  $2.02 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  (técnica de 4 puntas) hasta un máximo de  $82.4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  a  $800^\circ\text{C}$  y amplitud de 0.06 V.

A partir de estos valores se calculó la energía de activación (Figura 56) en las amplitudes de 0.06 V (Figura 56a) y 0.08 V (Figura 56b), respectivamente, utilizando la ecuación despejada de Arrhenius (Ecuación 26) y el valor de la pendiente calculada se multiplicó por la constante de Boltzman ( $8.617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ ) (Ecuación 29).

$$Ea = (m)(K) = (m)(8.617 * 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}) \quad (29)$$

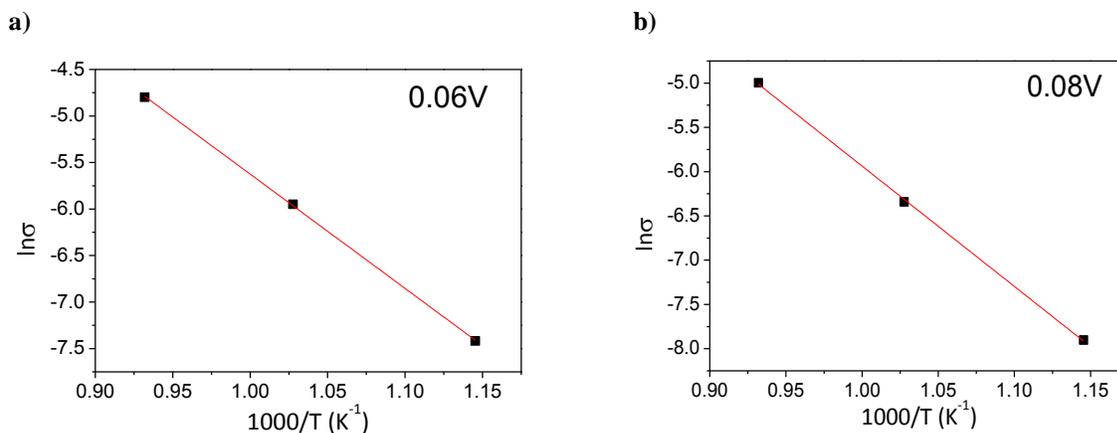


Figura 56. Gráfica de Energía de Activación para la muestra Pr0.35/YSZ a 0.06 V (a) y 0.08 V(b)

Los valores que se obtuvieron de energía de activación fueron de  $1.06 \times 10^{-3}$  eV a 0.06 V de amplitud y de  $1.17 \times 10^{-3}$  eV a 0.08 V obteniéndose valores cercanos entre estas dos amplitudes.

En la perovskita  $La_{1.6}Pr_{0.2}Sr_{0.2}CuO_{4-\delta}$  [146] mencionada anteriormente, obtuvieron dos valores de energía de activación al compararse con el electrolito de 1.58 eV con el electrolito LSGM y de 1.50 con el electrolito GDC las cuales no muestran mucha diferencia indicando que las propiedades del electrodo tienen mayor impacto en las características de la interfase electrodo/electrolito.

Se realizó un estudio a una pastilla LPCM/YSZ con la misma estequiometría con un tiempo de síntesis de 5 minutos para poder comparar el comportamiento electroquímico entre estas dos pastillas y determinar como afectó el tiempo de síntesis.

### 5.9.2 $La_{0.35}Pr_{0.35}Ca_{0.3}MnO_3/YSZ$ 5 min

En la Figura 57a-f se muestran las gráficas de Nyquist de esta pastilla en donde a 600 °C (Figura 57a-b) se obtuvieron valores de resistencia máxima de  $400 \Omega cm^2$  a 0.06 V de amplitud y de  $\sim 460 \Omega cm^2$  a 0.08 V de amplitud. Las gráficas con un menor potencial mostraron ser inestables, posiblemente debido a la interacción que tiene esta muestra con el electrolito YSZ en donde a 600 °C todavía no se activa y se estabiliza el electrolito. El comportamiento inestable se observa en todos los potenciales a una amplitud de 0.06 V afectando también en la resistencia ya que disminuye hasta  $\sim 300 \Omega cm^2$  a una amplitud de

1.2 V. En esta misma temperatura a una amplitud de 0.08 V (Figura 57b), se observan gráficas de Nyquist más estables a partir de 1 V al igual de una disminución de la resistencia de  $\sim 400 \Omega\text{cm}^2$  a 0.9 V hasta  $\sim 250 \Omega\text{cm}^2$  a 1 V. El comportamiento en estas dos gráficas fue la formación de un semicírculo grande. Al incrementarse la temperatura a 700 °C se observó una disminución significativa de la resistencia de  $400 \Omega\text{cm}^2$  (600 °C) hasta  $80 \Omega\text{cm}^2$ . En estas gráficas de la Figura 57c-d se observó la disminución de la resistencia con respecto al incremento del potencial en las dos amplitudes al igual de presentar un comportamiento similar de formación de un semicírculo grande y de un semicírculo pequeño. La resistencia observada a un potencial de 1.2 V fue de  $\sim 50 \Omega\text{cm}^2$  a 0.06 V de amplitud y de  $\sim 45 \Omega\text{cm}^2$  a 0.08 V de amplitud. A 800 °C (Figura 57e-f), se observó la disminución de la resistencia obteniéndose un máximo de  $16 \Omega\text{cm}^2$  a un potencial de 0.5 V; observándose también la disminución de la resistencia al aumentar el potencial en la cual registró un valor menor de  $12 \Omega\text{cm}^2$  a 1.2 V de potencial en las dos amplitudes. La diferencia que se observó en estas dos amplitudes fue la disminución de la resistencia imaginaria ( $-Z''$ ) en una amplitud de 0.06 V incrementando los valores de resistencias reales para cada gráfica, incrementando la magnitud del primer semicírculo al disminuir la amplitud de 0.06 a 0.08 V.

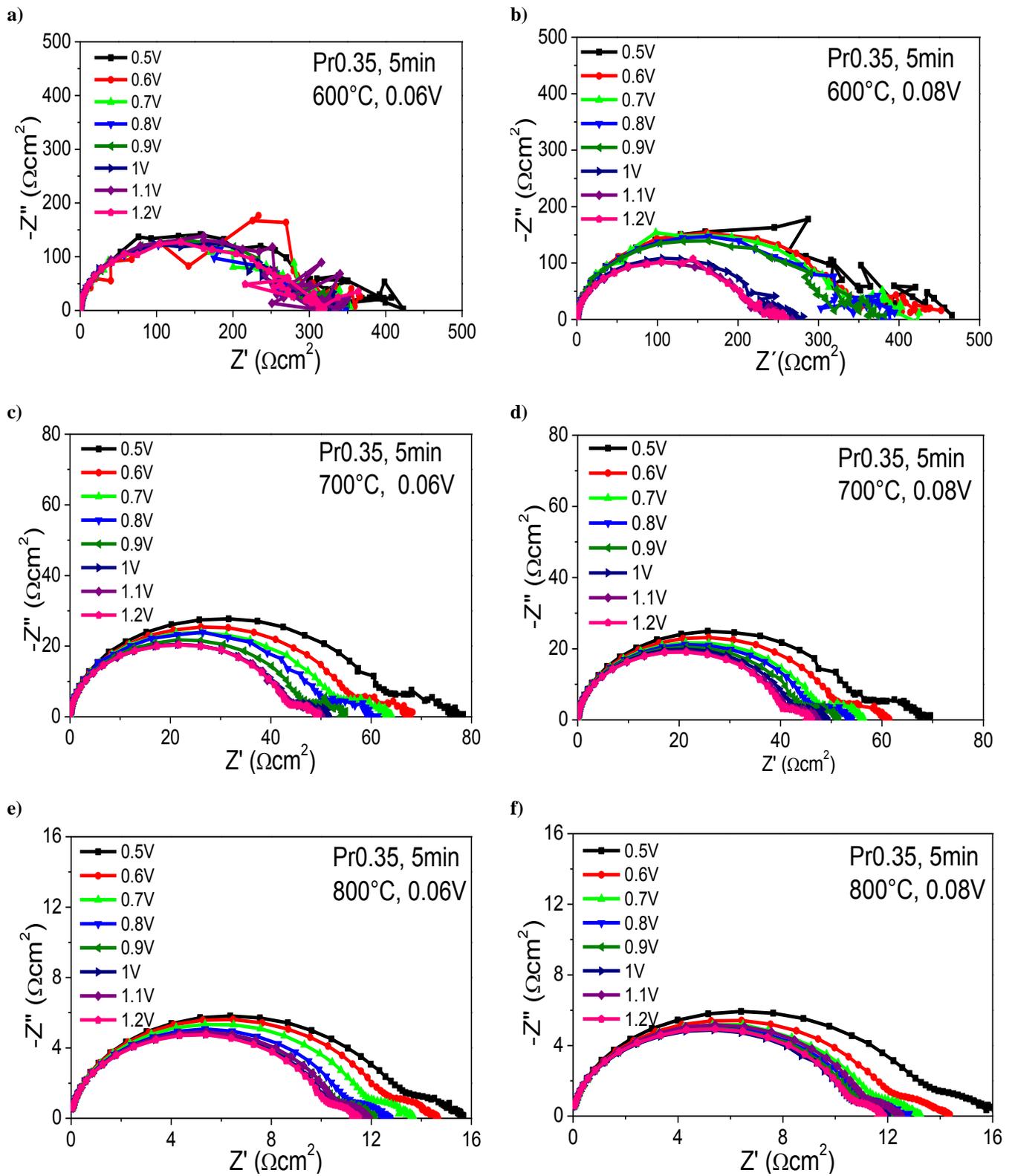
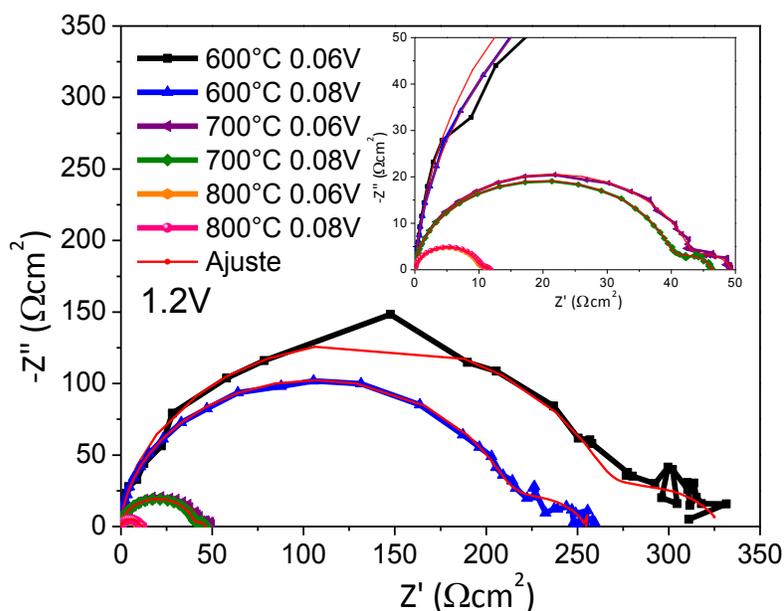


Figura 57. Gráfica de Nyquist de la pastilla perovskita  $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$  5 min medida a temperatura  $600$ ,  $700$  y  $800^\circ\text{C}$ ; y amplitudes de  $0.06$  y  $0.08\text{V}$

Para determinar el circuito equivalente y determinar la contribución de las resistencias (Figura 58 a-b), se tomaron las gráficas a un potencial de 1.2 V ya que mostraron menor resistencia en las tres temperaturas y en las dos amplitudes.

a)



b)

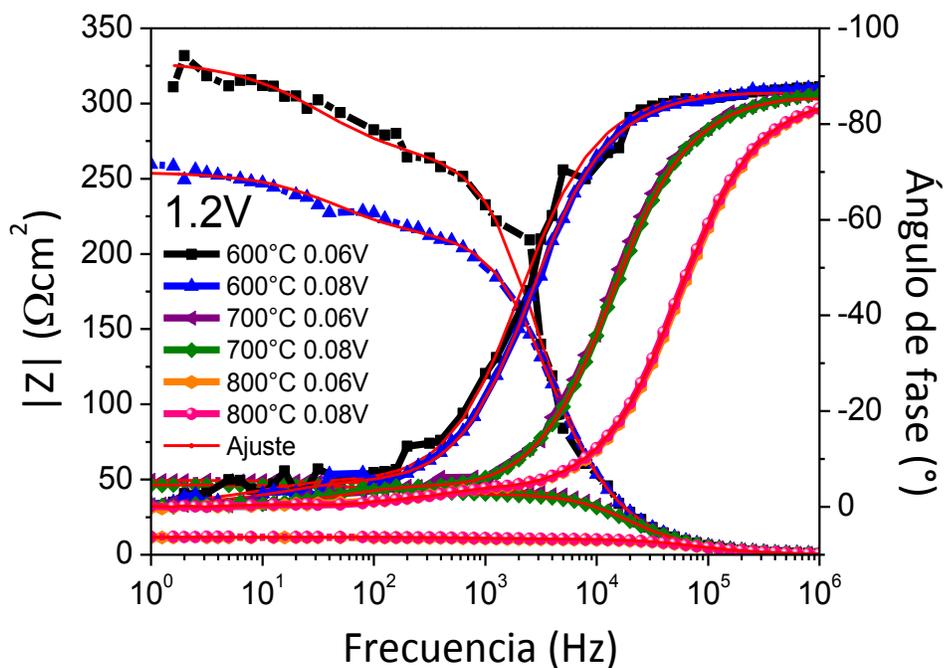


Figura 58. Gráficas de Nyquist (a), Bode y ángulo de fase (b) de la pastilla perovskita LPCM Pr<sub>0.35</sub>/YSZ 5 minutos

En la Figura 58a se observó el efecto de la temperatura y de la amplitud ya que a 600 °C la resistencia disminuyó de  $\sim 325 \Omega\text{cm}^2$  para una amplitud de 0.06 V y a  $250 \Omega\text{cm}^2$  a una amplitud de 0.08 V. A 700 °C la resistencia obtenida fue de  $50 \Omega\text{cm}^2$  a 0.06 V y de  $\sim 45 \Omega\text{cm}^2$  a 0.08 V de amplitud, en 800 °C las resistencias y comportamientos en estas dos amplitudes son muy similares. El circuito equivalente que se ajustó más en estas gráficas fue el circuito en serie de tres resistencias con dos elementos de fase constante que se presentó en la Figura 55.

Los valores de cada contribución del circuito para esta perovskita se muestran en la Tabla 20:

**Tabla 20. Valores de circuitos equivalentes de pastilla Pr0.35/ YSZ a 5 minutos**

Temperatura (°C)	Amplitud (V)	$R_1 (10^{-3} \Omega\text{cm}^2)$	$R_{HF} (\Omega\text{cm}^2)$	$CPE_{HF-T} (10^{-7} \text{Fcm}^{-2})$	$CPE_{HF-P}$	$R_{LF} (\Omega\text{cm}^2)$	$CPE_{LF-T} (10^{-4} \text{Fcm}^{-2})$	$CPE_{LF-P}$	$\chi^2 (10^{-3})$
600	0.06	9.65	261.11	3.71	0.9769	67.57	2.91	0.7445	18.74
	0.08	9.65	209.57	3.85	0.9737	44.91	2.80	0.7747	1.54
700	0.06	11.71	42.79	4.07	0.9706	6.55	4.04	0.8552	1.36
	0.08	11.71	39.83	4.12	0.97	6.51	5.18	0.8169	0.25
800	0.06	9.65	9.82	4.28	0.9703	1.64	10.72	0.727	0.13
	0.08	28.94	10.13	3.98	0.9758	1.64	8.074	0.7512	0.56

En la Tabla 20 se muestra un buen ajuste en el orden de  $10^{-3}$ , solamente a las condiciones de 600 °C y 0.06 V muestra un ajuste mayor de  $18.74 \times 10^{-3}$ , esto puede deberse a que en bajas frecuencias el comportamiento de la gráfica de resistencia es variable. Los valores de resistencia  $R_{HF}$  es mayor a las resistencias  $R_{LF}$  y se observaron valores variables de los elementos de fase constante CPE-T tanto en altas frecuencias como en bajas frecuencias. En  $CPE_{HF-P}$  se obtuvieron valores cercanos a 1 acercándose a un comportamiento casi capacitivo y en el elemento de fase constante a bajas frecuencias se obtuvieron valores entre 0.72 y 0.85. Se observó también el incremento de  $CPE_{HF-T}$  con base en el incremento de la temperatura y las capacitancias son menores en las amplitudes de 0.08 V comparados con 0.06 V, excepto a 700 °C en donde muestra mayor capacitancia la amplitud de 0.08 V. Para obtener los valores de conductividad se utilizó la Ecuación 28. En la Tabla 21 se muestran los valores de conductividad obtenidas al sumar las resistencias a altas y bajas frecuencias:

**Tabla 21. Valores de resistencia total y conductividad ( $\sigma$ ) para la muestra Pr0.35/YSZ 5 min**

Temperatura (°C)	Amplitud (V)	R <sub>2</sub> ( $\Omega\text{cm}^2$ )	R <sub>3</sub> ( $\Omega\text{cm}^2$ )	R <sub>Total</sub> ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\sigma$ ( $10^{-4}\text{Scm}^{-1}$ )
600	0.06	261.11	67.57	328.68	3.6
	0.08	209.57	44.91	254.48	4.6
700	0.06	42.79	6.55	49.34	23.7
	0.08	39.83	6.51	46.34	25.2
800	0.06	9.82	1.64	11.46	102.1
	0.08	10.13	1.64	11.77	99.4

Los valores que se obtuvieron de conductividad fueron de 3.6 y de 102.1 del orden de  $10^{-4}\text{Scm}^{-1}$ . Las condiciones donde se obtuvo mayor conductividad fue a 800 °C a una amplitud de 0.06 V obteniéndose una conductividad de  $102.1 \times 10^{-4}\text{Scm}^{-1}$ . Estos valores se compararon con la pastilla Pr0.35 sintetizada a 4 minutos la cual obtuvo una conductividad de  $82.4 \times 10^{-4}\text{Scm}^{-1}$  a las mismas condiciones. Los valores de conductividad de estas dos pastillas fueron similares a las temperaturas de 600 y 700 °C, donde se observó un aumento de la conductividad fue a 800 °C ya que los valores se incrementaron en casi 3 unidades para la muestra sintetizada a 5 minutos.

Para esta pastilla se determinó también la energía de activación como se muestra en la Figura 59 en las amplitudes a 0.06V (Figura 59a) y 0.08V (Figura 59b), respectivamente. Se obtuvieron valores de energía de activación de  $1.35 \times 10^{-3}\text{Scm}^{-1}$  (0.06 V) y de  $1.24 \times 10^{-3}\text{Scm}^{-1}$  (0.08 V). Al comparar la energía de activación con la energía de activación de la pastilla Pr0.35/YSZ a 4 minutos, se determinó que la muestra sintetizada a 4 minutos presentan menor energía de activación en las dos amplitudes ya que hay una influencia de los valores de conductividad a las temperaturas de 600 y 700 °C, que provocan un crecimiento de esta energía de activación.

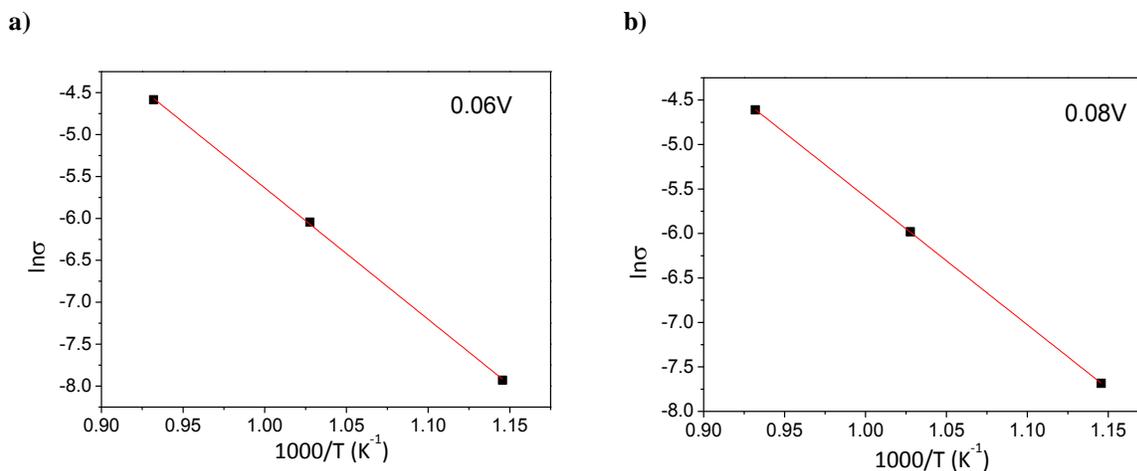


Figura 59. Gráfica de Energía de Activación para la muestra Pr0.35/YSZ 5 min a 0.06 V (a) y 0.08 V(b)

### 5.9.3 $La_{0.18}Pr_{0.52}Ca_{0.3}MnO_3$ / YSZ 5 min

En la Figura 60a-f se muestran las gráficas de Nyquist de la pastilla perovskita con un contenido de Pr0.52/YSZ sintetizada a 5 minutos. En esta pastilla, se observaron disminuciones en los valores de resistencia real ( $Z'$ ) obteniéndose valores máximos de  $160 \Omega cm^2$  a una temperatura de  $600^\circ C$  a 0.06 V de amplitud (Figura 60a) y a 0.08 V se observaron valores máximos, menores a  $280 \Omega cm^2$  (Figura 60b). En esta muestra se determinó que aún y cuando las resistencias disminuyen con el incremento del potencial, en el potencial máximo de 1.2 V, no se obtuvo la menor resistencia en una amplitud de 0.08 V ya que la muestra con un potencial de 1 V fue la que presentó menor resistencia de  $\sim 105 \Omega cm^2$ . A una amplitud de 0.06 V se presentaron comportamientos similares de resistencia a potenciales de 1.1 y 1.2 V. Las gráficas de la Figura 60c-d a condiciones de  $700^\circ C$  disminuyó la resistencia a un máximo de  $50 \Omega cm^2$  las cuales mostraron el comportamiento esperado de disminución de la resistencia con el incremento del potencial. En la gráfica de la Figura 60c se observaron comportamientos similares de formación de un semicírculo grande pero cuando se incrementó el potencial de 0.9 a 1 V, la resistencia disminuyó casi  $20 \Omega cm^2$  y a un potencial de 1.2 V, se observó la formación de 2 semicírculos. En la Figura 60d, se observaron comportamientos similares a las gráficas de Nyquist con la formación de un primer semicírculo y una pequeña formación de un segundo semicírculo. En la Figura 60e-f se muestran las gráficas de Nyquist a  $800^\circ C$  en amplitudes de 0.06 y 0.08 V. En estas

gráficas se observaron a 0.5 V la formación de dos semicírculos en donde se mostraron valores de resistencia de  $17 \Omega\text{cm}^2$ . Al incrementarse los valores de potencial, se determinó que la disminución de la resistencia es menor. En la gráfica de la Figura 60e, se observaron comportamientos similares de resistencia a 0.6 y 0.7 V mostrando valores de resistencia de  $\sim 10 \Omega\text{cm}^2$  y la formación de dos semicírculos las cuales al incrementar el potencial de 0.7 a 0.8 V, la resistencia se incrementa  $\sim 3 \Omega\text{cm}^2$  mostrándose solamente un semicírculo y disminuyendo gradualmente la resistencia hasta  $\sim 11 \Omega\text{cm}^2$ . A una amplitud de 0.08 V (Figura 60f), se observó que al incrementar el potencial, disminuye la magnitud del segundo semicírculo puesto que a un potencial de 0.5 V se obtuvo una resistencia de  $17 \Omega\text{cm}^2$  la cual es una resistencia similar en la amplitud de 0.06 V, sin embargo, no se observó el comportamiento a potenciales de 0.6 y 0.7 V en donde se obtuvieron valores de resistencia entre 12 y  $15 \Omega\text{cm}^2$  las cuales fueron obtenidas en los otros potenciales incluyendo en el potencial máximo de 1.2 V.

En este sentido para poder determinar los circuitos equivalentes se tomaron las gráficas de Nyquist de las muestras de 600 °C a un potencial de 1.2 y de 1 V para amplitudes de 0.06 y 0.08 V, respectivamente. A 700 °C se tomaron las gráficas de Nyquist a un potencial de 1.2 V en las dos amplitudes y a 800 °C se tomaron las gráficas a 0.7 V y de 1.2 V en estas dos amplitudes. Las gráficas de Nyquist, Bode y ángulo de fase de este circuito equivalente se muestra en la Figura 61a-b, respectivamente.

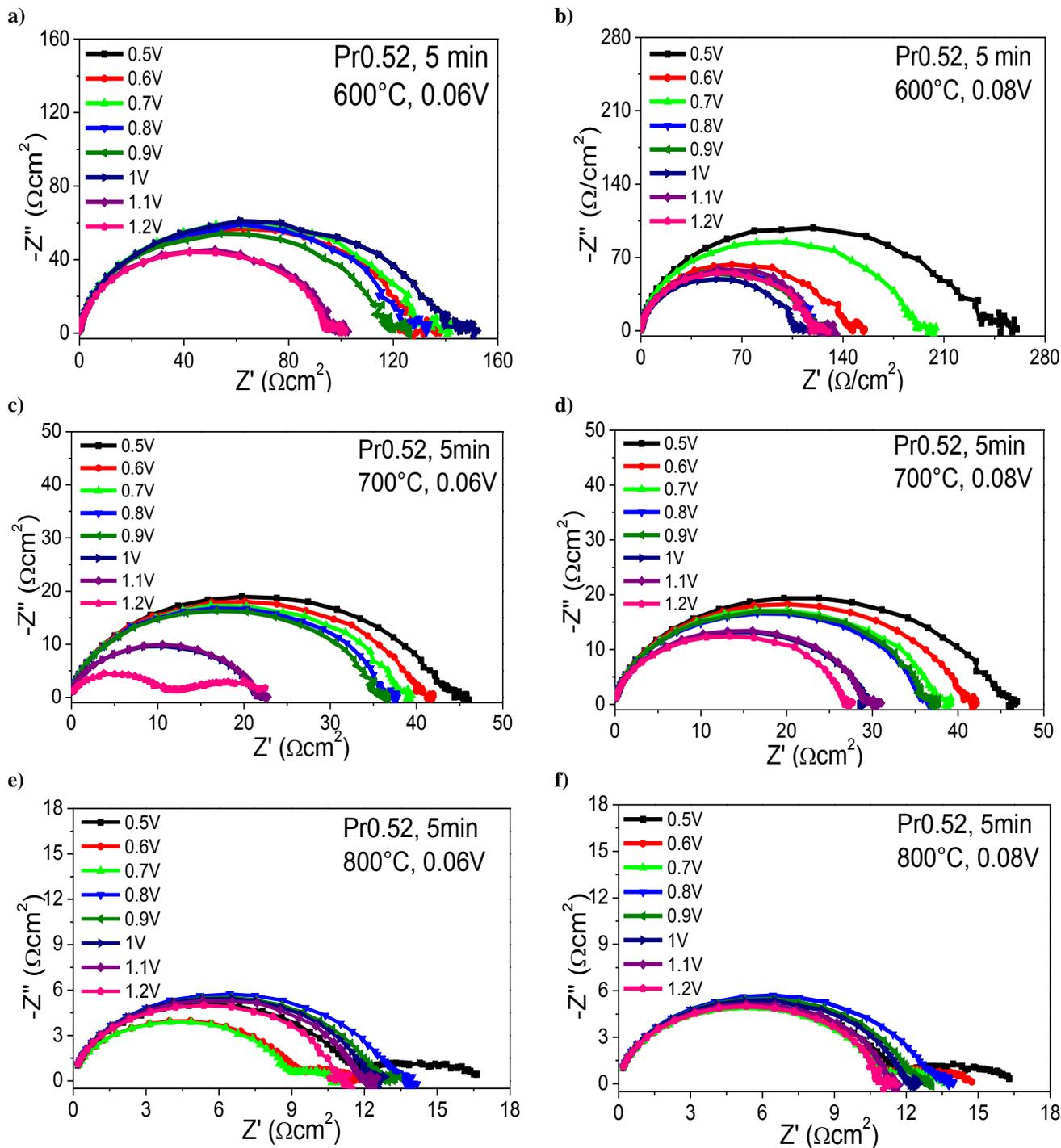
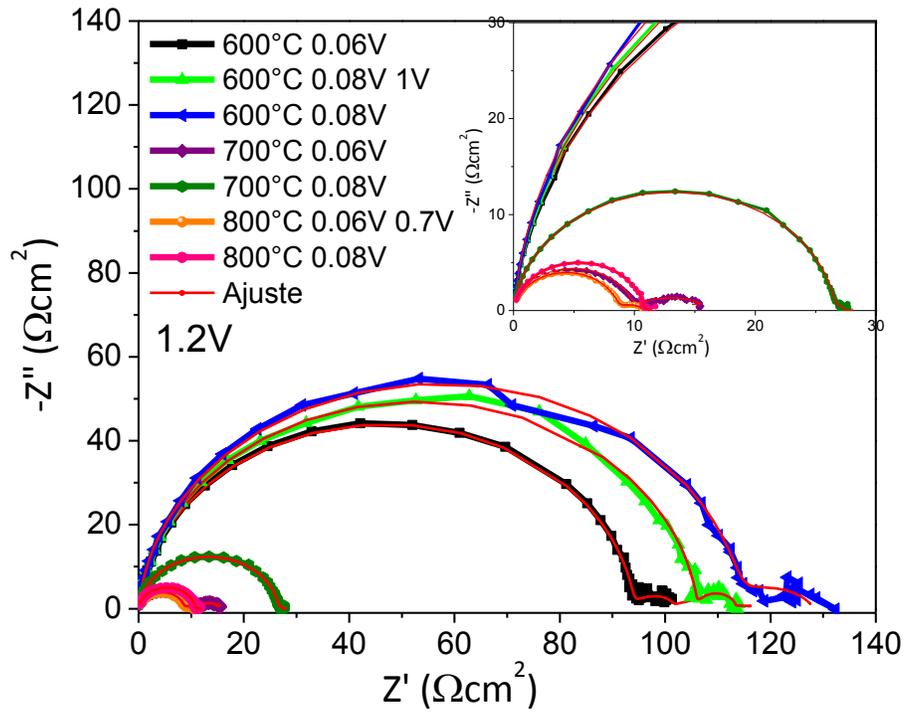


Figura 60. Gráfica de Nyquist de la pastilla perovskita  $\text{La}_{0.18}\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$  medida a temperatura 600, 700 y 800°C; y amplitudes de 0.06 y 0.08V

a)



b)

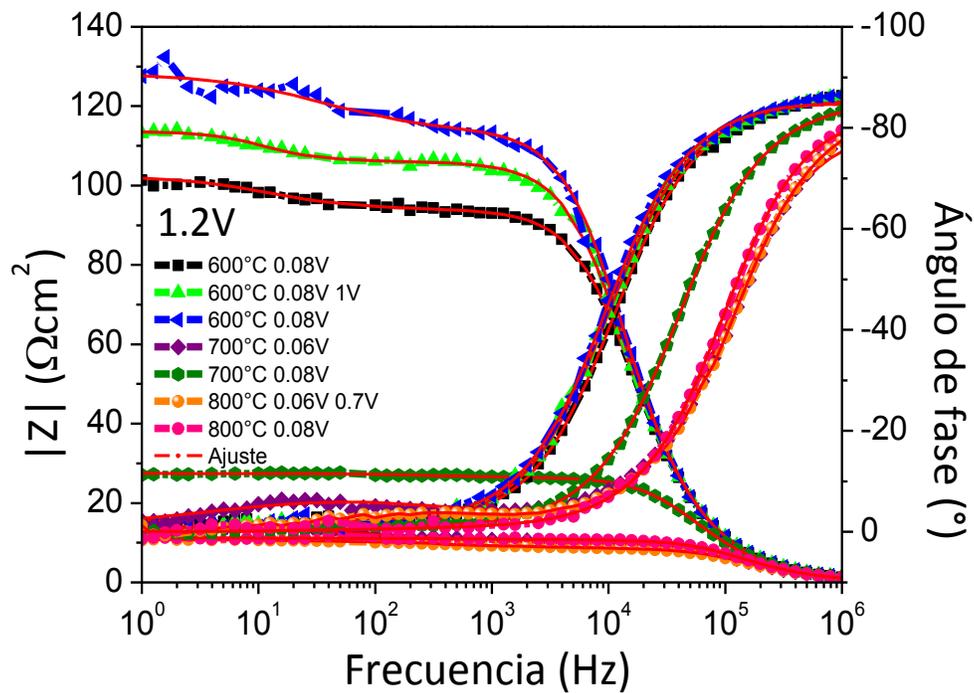


Figura 61. Gráfica de Nyquist (a), Bode y ángulo de fase (b) de la pastilla perovskita LPCM Pr<sub>0.52</sub>/YSZ

Se determinó de manera cualitativamente que las gráficas experimentales con el circuito equivalente llegan a mostrar un buen ajuste de  $10^{-3}$ . Solamente las gráficas de 600 °C y 0.08 V de amplitud fueron las que mostraron variaciones en el ajuste. En la gráfica de Bode (Figura 61b) se muestra que las resistencias absolutas disminuyen con el incremento de la temperatura a 600 y 700 °C con una amplitud de 0.06 V.

El ajuste del circuito muestra ser el mismo circuito mostrado en la Figura 55. Los valores obtenidos del circuito equivalente se muestran en la Tabla 22. Las amplitudes que no muestran valores de potencial presentan un potencial aplicado de 1.2 V.

**Tabla 22. Valores de circuito equivalente para la pastilla Pr0.52/ YSZ 5 minutos**

Temperatura (°C)	Amplitud (V)/ Potencial (V)	$R_1$ ( $10^{-3}$ $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_{\text{HF}}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{\text{HF-T}}$ ( $10^{-7}$ $\text{Fcm}^{-2}$ )	$\text{CPE}_{\text{HF-P}}$	$R_{\text{LF}}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{\text{LF-T}}$ ( $10^{-3}$ $\text{Fcm}^{-2}$ )	$\text{CPE}_{\text{LF-P}}$	$\chi^2$ ( $10^{-3}$ )
600	0.06	9.77	94	2.43	0.9569	8.48	4.71	0.7520	0.75
	0.08/ 1	0.98	106.14	2.54	0.9536	7.48	2.09	0.9492	1.23
	0.08	19.54	113.56	2.34	0.9599	14.77	1.82	0.6745	1.98
700	0.06	0.98	9.58	4.0	0.9312	6.70	13.17	0.4571	1.64
	0.08	2.47	26.56	2.61	0.9545	0.90	3.08	0.8045	0.72
800	0.06/ 0.7	24.42	8.46	3.33	0.9477	2.41	6.14	0.5511	0.80
	0.08	19.95	10.65	2.61	0.9606	0.54	23.07	0.5192	2.92

Se observó que los valores de  $R_{\text{HF}}$  son mayores a las resistencias  $R_{\text{LF}}$  de resistencia en altas frecuencias indicando que este comportamiento se debe al incremento de la resistencia eléctrica y la disminución de la resistencia iónica. Las resistencias  $R_{\text{LF}}$  a 600 °C 1 V y 0.08 V de amplitud y 700 °C 1.2 V y 0.06 V de amplitud mostraron valores de resistencia menores a  $1 \Omega\text{cm}^2$ . En cuanto a los elementos de fase constante en altas frecuencias los  $\text{CPE}_{\text{HF-P}}$ , muestran valores entre 0.94-0.96 que indican comportamientos casi capacitivos y en el elemento de fase constante a baja frecuencia  $\text{CPE}_{\text{LF-P}}$  se obtuvieron valores de 0.45-0.75. Los valores de capacitancia  $\text{CPE-T}$  mostrados en la Tabla 22 en altas frecuencias mostraron un incremento de 2.43- 3.33 del orden de  $10^{-7} \text{Fcm}^{-2}$  al aumentar la temperatura de 600- 800 °C en la amplitud de 0.06 V. En amplitud de 0.08 V se observó este comportamiento al incrementar la temperatura de 600- 700 °C mientras que a 800 °C se mantiene constante. A bajas frecuencias  $\text{CPE}_{\text{LF-T}}$  obtuvieron valores del orden de  $10^{-3} \text{Fcm}^{-2}$

<sup>2</sup> siendo este una capacitancia química y es a 700 °C y 0.06 V de amplitud que muestra un valor máximo de capacitancia en esta frecuencia de  $13.17 \times 10^{-3} \text{ Fcm}^{-2}$ .

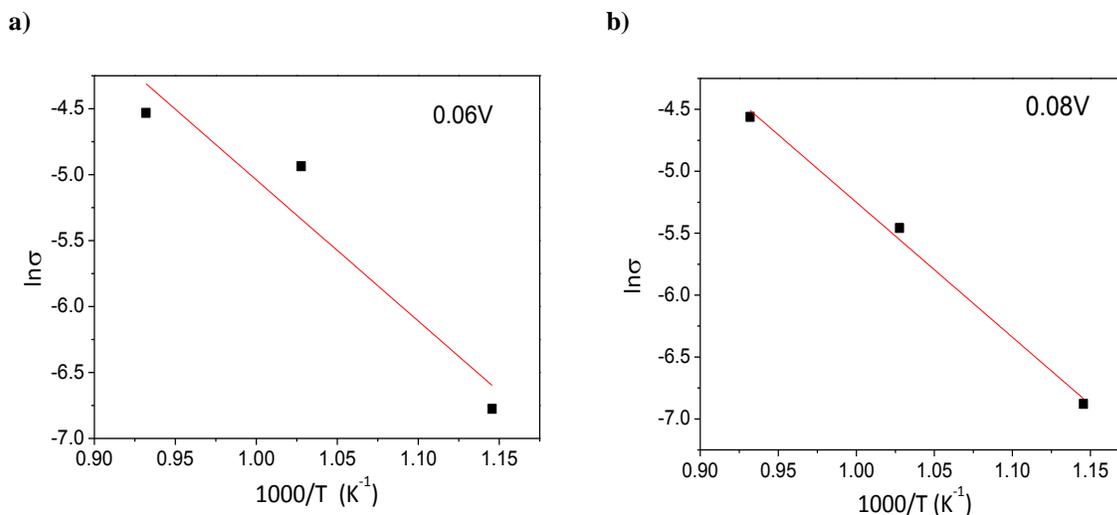
En la Tabla 23 se muestran los valores de conductividad para esta pastilla, obtenidas mediante la Ecuación 28:

**Tabla 23. Valores de resistencia total y conductividad ( $\sigma$  para la pastilla perovskita Pr0.52/YSZ 5 min**

Temperatura (°C)	Amplitud (V)/ Potencial (V)	$R_{HF}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_{LF}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_{Total}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\sigma$ ( $10^{-3}\text{Scm}^{-1}$ )
600	0.06/ 1.2	94	8.48	102.48	1.14
	0.08/ 1	106.14	7.48	113.62	1.03
	0.08/ 1.2	113.56	14.77	128.33	0.91
700	0.06/ 1.2	9.58	6.70	16.28	7.18
	0.08/ 1.2	26.56	0.90	27.46	4.26
800	0.06/ 0.7	8.46	2.41	10.87	10.76
	0.08/ 1.2	10.65	0.54	11.19	10.46

Las conductividades que se obtuvieron fueron mayores comparadas a las pastillas con un menor contenido de Pr. Los valores de conductividad obtenidas se encuentran desde 0.91-10.76 en el orden de  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ . Estos resultados de conductividad muestran el efecto del incremento de Pr de 0.35 hasta 0.52. La disminución de la resistencia es mayor al incrementarse la temperatura de 600 a 700 °C ya que la conductividad aumenta de  $0.91 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a 600 °C, a potencial de 1.2 V y 0.08 V de amplitud hasta obtenerse una conductividad de  $7.18 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a 700 °C, potencial de 1.2 V y 0.06 V de amplitud. Sin embargo, es a 800 °C donde se obtuvo una mejor conductividad de  $10.76 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a un potencial de 0.7 V y amplitud de 0.06 V.

Se determinó la energía de activación con los valores de conductividad de la Tabla 23 a 0.06 y 0.08 V de amplitud. La cual fue calculado como la pendiente de la ecuación de Arrhenius (Ecuación 26), multiplicada por la constante de Boltzman (Ecuación 29) obteniéndose las gráficas de la Figura 62a-b. Las energías de activación que se obtuvieron fueron: a 0.06 V de  $0.92 \times 10^{-3} \text{ eV}$  y de  $0.93 \times 10^{-3} \text{ eV}$  a una amplitud de 0.08 V. No hay diferencia en la energía de activación entre estas dos amplitudes pero si hay una disminución de la energía de activación al compararse con la energía de activación de las pastillas perovskitas Pr0.35/YSZ sintetizadas a 4 y 5 minutos.



**Figura 62.** Gráfica de Energía de Activación para la muestra Pr0.52/YSZ a 0.06 V (a) y 0.08 V (b)

#### 5.9.4 La<sub>0.07</sub>Pr<sub>0.63</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/YSZ 4 min

La Figura 63a-f muestra las gráficas de Nyquist de la pastilla perovskita Pr<sub>0.63</sub>/YSZ sintetizada a 4 minutos la cual comparando con las perovskitas de menor contenido de Pr muestra valores de resistencia menores en las tres temperaturas. En todas las gráficas se observa la formación de un semicírculo grande y un semicírculo pequeño la cual va disminuyendo en magnitud conforme aumenta la temperatura. A 600 °C (Figura 63a-b), en las dos amplitudes de 0.06 V y de 0.08 V se observaron valores de resistencia máxima de 120  $\Omega\text{cm}^2$  y 160  $\Omega\text{cm}^2$ , respectivamente. Los valores de resistencia en altos potenciales (0.9- 1.2 V) fue mayor, alcanzando valores de resistencia hasta de 150  $\Omega\text{cm}^2$ . Se esperaba una disminución de la resistencia a estos potenciales, sin embargo, la menor resistencia se observó a menores potencial ya que a 0.06 V de amplitud la resistencia a un potencial de 0.05 V fue de  $\sim 40 \Omega\text{cm}^2$ , la cual disminuye a  $\sim 35 \Omega\text{cm}^2$  a un potencial de 0.9 V. A una amplitud de 0.08 V se observó la disminución de la resistencia a un mínimo de 40  $\Omega\text{cm}^2$  en potenciales de 0.5-0.8 V, posteriormente, la resistencia se incrementó hasta en potenciales de 0.9-1.2 V. A 700 °C (Figura 63c-d), los valores de resistencia disminuyeron a un máximo de 13  $\Omega\text{cm}^2$  en un potencial de 0.5 V y 0.06 V de amplitud y de 14  $\Omega\text{cm}^2$  a una amplitud de 0.08 V. En las amplitudes de 0.06 V, exceptuando el potencial de 1.2 V, los valores de resistencia disminuyen con el incremento del potencial ya que de 0.9V hasta 1.1

V son las que muestran menor potencial al tener resistencias de  $\sim 10 \Omega\text{cm}^2$ . En amplitudes de 0.08 V (Figura 63d) se obtuvo una resistencia de  $\sim 11 \Omega\text{cm}^2$  la cual mostró menor resistencia en un potencial de 1.2 V. La Figura 63e-f muestra las gráficas de Nyquist a 800 °C. Al incrementar los potenciales, en una amplitud de 0.06 V, el valor de la resistencia disminuye hasta un potencial de 0.9 V en donde se obtuvo una resistencia de  $\sim 6 \Omega\text{cm}^2$  y al aumentar las resistencias desde 1-1.2 V se incrementan las resistencias de 1 a  $2 \Omega\text{cm}^2$  (Figura 63e). A una amplitud de 0.08 V no hay una tendencia en la relación de la resistencia con respecto al potencial ya que la resistencia disminuye en potenciales de 0.5 a 0.6 V y la resistencia se incrementó en potenciales de 0.7 V y la disminución de la resistencia es menor cuando se aumenta el potencial hasta 1 V. Es en los potenciales de 1.1 y 1.2 V donde la resistencia disminuye aproximadamente al mismo de la resistencia en un potencial de 0.6 V de  $\sim 7 \Omega\text{cm}^2$ .

Para poder determinar las contribuciones de la resistencia total se realizó la simulación de los circuitos equivalentes. Para ello se tomaron las gráficas de Nyquist que mostraron una menor resistencia las cuales fueron: a 600 °C en potenciales de 0.8 y 0.9 V para las amplitudes de 0.06 y 0.08 V respectivamente. A 700 °C se tomaron las gráficas en potenciales de 1.1 y 1.2 V mientras que a 800 °C fueron las gráficas de 0.9 V en una amplitud de 0.06 V y de 0.6 y 1.2 V en amplitud de 0.8 V ya que muestran tener una resistencia igual entre uno y otro.

Las gráficas con el ajuste del circuito equivalente de las gráficas de Nyquist, Bode y ángulo de fase se muestran en la Figura 64a-b respectivamente.

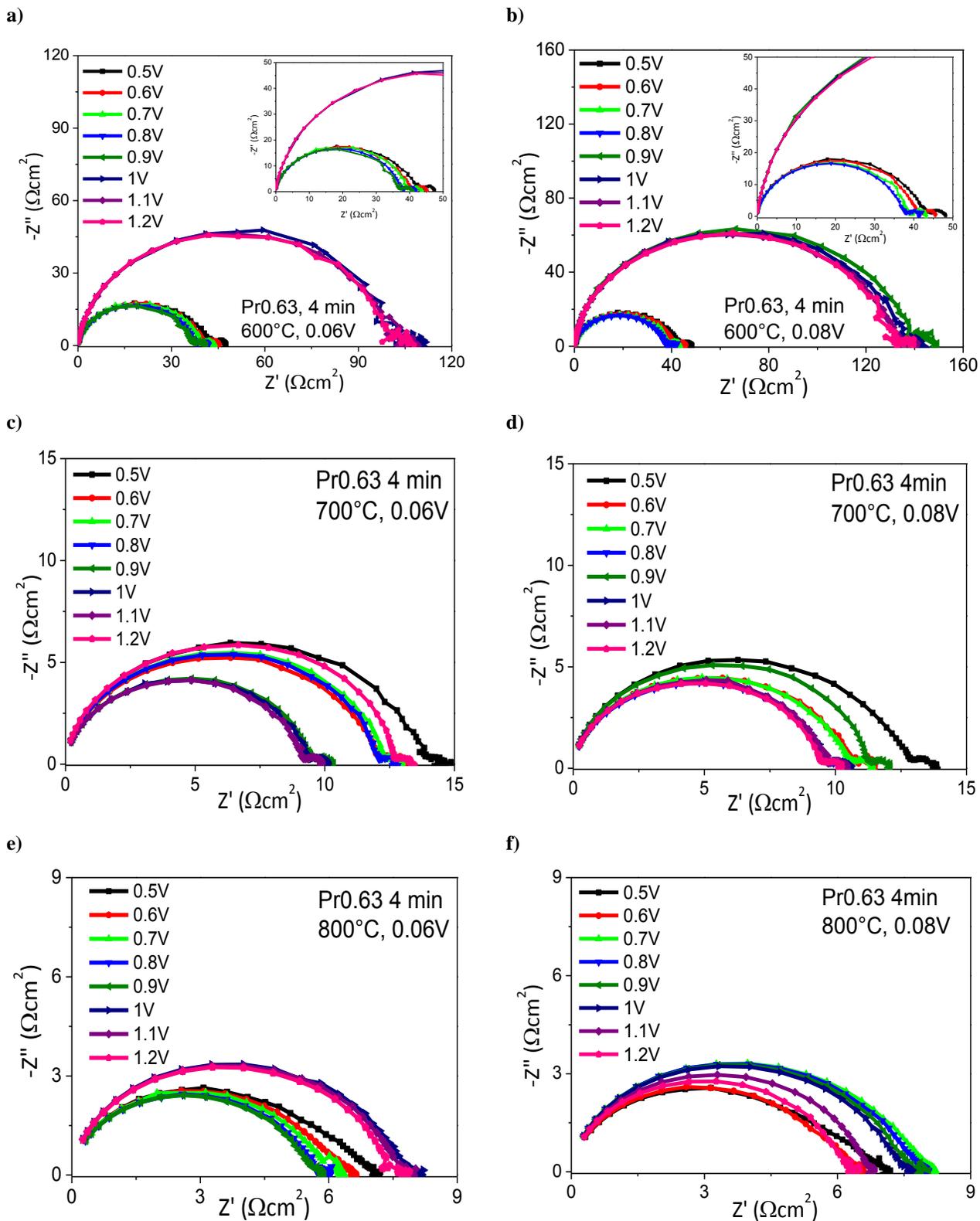
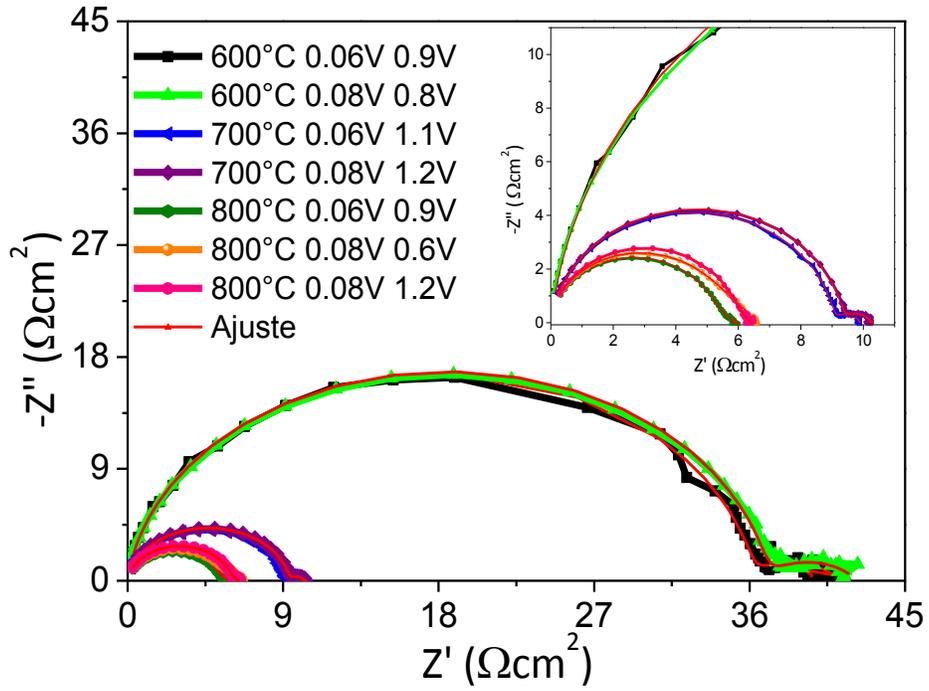


Figura 63. Gráficas de Nyquist de la pastilla perovskita  $\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$  medida a temperatura  $600$ ,  $700$  y  $800^\circ\text{C}$ ; y amplitudes de  $0.06$  y  $0.08\text{V}$

a)



b)

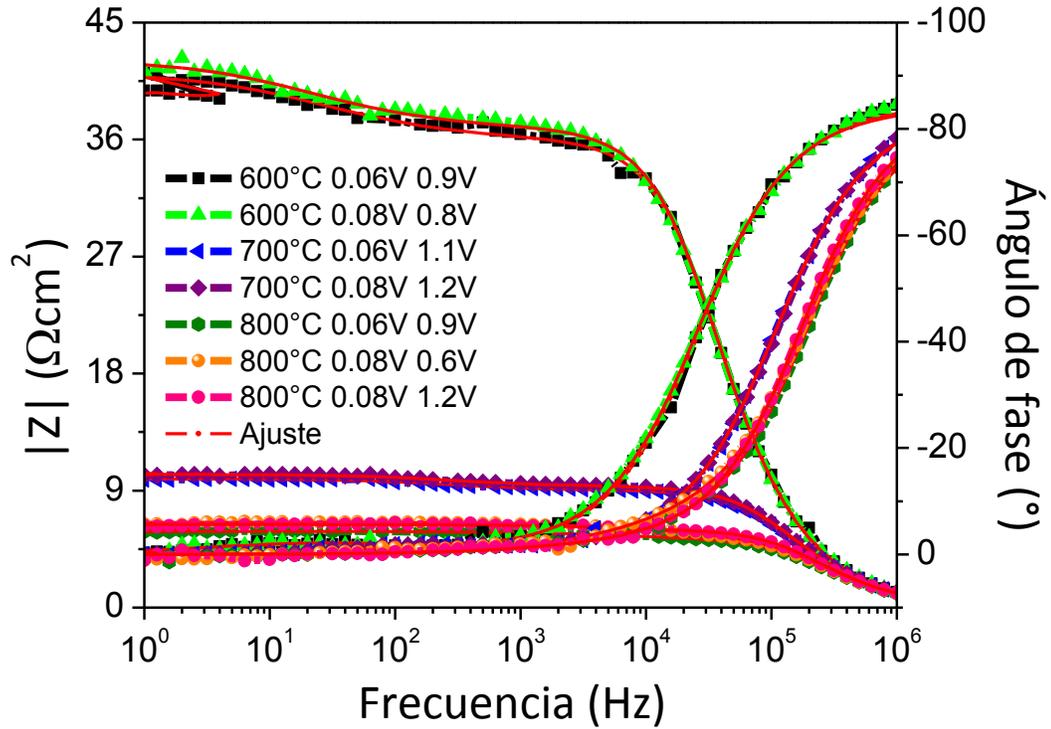


Figura 64. Gráficas de Nyquist (a), Bode y ángulo de fase (b) de la pastilla LPCM Pr<sub>0.63</sub>/YSZ 4 minutos

El circuito equivalente mostrado en la Figura 55 es el que ajusta mejor para las gráficas de Nyquist, Bode y ángulo de fase de la Figura 64.

La Tabla 24 muestra las contribuciones de las resistencias y las capacitancias en las tres temperaturas y las dos amplitudes.

**Tabla 24. Valores de las contribuciones del circuito equivalente de la pastila Pr0.63/ YSZ a 4 minutos**

Temperatura (°C)	Amplitud (V)/ Potencial (V)	$R_1$ ( $10^{-3} \Omega\text{cm}^2$ )	$R_{\text{HF}}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{\text{HF-T}}$ ( $10^{-7} \text{Fcm}^{-2}$ )	$\text{CPE}_{\text{HF-P}}$	$R_{\text{LF}}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{\text{LF-T}}$ ( $10^{-3} \text{Fcm}^{-2}$ )	$\text{CPE}_{\text{LF-P}}$	$\chi^2$ ( $10^{-3}$ )
600	0.06/0.9	0.97	36.02	3.17	0.9448	5.19	8.1	0.6157	3.59
	0.08/0.8	0.97	36.89	3.45	0.9388	5.30	8.51	0.6296	1.18
700	0.06/1.1	0.97	9.07	3.61	0.9398	0.83	4.89	0.7528	0.61
	0.08/1.2	0.48	9.36	3.63	0.9371	0.88	4.08	0.7670	0.45
800	0.06/0.9	0.48	5.17	3.45	0.9442	0.69	1.88	0.6156	0.91
	0.08/0.6	0.45	5.08	2.99	0.9577	1.46	0.22	0.6813	2.94
	0.08/1.2	7.26	5.93	2.98	0.9520	0.46	1.66	0.6905	2.88

En esta tabla se observaron que los ajustes están en el orden de  $10^{-3}$  considerándose un buen ajuste. Los valores de  $R_1$ , correspondiente a la resistencia óhmica, se encuentran en el orden de  $10^{-3} \Omega\text{cm}^2$  los cuales son valores bajos comparados con las resistencias  $R_{\text{HF}}$  y  $R_{\text{LF}}$ , respectivamente. Las resistencias  $R_{\text{HF}}$  son mayores a las resistencias  $R_{\text{LF}}$ , que para esta perovskita, llegan a mostrar valores menores a  $1 \Omega\text{cm}^2$ . Los valores de  $\text{CPE}_{\text{HF-P}}$  se encuentran entre 0.93 y 0.96 mostrando valores cercanos a 1 mostrando un comportamiento casi capacitivo, mientras que las capacitancias  $\text{CPE}_{\text{LF-P}}$  están entre 0.61-0.76. Se observó un incremento en las capacitancias  $\text{CPE}_{\text{HF-T}}$  en la amplitud de 0.06 V de 3.17- 3.61 en el orden de  $10^{-7} \text{Fcm}^{-2}$  al aumentar la temperatura de 600-700 °C, posteriormente disminuyó a  $3.45 \times 10^{-7} \text{Fcm}^{-2}$  a 800 °C. En amplitud de 0.08 V se observó el proceso inverso de las capacitancias al presentar una disminución con el incremento de la temperatura de 3.67- 2.98 del orden de  $10^{-7} \text{Fcm}^{-2}$ . En las capacitancias a bajas frecuencias,  $\text{CPE}_{\text{LF-T}}$  se

obtuvieron valores del orden de  $10^{-3} \text{ Fcm}^{-2}$  relacionado con la capacitancia química. Para esta perovskita se observó la disminución de esta capacitancia con el incremento de la temperatura, en 700 y 800 °C la capacitancia disminuye en amplitud de 0.08 V mostrando un valor mínimo de  $0.22 \times 10^{-3} \text{ Fcm}^{-2}$  a 800 °C y 0.6 V.

Con base en los datos obtenidos en el circuito equivalente se calcularon las conductividades en las condiciones mencionadas anteriormente aplicando la Ecuación 28 y sus resultados se muestran en la Tabla 25.

**Tabla 25. Valores de resistencia total y conductividad ( $\sigma$ ) de la pastilla perovskita Pr0.63/YSZ a 4 min**

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Amplitud (V)/ Potencial (V)</b>	<b><math>R_{HF}</math> (<math>\Omega\text{cm}^2</math>)</b>	<b><math>R_{LF}</math> (<math>\Omega\text{cm}^2</math>)</b>	<b><math>R_{Total}</math> (<math>\Omega\text{cm}^2</math>)</b>	<b><math>\sigma</math> (<math>10^{-3}\text{Scm}^{-1}</math>)</b>
600	0.06/0.9	36.02	8.1	44.12	2.65
	0.08/0.8	36.89	8.51	45.4	2.57
700	0.06/1.1	9.07	4.89	13.96	8.38
	0.08/1.2	9.36	4.08	13.44	8.71
800	0.06/0.9	5.17	1.88	7.05	16.59
	0.08/0.6	5.08	0.22	5.3	22.07
	0.08/1.2	5.93	1.66	7.59	15.41

Comparada a las otras perovskitas fue esta perovskita con mayor contenido de Pr la que obtuvo mayor conductividad ya que desde 600 °C se obtuvieron conductividades de 2.57 y 2.65 del orden de  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  la cual incrementa a  $8.71 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a 700 °C y a 800 °C se obtuvo una conductividad máxima de  $22.07 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  en 0.06 V y amplitud de 0.08 V.

De los datos de conductividad y temperatura se procedió a calcular la energía de activación para estas condiciones aplicando las Ecuaciones 26 y 29. Las gráficas de la energía de activación se muestran en la Figura 65a-b a 0.06 y 0.08 V respectivamente. La energía de activación que se obtuvo fue de  $0.74 \times 10^{-3} \text{ eV}$  (0.06 V) y de  $0.72 \times 10^{-3} \text{ eV}$  (0.08 V) mostrando que a 0.08 V se obtuvo una menor energía de activación debido al incremento de la conductividad en esta amplitud a 700 y 800 °C.

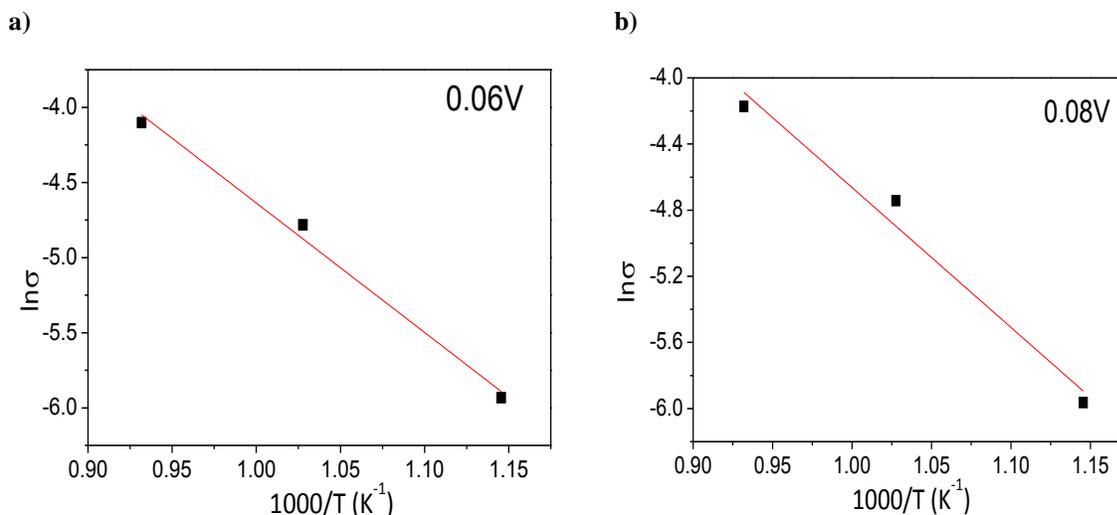


Figura 65. Gráfica de Energía de Activación para la muestra Pr<sub>0.63</sub>/YSZ a 0.06 V (a) y 0.08 V (b)

## 5.10 Mecanismo de transferencia

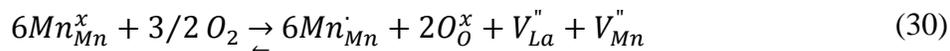
Se pudo observar en la caracterización de EIS que dependiendo del material del cátodo, la reacción de reducción de oxígeno puede llevarse a cabo en la interfase del gas/electrodo o en los alrededores de la interface cátodo/electrólito/gas.

En esta caracterización se determinó que la perovskita La<sub>0.07</sub>Pr<sub>0.63</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> es la que obtuvo mayor conductividad y menor energía de activación comparada con las perovskitas con un menor contenido de Pr. Para poder explicar que está sucediendo y conjuntar los resultados de DRX, coeficiente de expansión térmica, BET y MEB se muestran los siguientes mecanismos:

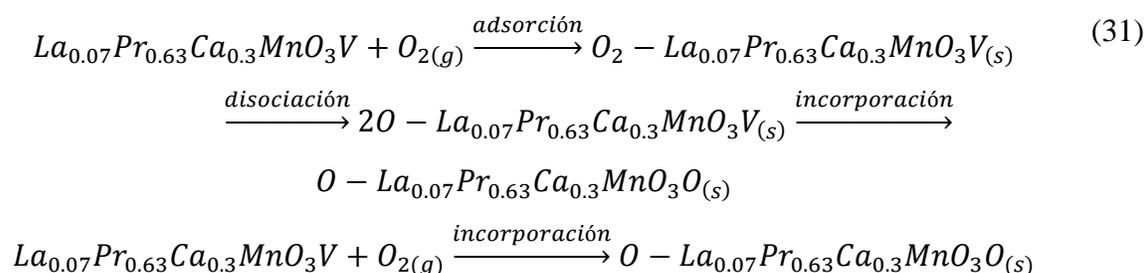
### 5.10.1 Escala atómica

A continuación se muestran las reacciones que ocurren a nivel atómico de las perovskitas con las vacancias de oxígeno. En la sección de DRX y análisis Rietveld se explicó que a mayor sustitución de los elementos en el sitio A al igual que a mayor diferencia del radio iónico de los elementos que la conforman incrementa la concentración de las vacancias de oxígeno.

En la perovskita LPCM se toma en cuenta la oxidación de  $Mn^{+3}$  que se puede compensar a través de la formación de las vacancias de oxígeno provocando un cambio en la estequiometría de la perovskita llevándose a cabo la siguiente reacción:

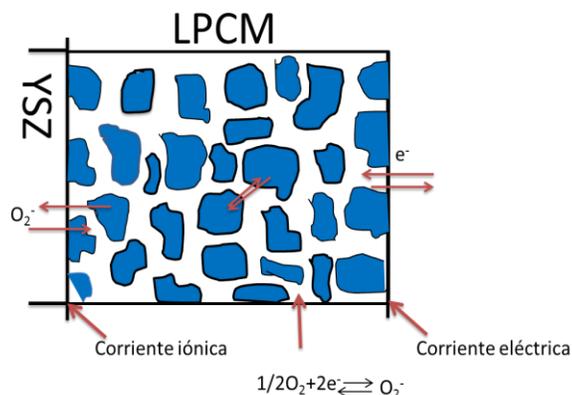


La siguiente reacción que se propone se basa en el trabajo de Choi et al. Ellos sugieren que la estabilidad de la molécula adsorbida y la disociación de las especies oxígeno dependen de la orientación y los defectos que presente la perovskita. La presencia de las vacancias de oxígeno en la superficie mejora la velocidad de disociación de las especies oxígeno debido a la disminución de la barrera de disociación que ocurre al incremento de la sustitución de La en el sitio A.



### 5.10.2 Escala de bulto

Las pastillas que se analizaron son porosas, como se mostró en los resultados del análisis BET y MEB, las reacciones en la interfase gas/sólido y el transporte en el bulto están afectados por los parámetros estructurales, como la porosidad y el área de superficie. En la reacción de reducción de oxígeno los electrones son aceptados por el oxígeno molecular para producir la corriente sobre el espesor del electrodo [36]



**Figura 66. Modelo de transferencia electrónica de un cátodo poroso. Basado de referencia [36]**

Se partió de un modelo en la que en un cátodo poroso de gran espesor conduce tanto iones como electrones (Figura 66), mientras incorpora el efecto de la fase de difusión de gas y resistencia a la transferencia de carga en la fase electrodo-electrolito. La medición de impedancia se expresa por la suma de la resistencia del electro más  $Z_{interfase}$  (impedancia de la cinética electroquímica en la interfase electrodo- electrolito) más  $Z_{química}$  (impedancia química que surge de la adsorción del oxígeno, y la difusión en la fase sólido y gas tanto fuera como dentro del electrodo).

Se toman en cuenta también los puntos triples que se dan entre la intersección del aire con el cátodo LPCM y el electrolito YSZ. Es necesaria la conectividad de la fase gaseosa con el electrodo y electrolito, donde la molécula de oxígeno se difunde a través de los poros abiertos del electrodo y se reducen en la matriz. En la Figura 67 se muestran los pasos de transporte iónico y electrónico entre las interfases de la perovskita (conductor electrónico), YSZ (electrolito ión óxido conductor) y el oxígeno molecular  $O_{2(g)}$ . El camino de conducción de los electrones a la interfase ocurre a través de LPCM que está conectada a una fuente de corriente electrónica fuera de la interfase. El  $O_{2(g)}$  sirve como reservorio del oxígeno molecular. Sin embargo, los iones óxidos formados de la reacción de reducción de oxígeno se incorporan en YSZ y se difuminan de manera subsecuente hacia el ánodo bajo la influencia del gradiente de potencial químico.

Las perovskitas sintetizadas en este trabajo se clasifican como conductores mixtos iónicos-electrónicos. En estos materiales, la superficie del oxígeno puede ser reducida a  $O^{2-}$  en la superficie del electrodo poroso y la transferencia de  $O^{2-}$  al electrolito que ocurre a través del transporte iónico del bulto. El mecanismo en los puntos triples de estos materiales es el siguiente (Figura 67a-g):

1. El oxígeno molecular permea en el material poroso de LPCM, donde el oxígeno molecular se reduce de forma completa (a) o parcial (b) reduce la superficie del electrodo.
2. La figura c y d muestra el transporte dentro de LPCM del  $O^{2-}$  y el transporte en la superficie de  $O^{n-}$  hacia la interfase LPCM/YSZ. Esto es seguido por la transferencia de carga del  $O^{2-}$  (e) o la reducción de  $O^{n-}$  (f) en la interfase LPCM/YSZ. Además, la generación y/o transporte de  $O^{2-}$  y/o  $O^{n-}$  en YSZ puede ser dominado por uno o más velocidades de la reacción (g).

La reacción general de una celda simétrica ocurre vía tres reacciones interfaciales separadas: 1) transferencia de carga de las vacancias del ión óxido en la interfase LPCM/YSZ, 2) transferencia de carga de los electrones a través de la interfase de colector de corriente y 3) intercambio de oxígeno en la interfase gas/LPCM. Esta interfase incluye toda el área de la superficie interna del conductor de la perovskita junto con la frontera entre la región porosa y la fase porosa de la interfase donde el oxígeno molecular de la fase gaseosa se fisisorciona y entra a los poros del conductor mixto vía difusión.

Tomando en cuenta que la estructura cristalina y la morfología de las perovskitas sintetizadas se puede mostrar que las perovskitas con contenido de Pr0.63 presentan mayores vacancias de oxígeno y mayores áreas de contacto o formación de puntos triples comparados con las perovskitas con menor contenido de Pr0.35 como se muestra en la Figura 68 a-b, respectivamente.

Esto resume los 3 caminos principales de la reducción de oxígeno y la reacción de incorporación que puede influir los pasos de reacción limitante y es posible que se presenten modificaciones durante el proceso, por ejemplo, la adsorción de especies

moleculares en vez de las atómicas o la difusión a lo largo de la interfase cátodo/electrolito, como la adsorción catódica y la difusión de la superficie del electrolito. Las reacciones interfaciales están influidas directamente por la velocidad de difusión del oxígeno molecular a través de la capa frontera de fase gaseosa, seguido por la difusión subsecuente a los poros del material perovskita mixta. También depende del transporte de los iones óxido y electrones (o espacios a través del bulto de la perovskita mixta).

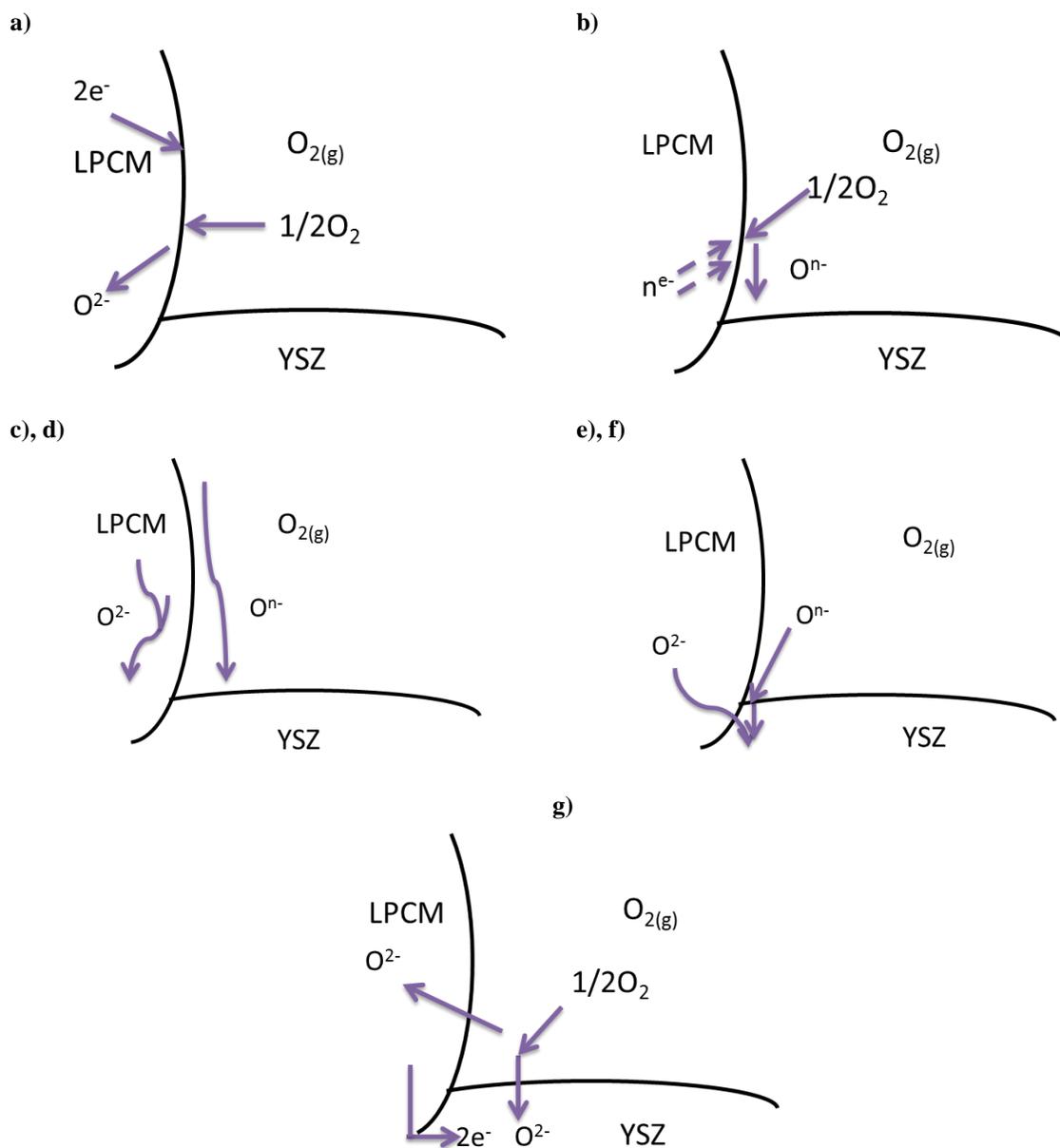
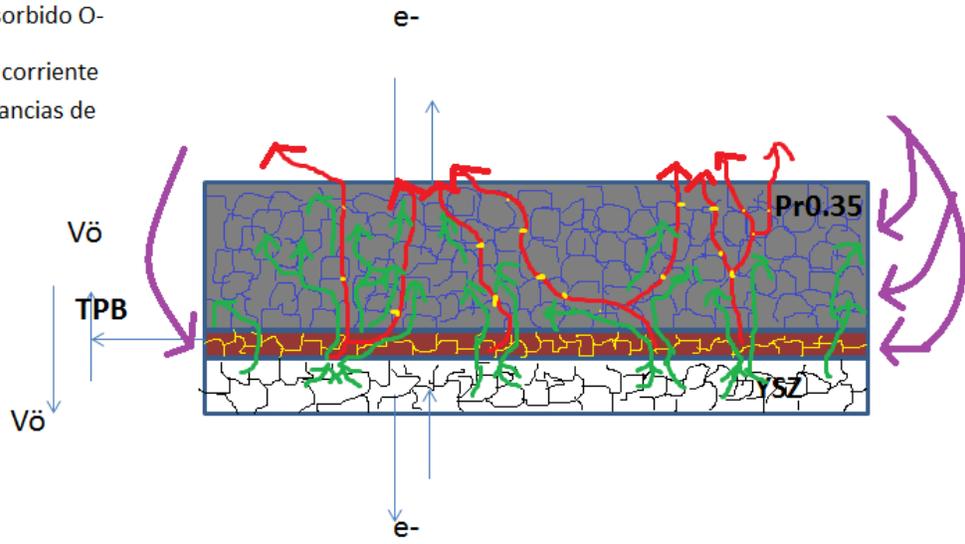


Figura 67. Mecanismo de frontera de triple fase en perovskitas mixtas porosas

a)

- Flujo de iones de oxígeno adsorbido  $O^-$
- Colector de corriente
- Flujo de vacancias de oxígeno



b)

- Flujo de iones oxígeno adsorbido  $O^-$
- Colector de corriente
- Flujo de vacancias de oxígeno
- TPB

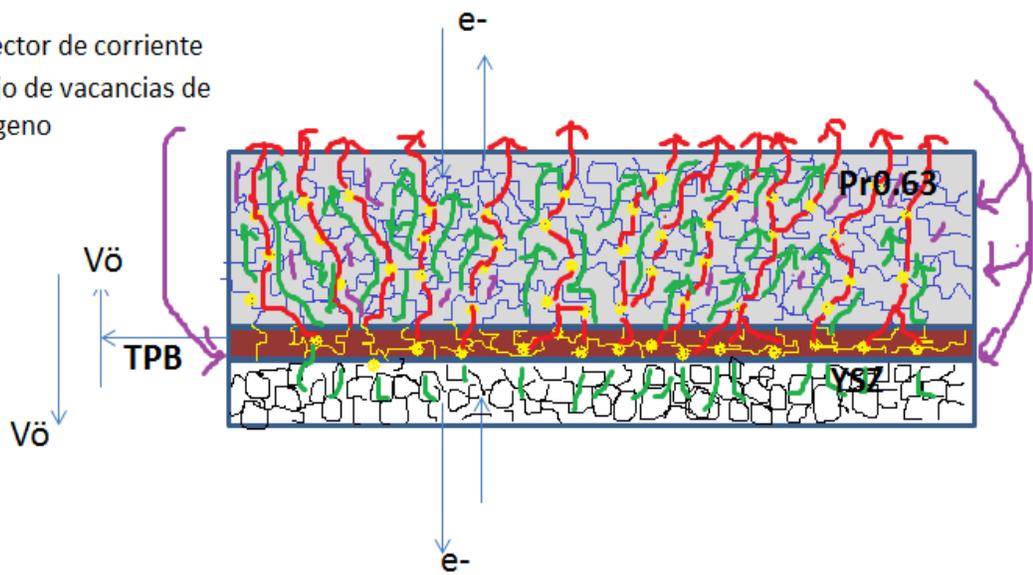


Figura 68. Media celda de perovskita Pr0.35/YSZ (a), Media celda de perovskita Pr0.63/YSZ (b)

En perovskitas LSxM determinaron que la conductividad iónica del LSM es muy baja; los puntos triples de la reacción de reducción de oxígeno se limitaron a la interfase del cátodo LSxM y el electrolito ScSZ. Las micrografías de MEB mostraron diferencias en las conectividades entre el cátodo y el electrolito cuando se sinterizaron a 1200 y 1300°C siendo las de mayor tamaño para las muestras sinterizadas a 1300°C, esto debido a la existencia de las vacancias de oxígeno

La buena adhesión del cátodo y el electrolito disminuyó la  $R_p$  de la celda. La conectividad mejorada entre LSM 0.95 y el electrolito reduce el  $R_o$  de la celda sinterizada a 1300 °C incrementando el área de contacto y la adhesión entre el cátodo y el electrolito ScSZ, explicando la disminución del valor de  $R_p$ . La presencia de la fase  $Mn_3O_4$  lleva a una reacción interfacial débil entre el LSM 0.9 y ScSZ que tiene un efecto negativo en el desempeño electroquímico del cátodo LSM 0.9. Los efectos positivos del incremento de la distancia activa del TPB después de ser sinterizado a 1300 °C de éste cátodo fueron compensados por los efectos negativos de la interacción entre el cátodo y electrolito del LSM 0.9.

En pruebas de EIS del material de cátodo SSM55 [159] a 650, 700, 750 y 800 °C bajo circuito abierto. La respuesta de impedancia a diferentes temperatura del ORR ocurrió en el cátodo y se caracterizó por un semicírculo, cuya respuesta de  $R_p$  fue de 64.98, 39.44, 8.67 y 1.92  $\Omega\text{cm}^2$  a 650, 700, 750 y 800 °C, respectivamente. Los valores del material de cátodo LSM82 fue de 50.54, 35.60, 21.77 y 12.72  $\Omega\text{cm}^2$  a 650, 700, 750 y 800 °C, respectivamente. El circuito equivalente obtenido para estas dos perovskitas fue de serie de dos resistencias con dos elementos de fase constante, donde  $R_{p1}$  y  $R_{p2}$  representan las resistencias a la polarización relacionada a las transferencias de carga de alta frecuencia ocurrida en la interfase del electrodo y el electrolito y a baja frecuencia de los procesos de adsorción de oxígeno y procesos de difusión y  $CPE_1$  Y  $CPE_2$  son los elementos de fase constante asociados con los procesos en alta y baja frecuencia. El  $R_p$  de SSM55 es considerablemente menor que el cátodo LSM82 en las temperaturas de medición, indicando que el SSM55 facilita los procesos de baja frecuencia involucrado en el ORR debido a la alta difusividad del oxígeno.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizaron perovskitas de LPCM mediante el método de microondas variando la estequiometría del sitio A con diferente contenido de praseodimio desde 0.35 hasta 0.52 y tres diferentes tiempos de síntesis a 3, 4 y 5 minutos.

Mediante difracción de rayos X y el análisis Rietveld fue posible determinar que las perovskitas sintetizadas presentan fase ortorrómbica, sin observarse fases secundarias. Las perovskitas sintetizadas a 4 y 5 minutos mostraron una disminución en el valor del parámetro de celda b en relación al volumen de celda, mostrando así la distorsión de la estructura ortorrómbica debido al efecto Jahn- Teller.

Por espectroscopía de fotoelectrones emitidos XPS se determinó el crecimiento de la energía de enlace  $Mn^{+3}/Mn^{+4}$ , lo que indica que las muestras presentan fase ortorrómbica influenciada por el efecto Jahn- Teller. Mediante este análisis también se pudieron determinar los estados de valencia característicos para cada elemento en donde Pr y Ca mantienen su estado de valencia y para el caso del O 1s se determinaron dos señales del enlace Mn-O-Mn.

En cuanto al porcentaje atómico, se presenta una correlación cercana con los tiempos de reacción de las perovskitas sintetizadas. La estequiometría experimental es diferente a la estequiometría teórica debido al peso inicial de los reactivos influenciados por factores externos como la humedad del medio ambiente que influye en el peso del material.

Mediante la técnica BET se pudo determinar el tamaño de poro tanto del polvo como de la pastilla. Para los polvos sintetizados, se determinó la relación del área de superficie con el tamaño de poro y tamaño de nanopartícula observando que a mayor área de superficie, el tamaño de poro y nanopartícula es menor tal como se observó en la perovskita Pr<sub>0.63</sub> a 3 minutos que fue la que obtuvo mayor área de superficie con  $31.31 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y un tamaño de poro de 18.93 nm, así como un menor tamaño de nanopartícula de 30 nm. Para las perovskitas sintetizadas a 4 y 5 minutos, la perovskita Pr<sub>0.63</sub> a 4 minutos fue la que obtuvo mayor área de superficie con  $27.66 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , un tamaño de poro de 18.58 nm y un tamaño de nanopartícula de 34 nm.

Para las pastillas, el área de superficie se vio influenciada por la presión utilizada y el contenido de praseodimio. Se observó que al incrementar el dopaje del material incrementaba el área de superficie como sucedió para la pastilla Pr0.63 en donde se obtuvo un área de superficie de  $2.5785 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  con un tamaño de poro de 5.79 nm

En las pruebas de conductividad realizada por el método de 4 puntas a temperatura ambiente, la muestra Pr0.35 sintetizada a 5 minutos, fue la que presentó una mayor conductividad de  $21.04 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  a un potencial de 0.05 V.

En las pruebas de conductividad a alta temperatura, se determinaron conductividades bajas comparadas a la perovskita comercial LSM. La perovskita Pr0.52 a 4 minutos obtuvo una mayor conductividad de  $1.6 \text{ Scm}^{-1}$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . La energía de activación menor fue de 0.075 eV que se presentó en la perovskita Pr0.63 a 4 minutos a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En las imágenes de MEB las micrografías de la sección transversal de las pastillas sinterizadas de LPCM/YSZ mostraron una diferencia en la formación del grano con respecto al tiempo de síntesis y el contenido de Pr.

Las pruebas de EIS a alta temperatura muestran que las condiciones para obtener una menor resistencia del material es cuando se someten las perovskitas a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  a una amplitud de 0.08 V y un potencial de 1.2 V en las pastillas con un contenido de Pr 0.35 y Pr0.52 sintetizados a 4 y 5 minutos. Se determinó que hay una influencia directa del contenido de Pr, su estructura cristalina y morfología ya que la perovskita con un contenido de Pr0.63 sintetizada a 4 minutos fue la que exhibió una mayor conductividad de  $22.07 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  y una menor energía de activación a una temperatura de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  y a un potencial de 0.6 V.

Las perovskitas no alcanzan la conductividad esperada de  $100 \text{ Scm}^{-1}$  como reporta en la literatura pero no se descartan estos materiales para aplicarse como materiales de cátodo en SOFCs ya que las conductividades experimentales están dentro de los intervalos de otras perovskitas experimentales como las ferritas y cobaltitas.

## RECOMENDACIONES

Realizar la síntesis de las perovskitas de LPCM probando estequiometrías nuevas al variar el contenido de calcio y lantano.

Realizar un estudio de la influencia del calcio en la estructura de la perovskita.

Realizar la síntesis de perovskitas con diferentes elementos de tierras raras como Sm y Ce.

Realizar el sinterizado de los polvos a temperaturas de 1100 °C para determinar cómo afecta el aumento de la temperatura de sinterizado a la estructura del material.

Determinar el efecto del prensado de la pastilla a diferente presión y cómo afecta en las propiedades del material.

Realizar pruebas de conductividad a alta temperatura a las muestras LPCM/YSZ sintetizadas a 3 y 5 minutos.

Determinar las propiedades magnéticas de las perovskitas sintetizadas

Obtener las celdas SOFC de estas perovskitas y realizar pruebas de conductividad con las curvas I-V.

## REFERENCIAS

- [1] Taroco H. A., Santos J. A. F., Domingues R.S., Matencio T., Ceramic materials for solid oxide fuel cells.; Advances in Ceramics- Synthesis and characterization, processing and specific applications. Ed. Sikalidis Costas 2011, ISBN: 978-953-307-505-1, 423- 446.
- [2] Bhalla A. S., Ruyan G., Roy R., The perovskite structure- a review of its role in ceramic science and technology; *Mat. Res. Innovat* (2000), 3- 26
- [3] Kuai L. Y., Wei Y. Y., Guang L. X.; Colossal magnetoresistance in manganites and related prototypes devices; *Chin Phys. B* 22 (2013), 087502 1- 087502 19.
- [4] Boudghene Stambouli A., Traversa E., Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy; *Renewable and Sustainable energy reviews*. 6 (2002), 433-455.
- [5] Singhal S. C., Solid oxide fuel cells; *The Electrochemical Society Interface*. 2007, 41–44.
- [6] Lee A. L., Zabransky R. F., Huber W. J., Internal reforming development for solid oxide fuel cells. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26 (1990), 766-733
- [7] Jiang S. P. A comparison of O<sub>2</sub> reduction reactions on porous (La, Sr)MnO<sub>3</sub> and (La, Sr)(Co, Fe)O<sub>3</sub> electrodes, *Solid State Ionics*, 146 (2002) 1- 22
- [8] Yamamoto O., Takeda Y., Kanno R., Noda M., Perovskite- type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 22 (1987) 241-246
- [9] Kharton V.V., Viskup A.P., Marozau I.P., Naumovich E.N., Oxygen permeability of perovskite- type Sr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>MnO<sub>3-δ</sub>, *Mater. Lett.* 57 (2003) 3017-3021
- [10] Ishihara T., Kudo T., Matsuda H., Takita Y., Doped PrMnO<sub>3</sub> perovskite oxide as a new cathode of solid oxide fuel cells for low temperature operation, *J. Electrochem Soc* 142 (1995) 1519-1524
- [11] Pang S., Su Y., Yang G., Shen X., Zhu M., Wu X., Li S., Yang X., Xi X., Enhanced electrochemical performance of Ca- doped NdBa<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoCuO<sub>5+δ</sub> as cathode material for intermediate- temperature solid oxide fuel cells, *Ceramics International* 44 (2018) 21902-21907
- [12] Xiaokaiti P., Yu T., Yoshida A., Guan G., Abudula A., Evaluation of cerium doped perovskites (Ce<sub>0.1</sub>Sr<sub>0.9</sub>)<sub>x</sub>Co<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3-δ</sub> as cathode materials for solid oxide fuel cells, *Catalysis Today* (2018) 1-7
- [13] Abul A. K., Kim J. H., Irvine J. T. S., Structure- property relationship in layered perovskite cathode LnBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> (Ln= Pr, Nd) for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 7333-7337
- [14] Areum J, Junyoung K, Jeeyoung S, Guntae K, Perovskite as a cathode material: A review of its role in solid- oxide fuel technology, *ChemElectrochem reviews*, 2016, 6, 511-530
- [15] Prado- Gonjal J., Schmidt R., Morán E. Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Perovskite Oxides, *Perovskite: Crystallography, chemistry and catalytic performance*. Chapter 4 (2014), 117- 140
- [16] Sun C.W., Stimming U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 171 (2007), 247-260
- [17] Inci M., Türkseoy Ö., Review of fuel cells to grid interface: Configurations, technical challenges and trend, *Journal of Cleaner Reduction*, 213 (2019) 1353-1370
- [18] Blomen L. J. M. J., Mugerwa M. N. Fuel Cell Systems, Plenum Press New York, Ed. Springer, USA (1993) 37- 491
- [19] Appleby J., Foulkes F. R. Fuel Cell Handbook, Ed. Krieger Publish Company, UK (1993) 1-495
- [20] Carrette L., Friedrich K. A., Stimming U. Fuel Cells- Fundamentals and Applications, *Fuel Cells* 1 (2001) 5-39
- [21] Rath M. K., Lee K- T. Investigation of aliovalent transition metal doped La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Cr<sub>0.8</sub>X<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (X= Ti, Mn, Fe, Co and Ni) as electrode material for symmetric solid oxide fuel cells, *Ceramics International* 41 (2015) 10878-10890
- [22] Mahmud L. S., Muchtar A., Somalu M. R. Challenges in fabricating planar solid oxide fuel cells: A review, *Renewable and sustainable energy reviews*, 72 (2017) 105-116
- [23] Osaka gas, residential solid oxide fuel cell system, Revisado el día Marzo 25 2019  
<http://www.osakagas.co.jp/en/rd/fuelcell/sofc/sofc/system.html>
- [24] Zuo C., Liu M, Lu M, Solid Oxide Fuel Cells, Sol- Gel processing for conventional and alternative energy, Springer, 2012 7-36.

- 
- [25] Minh N. Q. Solid oxide fuel cell technology- features and applications, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 271-277
- [26] Cowin P. I., Petit C. T. G., Lang R., Irvine J. T. S. Recent progress in the development of anode materials for solid oxide fuel cells, *Ad. Energy Mater*, 1 (2011) 314-332
- [27] Jiang S. P., Chan S. H. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells, *J. Mater Sci*, 39 (2004) 4405-4439
- [28] Min N. Q. Ceramic Fuel Cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 563-588
- [29] Raj E. S., Irvine J.T.S., Synthesis and characterization of  $(\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{1-x}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  as anode for SOFCs, *Solid State Ionics*, 180 (2010) 1683-1689.
- [30] Zhao T., Xu X., Zhou W., Zhu Z. MnO- CO composite modified Ni- SDC anode for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Fuel Processing Technology*, 161 (2017) 241- 247
- [31] Basu S. *Recent Trends in Fuel Science and Technology*, ed. Springer, USA (2007) 308-311
- [32] Han M., Tan X., Yin H., Peng S. Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs, *Journal of Power Sources*, 165 (2007) 757-763
- [33] Saebea D., Authayanun S., Patcharavorachot Y., Chatrattanawet N., Arpornwichanop A. 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
- [34] Jiang S. P. Development of lanthanum strontium manganite perovskites cathode materials of solid oxide fuel cells: a review, *J. Mater. Sci.*, 43 (2008) 6799-6833
- [35] Adler S.B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cells cathodes, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4791- 4843
- [36] Mahato N., Banarjee A., Gupta A., Omar S., Balani K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, *Progress in material sciences*, 72 (2015) 141-337
- [37] Siebert E., Hammouche A., Kleitz M., Impedance spectroscopy analysis of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - yttria-stabilized zirconia electrode kinetics, *Electrochim Acta*, 40 (1995) 1741-1753
- [38] Jorgensen M.J., Mogensen M., Impedance of solid oxide fuel cell LSM/YSZ composite cathodes, *J. Electrochem Society*, 148 (2001) A433-A442
- [39] Fergus J. W. Materials challenges for solid-oxide fuel cells, *JOM*, 59 (2007) 56-62
- [40] Sakaki Y., Takeda Y., Kato A., Imanishi N., Yamamoto O., Hattori M., Iio M., Esaki Y.  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (Ln= Pr, Nd, Sm and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 118 (1999) 187-194
- [41] Boukamp B.A. Fuel Cells: The amazing perovskite anode, *Nat. Mater*, 2 (2003), 294-296
- [42] Tao S.W., Irvine T. S. A redox stable efficient anode for solid oxide fuel cells, *Nat Mater*, 2 (2003), 320-323
- [43] Moure C., Peña O. Recent advances in perovskites: Processing and properties, *Progress in solid state chemistry*, 43 (2015) 123- 148
- [44] Hernández- Rodríguez M. A., Lozano- Gorrín A. D., Martín I. R., Rodríguez- Mendoza U.R., Lavín V. Spectroscopic properties of  $\text{Nd}^{+3}$  ions in YAP nano- perovskites, *Journal of Luminescence* 188 (2017) 204-208
- [45] Taran O. P., Ayusheev A. B., Ogorodnikova O. L., Prosvirin I. P., Isupova L. A., Parmon V. N. Perovskite- like catalysts  $\text{LaBO}_3$  (B= Cu, Fe, Mn, Co, Ni) for wet peroxide oxidation of phenol. *Appl. Catal. B*, 180 (2016) 86-93
- [46] Goldschmidt V. M. Die Gesetze der Krystallochemie, *Naturwissenschaften*, 14 (1926) 477-485
- [47] Levy M. R. Chapter 3:Perovskite perfect lattice, Tesis (2005) 79-114. Revisado: 2 Mayo 2017 <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/publications/theses/levy/Chapter3.pdf>
- [48] McEvoy A.J., Thin SOFC electrolytes and their interfaces: A near term research strategy, *Solid state Ionics*, 132 (2000) 159-165
- [49] Sun C., Hui H., Roller J., Cathode materials for solid oxide fuel cells, a review, *J. Solid State Electrochem.*, 14 (2010) 1125-1144
- [50] Chuang S.C.S., Zhang L., *Perovskites and related mixed oxides for SOFC applications*, 1st edition, Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016 863-879

- [51] Trukhanov S. V., Lobanovski L. S., Bushinsky M. V., Khomchenko V. A., Pushkarev N.V., Troyanchuk I. O., Maignan A., Flahaut D., Szymczak H., Szymczak R. Influence of oxygen vacancies of the magnetic and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$  manganites, *European Physical Journal*, 42 (2004) 51- 61
- [52] Busca G., Daturi M., Finocchio E., Lorenzelli V., Ramis G., Willey R. J., Transition metal mixed oxides as combustion catalysts: preparation, characterization and activity mechanisms, *Catal Today* 33 (1997) 239-249.
- [53] Shannigrahi S. R., Tan S. Y., Effects of processing parameters on the properties of Lanthanum manganite, *Materials Chemistry and Physics*, 29 (2011) 15-18
- [54] Cousin P., Ross R.A., Preparation of mixed oxides: a review, *Mater.Sci.Eng.A.* 130 (1990) 119-125
- [55] Athayde D.D., Souza D.F., Silva A. M. A., Vasconcelos D., Nunes E. H.M., Diniz da Costa J.C., Vasconcelos W. L., Review of perovskites ceramic synthesis and membrane preparation methods, *Ceramics International* 42 (2016) 6555-6571
- [56] Smart L., Moore E., *Solid State Chemistry*, CRC Press, Boca Ratón 2005
- [57] Segal D, Chemical synthesis of ceramic materials, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1297-1305
- [58] Nieto S., Polanco R., Roque- Malherbe R., Absorption kinetics of hydrogen in nanocrystals of  $\text{BaCe}_{2.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$ - proton conducting perovskite, *Journal of Physical Chemistry C.*, 111 (2007) 2809-2818
- [59] Atta N.F., Galal A., El- Ads E. h., Perovskite Nanomaterials- Synthesis Characterization, and Applications, Chapter 4 INTECH (2016) 107-151
- [60] Tejuca L.G., Fierro J. L. G., Properties and applications of perovskite type- oxides, Marcel Dekker Inc., Ed. Chemical Industries, 50 (1993)
- [61] Cushing B. L., Kolesnichenko V. L., O' Connor C. J., Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles, *Chem Rev.* 104 (2004) 3893-3946
- [62] Mostafavi E., Babaei A., Ataie A., Synthesis of nanostructured  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  perovskite by coprecipitation method, *J. Ultrafine Grained Nanostr. Mater.* 48 (2015) 45-52
- [63] Khorasani- Motlagh M., Noroozifar M., Yousefi M., Jahani S., Chemical synthesis and characterization of perovskite  $\text{NdFeO}_3$  nanocrystals via a coprecipitation method, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2013) 7-14
- [64] Pechini M. P., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, U. S. Patent No. 3330697, 1967
- [65] Hammami R., Aïsa S.B., Batis H., Effects of thermal treatment on physicochemical and catalytic properties of lanthanum manganite  $\text{LaMnO}_{3+y}$ , *Applied Catalysis A: General*, 353 (2009) 145-153
- [66] Wang J., Manivannan A., Wu N., Sol-gel derived  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  nanoparticles, nanotubes, nanowires and thin films, *Thin solid films* 517 (2008) 582-587
- [67] Rivas M.E., Fierro J.L.G., Guil- López R., Peña M.A., La Parola V., Goldwasser M.R., Preparation and characterization of nickel- based mixed- oxides and their performance for catalytic methane decomposition, *Catalysis Today* (2008) 133-135: 367-373
- [68] Deganello F., Marci G., Deganello G., Citrate- nitrate auto-combustion synthesis of perovskite type nanopowders : a systematic approach, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 439-450
- [69] Kutty T.R.N., Vivekanandan R., Preparation of  $\text{CaTiO}_3$  fine powders by the hydrothermal method, *Mater Lett.* 5 (1987) 79-83
- [70] Thampi K.R., Rao M.S., Schwarz W., Grätzel M., Kiwi J., Preparation of  $\text{SrTiO}_3$  by sol-gel techniques for the photoinduced production of  $\text{H}_2$  and surface perovskites from water, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (1988) 1703
- [71] Ortega- San Martín L., Chapman J.P., Lezama L., Sánchez- Marcos J., Rodríguez- Fernández J., Arriortuo M.I., et. al. Factors determining the effect of Co (II) in the ordered doubled perovskite structure:  $\text{Sr}_2\text{CoTeO}_6$ , *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 183
- [72] Traina K., Steil M.C., Pirard J. P., Henrist C., Rulmont A., Cloots B., et al., Synthesis of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$  by successive freeze-drying and self- ignition of a hydroxypropylmethyl cellulose solution, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 3469-3974
- [73] Purwanto A., Wang W.N., Lenggono I. W., Okuyama K., Formation of  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles from an aqueous precursor by flame- assisted spray pyrolysis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 4489-4497
- [74] Schulze- Küppers F., Baumman S., Tielz F., Bauwmeester H.J.M., Meulenberg W.A., Towards the fabrication of  $\text{La}_{0.98-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite-type oxygen transport membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3741-3748

- [75] Cuomo J.J., Guarnieri C., Richard M., Shivashankar S. A., Roy R. A., Yee D. S., Rosenberg R., Large area plasma spray deposited superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  thick films, *Advanced Ceramic Materials* 2 (1989) 422-429
- [76] Jin Q., *Microwave Chemistry* China Science Press: Beijing 1999
- [77] Lozano- Garrín A.D., Polycrystalline materials- Theoretical and practical aspects. In: Zakhariiev Z. editor *Universidad de la Laguna Spain: InTech*, (2012) Chapter 5 107-124
- [78] Selvam M.P., Rao K. microwave synthesis and consolidation of gadolinium aluminum perovskite: a ceramic extraordinaire. *Advanced Materials*, 12 ( 2000) 1621–1624
- [79] Gibbons KE, Blundell SJ, Mihut AI, Gameson I, Edwards PP, Miyazaki Y, Hyatt NC, Jones MO, Porch A. Rapid synthesis of colossal magnetoresistance manganites by microwave dielectric heating. *Chemical Communications*, 1 ( 2000) 159–160
- [80] Selvam M.P., Rao K.J., Microwave preparation and sintering of industrially important perovskite oxides:  $\text{LaMO}_3$  (M = Cr, Co, Ni). *Journal of Materials and Chemistry*, 13 (2003) 596-601
- [81] Yan H, Huang X, Lu Z, Hu H, Xue R, Chen L. Microwave synthesis of  $\text{LiCoO}_2$  cathode materials. *Journal of Power Sources*, 68 (1997) 530-532
- [82] Kaddouri A., Gelin P., Dupont N., Methane catalytic combustion over La-Ce-Mn-O perovskite prepared using dielectric heating, *Catalysis Communications*, 10 (7) (2009) 1085-1089
- [83] Farhadi S., Momeni Z., Taherimehr M., Rapid synthesis of perovskite- type  $\text{LaFeO}_3$  nanoparticles by microwave assisted decomposition of bimetallic  $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6]5\text{H}_2\text{O}$  compound, *Journal of Alloys and Compounds*, 471 (2009) L5-L8
- [84] Chaorenthai N., Trajphol R., Rujijanagul G., Microwave synthesis of barium ion niobate and dielectric properties, *Material Letters*, 62 (2008) 4446-4448
- [85] Paula A.J., Parra R., Zaghete M.A., Varela A.J., Synthesis of  $\text{KNbO}_3$  nanostructures by a microwave assisted hydrothermal method, *Materials Letters*, 62 (2008) 2581-2584
- [86] Galal A., Darwish S.A., Atta N. F., Ali S. M., El Fatah A.A., Synthesis, structure and catalytic activity of nanostructured Sr- Ru-O type perovskite for hydrogen production, *Applied Catalysis A: General*, 378 (2010) 151-159
- [87] Clark D.E., Folz D. C., Folgar C., Mahmoud M. *Microwave solutions for Ceramic Engineers*, American Ceramic Society, Westerville, OH, (2005)
- [88] Fang C. Y., Randan C. A., Lanagan M. T., Agrawal D. K., Microwave processing of electroceramic materials and devices, *J. Electroceram.*, 22 (2009) 125-130
- [89] Prado- Gonjal J., Villafuerte- Castrejón M.E., Fuentes L., Morán E., Microwave-hydrothermal synthesis of the multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ , *Mater. Res. Bull.*, 44 (2009) 1734-1737
- [90] Bernard C., Durand B., Verelst M., Lecante P., Hydrothermal synthesis of  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ : FTIR and WAXS investigations of the evolution from amorphous to crystallized powder, *J. Mater. Sci.*, 39 (2004) 2821-2826
- [91] Kaddouri A. Ifrah S., Microwave-assisted synthesis of  $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_{3.15}$  (B= Sr, Ag; x=0 or 0.2) via manganese oxides susceptors and their activity in methane combustion, *Catalysis Communications* 7 (2006) 109-113.
- [92] Selvam N.C.S, Kumar R.T., Yogeenth K., Kennedy L.J., Sekaran G., Vijaya J.J., Simple and rapid synthesis of Cadmium Oxide ( $\text{CdO}$ ) nanospheres by a microwave- assisted combustion method, *Powder Technol.*, 211 (2011) 250-255
- [93] Dwivedi R., Maurya A., Verma A., Prasad R., Bartwal K.S., Microwave assisted sol-gel synthesis of tetragonal zirconia nanoparticles, *J. Alloy. Compd.*, 509 (2011) 6848-6851
- [94] Sutton W. Microwave processing of ceramic materials, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 26 (1996) 299-331
- [95] Parada C., Morán E., Microwave- assisted synthesis and magnetic study of nanosized Ni/NiO materials *Chem. Mater.*, 18 (2006) 2719-2725
- [96] Jin F., Xu H., Long W., Shen Y., Tianmin H.; Characterization and evaluation of double perovskites  $\text{LnBaCoFeO}_{5+\delta}$  (Ln= Pr and Nd) as intermediate- temperature solid oxide fuel cell cathodes; *Journal of Power Sources*, 243 (2013) 10-18.
- [97] Guo W., Guo R., Liu L., Cai G., Zhang C., Wu C., Liu Z., Jiang H.; 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*, 40 (2015) 12457-12465

- [98] Ding J., Lü X., Shu H., Xie J., Zhang H.; Microwave- assisted synthesis of perovskite  $\text{ReFeO}_3$  (Re: La, Sm, Eu, Gd) photocatalyst; *Materials Science and Engineering B*, 171 (2010) 31-34
- [99] Muhammed Ali S.A., Anwar M., Rao Somalu M., Muchtar A., Enhancement of the interfacial polarization resistance of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  cathode by microwave assisted combustion method; *Ceramics International*, 43 (2017) 4647-4654
- [100] Loureiro F. J. A., Macedo D. A., Nascimento R. M., Cesário M. R., Grilo J. P. F., Yaremchenko A. A., Fagg D. P.; Cathodic polarisation of composite LSCF- SDC IT-SOFC electrode synthesised by one- step microwave self-assisted combustion; *Journal of the European Ceramic Society*, 39 (2019) 1846-1853
- [101] Li L., Song J., Lu Q., Tan X.; 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
- [102] Ali S.M., Atta N.F., Abd Al- Rahman Y. M., Galal A; Perovskites of type  $\text{LaBO}_3$  prepared by the microwave- assisted method for oxygen production, TMS Middle East- Mediterranean materials congress of energy and infrastructure systems, (2015) 307-317
- [103] Yakovleva I.S., Kuznetsova A. V., Gerasimov E. Yu., Pochtar A. A., Isupova L. A; Microwave synthesis of  $\text{LaBO}_3$  (B= Co, Fe) perovskites using graphite and citric acid additions; *Kinetics and catalysis*, 55 (2014) 630-638
- [104] Yakovleva I. S., Nadeev A. N., Gerasimov E. Y., Ivanov D. V., Dovlitova L. S., Sutormina E. F., Saputina N. F., Litvak G. S., Isupova L. A.; Microwave synthesis of  $\text{LaMO}_3$  ( M= Mn, Co, Fe) perovskites from crystalline hydrates of nitrates; *Kinetics and catalysis*, 54 ( 2013) 119-129.
- [105] Bourguiba F., Dhahri A., Tahri T., Dhahri J., Abdelmoula N., Taibi K., Hlil E. K. Structure proprieties and relaxor characteristic of the phases transformation in  $\text{BaTi}_{10.5}(\text{Fe}_{0.33}\text{Mo}_{0.17})\text{O}_3$  perovskite ceramic, *J. Alloys. Comp*, (2016)
- [106] Specific Surface Area. GC05 General Chapters 05. USP29- NF24 Page 2767. Pharmacopeial Forum: Volume 30, 1465 [http://pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0\\_c846.html](http://pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0_c846.html)[3/21/2013 9:35:01 AM]
- [107] Touloukian Y S, Kirby R. k., Taylor R. E. Desai P.D., Thermophysical properties of matter, volume 12- thermal expansion, metallic elements and alloys, New York: IFI- Plenum p 11a. 1975
- [108] James D. J., Spittle A. J., Brown R. G. S., Evans W. R., A review of measurement techniques for the thermal expansion coefficient of metals and alloys at elevated temperatures, *Meas. Sci. Technol.* 12 (2001) R1-R15
- [109] Daw W., Crepeau J., Rempe J., Condie K.G., Viability of Pushrod dilatometry techniques for high temperature in pile measurements, Idaho National Laboratories (2008), 10.2172/926333.
- [110] C- term technologies, What is coefficient of thermal expansion? How do I measure it?. Revisado Mayo 12 2019  
[https://ctherm.com/resources/blog/what\\_is\\_coefficient\\_of\\_thermal\\_expansion\\_cte\\_how\\_do\\_i\\_measure\\_it](https://ctherm.com/resources/blog/what_is_coefficient_of_thermal_expansion_cte_how_do_i_measure_it)
- [111] Atkinson A., Sun B., Residual stress and thermal cycling of planar solid oxide fuel cells, *Mater. Sci. Tech.*, 23 (2007) 1135-1143.
- [112] Smits F. M., Measurements of sheet resistivities with the four- point probe, *Bells Lab Technical Journal*, 37 (1958), 711-718
- [113] Goldsmid J. H., Introduction to thermoelectricity, 2nd edition, Springer series in materials science, ISBN: 978-3-662-49256-7
- [114] Myung J., Shin T. H., Huang X., Carins G., Irvine J.T.S., Enhancement of redox stability and electrical conductivity by doping various metals on Ceria  $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$  (M= Ni, Cu, Co, Mn, Ti, Zr), *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 12003-12008
- [115] Irvine J.T.S., Sinclair D. C., West A. R., Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy, *Advanced Materials*, 2 (1990) 132-138
- [116] Miyoshi S., Kaimai A., Matsumoto H., Yashiro K., Nigara Y., Kawada T., Mizusaki J., In situ XRD study on oxygen- excess  $\text{LaMnO}_3$ , *Solid state Ionics* 175 (2004) 383-386
- [117] Moure C., Peña O., Recent advances in perovskites: processing and properties, *Prog. Solid State Chem* 43 (2015) 123-148
- [118] 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.
- [119] Llc E. R. Rietveld Refinement of Nanostructural  $\text{LaMnO}_3+\delta$  Perovskite- Type Manganite, (2010) 3-5

- [120] Sabiruddin K., Joardar J., Bandyopadhyay P. P. Surface & Coatings Technology Analysis of phase transformation in plasma sprayed alumina coatings using Rietveld refinement, *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2010) 3248–3253
- [121] Goldschmidt V.V.M, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. Tl. VIII (Skrifter utgitt av Det Norske Videnskaps- Akademi I Oslo, I. Matern.-Naturvid. Klasse. 1926) Utersuchngen über Bau und Eigenschaften von Krystallen, Dybwad, Oslo, 1927*
- [122] 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.
- [123] Kennedy B. J., Saines P. J., Ting J, Zhou Q., Kimpton J. A. Structural characterization of the perovskite series  $Sr_xCa_{1-x}yNd_yMnO_3$ : influence of the Jahn Teller effect, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009) 2858-2866
- [124] Tsai Y.T., Chang W. J., Huang S. W., Lin J. Y., Lee J. Y., Chen J. M., Wu K. H., Uen T. M., Goud Y. S., Juang J. Y. Temperature- dependent X ray absorption near edge spectroscopy of doped  $LaMnO_3$ : ion size and the Jahn Teller distortion effects, *Physica B*, 404 (2009) 1404- 1408
- [125] Rout G. C., Parhi N., Behera S. N. The influence of band Jahn- Teller effect and magnetic order on the magneto- resistance in manganite systems, *Physica B*, 404 (2009) 2315- 2323
- [126] Talati M., Jha P. K. Phonons and Jahn- Teller distortion in manganites, *Journal of Molecular Structure*, 838 (2007) 227- 231
- [127] Nagaraja B.S., Rao A., Okram G. S. Structural, electrical, magnetic and thermal studies on  $Eu_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $0.2 < x < 0.5$ ) manganites, *Journal of Alloys and Compounds*, 583 (2016) 308- 317.
- [128] Dai P., Zhang J., Mook H. A., Liou S. H., Dowben P. A., Plummer E. W. Experimental evidence for the dynamic Jahn- Teller effect in  $La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ , *Physical Review B*, 54 (1996) R3964- R3967
- [129] Ghivelder L., Eslava G. G., Freitas R. S., Leyva G., Parisi F. Avalanche- like metamagnetic transition in  $(LaNd)CaMnO$  manganites, *Journal of Alloys and Compounds*, 680 (2016) 494-499
- [130] Rodríguez- Martínez L. M., Attfield J. P. Cation disorder and the metal- insulator transition temperature in manganese oxide perovskite, *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 2426-2429
- [131] Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, ed. Perkin- Elmer, (1993) 10-12
- [132] Schelke A. R., Ghodake G.S., Kim D-Y., Ghule A. V., Kaushik S. D., Lokhande C. D., Deshpande N. G. Correlation of structural, transport and magnetic properties in  $La_{1-x}Zr_xMnO_3$  manganites sample, *Ceramics International*, 42 (2016) 12038- 12045
- [133] Sethulakshmi N., Unnimaya A. N., Al- Omari I.A., Al-Harathi S., Sagar S., Thomas S., Srinivasan G., Anantharaman M.R., On magnetic ordering in heavily sodium substituted hole doped lanthanum manganites, *J. Magn. Mater.*, 391 (2015) 75-82.
- [134] Kumar S., Raju V. S., Bera S., Vijaynandhini K., Kutty T.R.N. Studies on surface composition and chemical states of calcium manganites, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 237 (2005) 623-630.
- [135] Merino N.A., Barbero B. P., Eloy P., Cadús L. E.,  $La_{1-x}Ca_xCoO_3$  perovskite-type oxides: identification of the Surface oxides species by XPS, *App. Surf. Sci.* 253 (2006) 1489-1493
- [136] Gao Z., Wang H., Ma H., Li Z., Preparations and characterization of the non-stoichiometric La- Mn perovskites, *J. Alloys Compd.* 646 (2015) 73-79.
- [137] Vasquez R. P. X- ray photoemission measurements of  $La_{1-x}Ca_xCoO_3$  ( $x=0, 0.5$ ), *Physical Review B*, (1996) 14938- 14941
- [138] Bhame S. D., Fragnard J. F., Pekala M., Vanderbemden P., Vertruyen B.  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/Mn_3O_4$  composites: Does an insulating secondary phase always enhance the low field magnetoresistance of manganites?, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 063905(1)- 063905(4)
- [139] Lam D. J., Veal D. W., Ellis D. E., Electronic structure of lanthanum perovskites with 3d transition elements, *Phys Rev B* 22 (1980) 5730-5739
- [140] Dudric R., Vladescu A., Rednic V., Neumann M., Deac I. G., Tetean R., XPS study on  $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}Co_xO_3$  compounds, *J. Mol. Struct.* 1073 (2014) 66-70.
- [141] Huang X., Feng J., Abdellatif H. R.S., Zou J., Zhang G., Ni C., Electrochemical evaluation of double perovskite  $PrBaCo_{2-x}Mn_xO_{5+\delta}$  ( $x= 0, 0.5, 1$ ) as promising cathodes for IT-SOFCs, *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018) 8962-8971

- [142] Dalai M. K., Kundu R., Pal P., Bhanja M., Sekhar B. R., Martin C. XPS study of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.2, 0.33, 0.4$  and  $0.84$ ), *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 7674- 7676.
- [143] Colomer M.T., Ortiz A.I., López- Domínguez V., Alonso J. M., Gargía M. A., Preparation, thermal and phase evolution and functional properties of non-stoichiometric strontium-doped lanthanum manganite perovskite ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 3527-3533
- [144] Del Toro R., Hernández P., Díaz Y., Brito J. L., 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
- [145] Cascos V., Fernández-Díaz M.T., Alonso J.A., Structural and electrical characterization of the novel  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.05, 0.1$  and  $0.15$ ) perovskites: Evaluation as cathode materials in solid oxide fuel cells, *Renewable Energy* 133 (2019) 205-215
- [146] Kolchina L.M., Lyskov N.V., Pestrikov P.P., Istomin S. Ya., Mazo G.N., Antipov E.V., Evaluation of  $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$  oxides as cathodes materials for IT-SOFC's, *Materials Chemistry and Physics* 165 (2015) 91-96
- [147] Traversa E., Nunziante P., Sangaletti L., Allieri B., Depero E.L., Aono H., Sadaoka Y., Synthesis and structural characterization of trimetallic perovskite –type rare earth orthoferrites  $\text{La}_x\text{Sm}_{1-x}\text{FeO}_3$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 1087-1092.
- [148] Ghiasi E., Malekzadeh A., Ghiasi M., Moderate concentration of citric acid for the formation of  $\text{LaMnO}_3$  and  $\text{LaCoO}_3$  nano-perovskites, *Journal of Rare Earths* 31 (2013) 997-1002
- [149] Mo H., Nan H., Lang X., Liu S., Qiao S., Hu X., Tian H., Influence of calcium doping on performance of  $\text{LaMnO}_3$  supercapacitors, *Ceramics International* 44 (2018) 9733-9741
- [150] Nuernberg R.B., Morelli M. R., Synthesis of BSCF perovskites using a microwave- assisted combustion method, *Ceramics International* 42 (2016) 4204-4211
- [151] Rosic M., Kljaljevic L., Jordanov D. Stoiljkovic M., Kusigerski V., Spasojevic V. , Matovic B., Effect of sintering on the structural, microstructural and magnetic properties of nanoparticle manganite  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ), *Ceramics International* 41 (2015) 14964-14972
- [152] Prado- Gonjal J., Arévalo- López A.M., Morán E., Microwave-assisted synthesis: A fast and efficient route to produce  $\text{LaMO}_3$  ( $M= \text{Al, Cr, Mn, Fe, Co}$ ) perovskite materials, *Materials Research Bulletin* 46 (2011) 222-230.
- [153] Galal A., Atta F.N., Ali S. M., Investigation of the catalytic activity of  $\text{LaBO}_3$  ( $B=\text{Ni, Co, Fe, or Mn}$ ) prepared by the microwave-assisted method for hydrogen evolution in acidic medium, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 5722-5730
- [154] Roche V. Hadjar A. Deloume J.P., Pagnier T., Revel R., Roux C., Siebert E., Vernoux P., Physicochemical origins of electrochemical promotion of LSM/YSZ, *Catalysis Today* 146 (2009) 266-273
- [155] Sun Y., Yang N., Li J., Wu H., Luo J-L., Chuang K.T., The effect of calcination temperature on the electrochemical properties of  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_{3-x}$  (LSCF) perovskite oxide anode of solid oxide fuel cells (SOFCs), *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 8 (2014) 92-98
- [156] Mahata A., Datta P., Basu R. N., Synthesis and characterization of Ca doped  $\text{LaMnO}_3$  as potential anode material for solid oxide electrolysis cells, *Ceramics International* 43 (2017) 433-438
- [157] Ullmann H., Trofimenko N., Tietz F., Strover D., Ahmad-Khanlou A., Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ion.* 138 (2000) 79-90
- [158] Sakaki Y., Takeda Y., Kato A., Imanishi N., Yamamoto O, Hattori M., Iio M., Esaki Y.,  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln}= \text{Pr, Nd, Sm}$  and  $\text{Gd}$ ) as the cathode material for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 118 (1999) 187-194
- [159] Li W., Pu J., Chi B., Li J.,  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  as a potential cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Electrochimica Acta* 141 (2014) 189-194
- [160] Kostogloudis G. Ch., Vasilakos N., Ftikos Ch., Preparation and characterization of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0, 0.15, 0.3, 0.4, 0.5$ ) as a potential SOFC cathode material operating at intermediate temperatures (500-700°C), *Journal of the European Ceramic Society* 17 (1997) 1513-1521.
- [161] Alvarado Flores J. J., Análisis de la estructura perovskita  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  con potencial aplicación como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56 (2017) 73-82

- 
- [162] Yoon K., Cramer C., Stevenson J., Marina O., Improvement of sintering, thermal behavior, and electrical properties of calcium- and transition metal doped yttrium chromite, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 13 (2010) B101-B105
- [163] Tsuru Y., Shimazu M., Shiono M., Morinaga M., Evaluation of linear thermal expansion coefficients of perovskite oxides using ab-initio molecular dynamics with small cell sized for materials design, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 045701
- [164] Taniguchi S., Aniya M., Relationship between thermal expansion, ionic conduction and ionicity in perovskite type oxides, *Integr. Ferroelectr.*, 115 (2010) 18-24
- [165] Kharton V., Tsipis E., Marazau I., Viskup A., Frade J., Irvine J., Mixed conductivity and electrochemical behavior of  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ , *Solid State Ionics*, 178 (2007) 101-113
- [166] Jiang S. P., Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review, *J. Mater. Sci.*, 43 (2008) 6799-6833
- [167] Kasl C., Hoch M.J.R., Effects of sample thickness on the van der Pauw technique for resistivity measurements, *Review of scientific instruments* 76 (2005) 033907-1- 033907-4
- [168] Moriche R., Marrero- López D., Gotor F. J., Sayagués M.J., Chemical and electrical properties of LSM cathodes prepared by mechano-synthesis, *Journal of Power Sources*, 252 (2014) 43-50
- [169] Matheswaran P. Rajasekhar M., Subramania A., Assisted combustion synthesis and characterization of  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3\pm\delta}$  nano crystalline powder as cathode material for IT-SOFC, *Ceramics International* 43 (2017) 988-991
- [170] Patra H., Rout S. K., Pratihar S. K., Bhattacharya S., Thermal, electrical and electrochemical characteristics of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 11904-11913
- [171] Shao Z, Xiong G, Tong J, Dong H, Yang W. Ba-effect in doped  $\text{Sr}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3+\delta}$  on the phase structure and oxygen permeation properties of the dense ceramic membranes, *Sep Purif Technol* 25 (2001) 419 -429.
- [172] Weber A., Ivers- Tiffée E., *J. Power Sources* 127 (2004) 273- 283
- [173] Garcés D., Soldati A. L. Troiani H., Montenegro- Hernández A., Caneiro A., Moggi L. V., La/Ba-based cobaltites as IT- SOFC cathodes: a discussion about the effect of cristal structure and microstructure on the  $\text{O}_2$  – reduction reaction, *Electrochimica Acta* 215 (2016) 637-646
- [174] Chen G., Gao Y., Lo Y., Guo R., Effect of A site deficiency of LSM cathode on the electrochemical performance of SOFCs with stabilized zirconia electrolyte, *Ceramics International* 43 (2017) 1304-1309
- [175] Mitterdorfer A., Gauckler L.J.,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  formation and oxygen reduction kinetics of the  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_y\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2$  (g)/YSZ, *Solid State Ionics* 111 (1998) 185-218
- [176] Giuliano A., Nicollet C., Fourcade S., Mauvy F., Carpanese M. P., Grenier J-C., Influence of the electrode/electrolyte interface structure on the performance of  $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  as solid oxide fuel cell cathode, *Electrochimica Acta* 236 (2017) 328-336

---

## ANEXOS

### ANEXO I

#### Teoría del campo cristalino

Es utilizado para describir las estructuras electrónicas de los iones metálicos en cristales, las cuales están rodeados de iones óxido u otros aniones que crean un campo electrostático con una simetría que depende de la estructura cristalina. Las energías de los orbitales  $d$  de los iones metálicos se separan por un campo electrostático y pueden calcularse valores aproximados para estas energías

Cuando los orbitales  $d$  del ión metálico es colocado en un campo octaédrico de pares de electrones ligandos, cualquiera de los electrones en ellos son repelidos por el campo. Como resultado, los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ , son los que presentan mayor energía de repulsión. Los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{zy}$  y  $d_{xz}$  no se encuentran afectados por el campo. La diferencia de la energía resultante es identificado como  $\Delta_o$  (o por octaédrico). Esta aproximación provee de un medio simple de identificar la división del orbital  $d$  encontrado en complejos de coordinación.

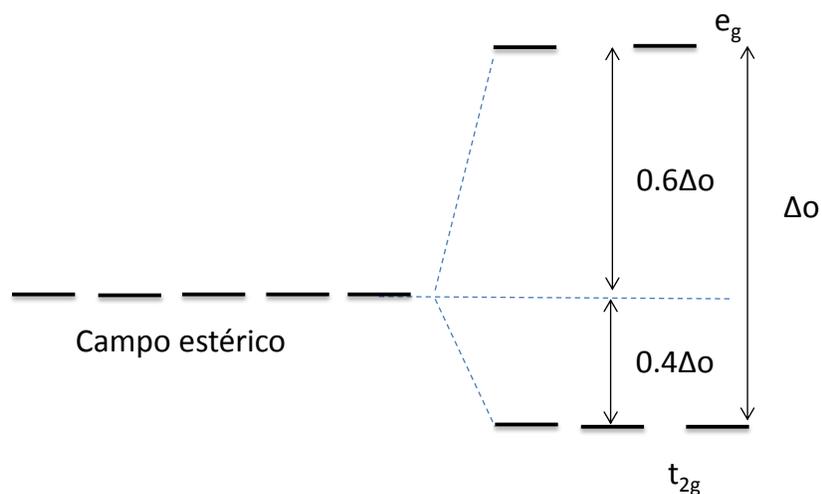


Figura A1. División del campo cristalino del orbital  $d$  en el campo octaédrico.

---

La energía promedio de los cinco orbitales d es mayor que los iones de orbitales libres, debido al campo electrostático de los ligandos que aumentan la energía. Los orbitales  $t_{2g}$  son  $0.4\Delta_o$  menor a los orbitales  $e_g$  que son  $0.6\Delta_o$  mayor a la energía promedio como se muestra en la Figura A1. Los tres orbitales  $t_{2g}$  tiene una energía total de  $-0.4\Delta_o \times 3 = -1.2\Delta_o$  y los dos orbitales  $e_g$  tienen una energía total de  $+0.6\Delta_o \times 2 = +1.2\Delta_o$  comparado con el promedio.

La diferencia de energía entre la distribución actual de los electrones y la de los electrones en los niveles de campo uniforme es llamado energía de estabilización del campo cristalino (CFSE, siglas en inglés de crystal field stabilization energy). Esto es igual en magnitud a la energía de estabilización del campo ligando (LFSE, siglas en inglés de ligand field stabilization energy)

### **Orbitales moleculares para los complejos octaédricos**

Para complejos octaédricos, los orbitales moleculares pueden ser descritos como resultado de la combinación de un átomo central metálico aceptando un par de electrones de cada uno de los 6 ligandos donadores  $\sigma$ . La interacción de estos ligandos con algunos de los orbitales d metálicos se muestran en la Figura A2. Los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  pueden formar orbitales enlazantes con los orbitales ligandos, pero los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  no pueden formar orbitales enlazantes. La interacción del enlace es posible con s (débil, pero uniforme con todos los ligandos) y los orbitales p del metal, con un par de los orbitales ligando que interactúan con cada orbital p.

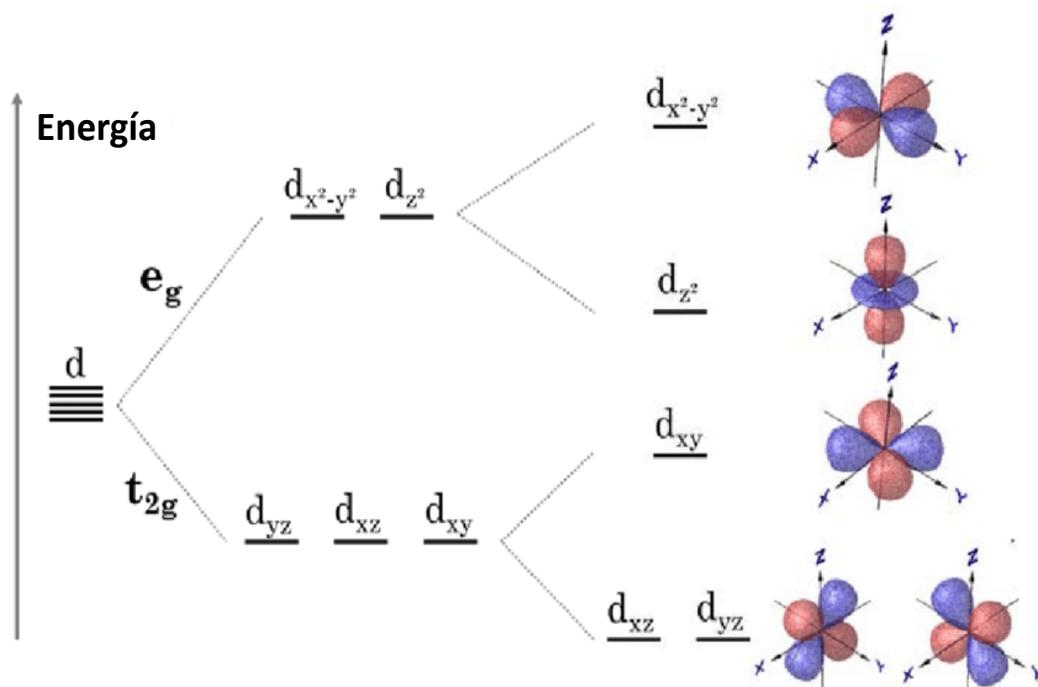


Figura A2. Interacción de los orbitales de en complejos octaédricos.

La combinación del ligando y los orbitales atómicos forman seis orbitales de enlace y seis orbitales antienlace con las simetrías  $a_{1g}$ ,  $e_g$ ,  $t_{1u}$ . Los seis orbitales enlazantes están llenos por electrones donados por los ligandos. Los orbitales del metal  $T_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) no tienen una simetría apropiada para interactuar con los ligandos y son no enlazantes. Cualquier electrón del metal ocupa estos orbitales y la energía más alta de los orbitales antienlazantes.

Los electrones en los orbitales enlazantes proveen de la energía potencial que mantiene a las moléculas unidas. Los electrones en los niveles más altos afectados por el campo ligando ayudan a determinar los detalles de la estructura, propiedades magnéticas y espectro electrónico

### Energía de estabilización del campo ligando.

La diferencia entre 1) la energía total del complejo de coordinación con la configuración electrónica resultante de la división del campo ligando de los orbitales y 2) la energía total del mismo complejo con los orbitales d ocupados equitativamente es llamado energía de estabilización del campo ligando o LSFE que representa la estabilización de los electrones

d debido al ambiente metal-ligando. Una manera común para calcular el LSFCE es mostrado en la Figura A3. La interacción de los orbitales d del metal con los orbitales d del ligando resulta en una menor energía para el set de orbitales  $t_{2g}$  ( $-2/5\Delta_o$  relativo a la energía promedio de todos los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$ ) y un incremento de la energía para el set  $e_g$  ( $3/5\Delta_o$ ).

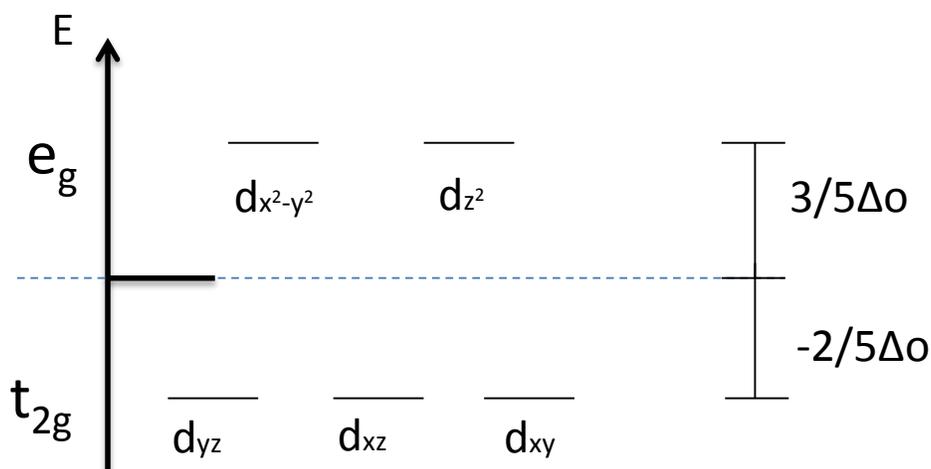
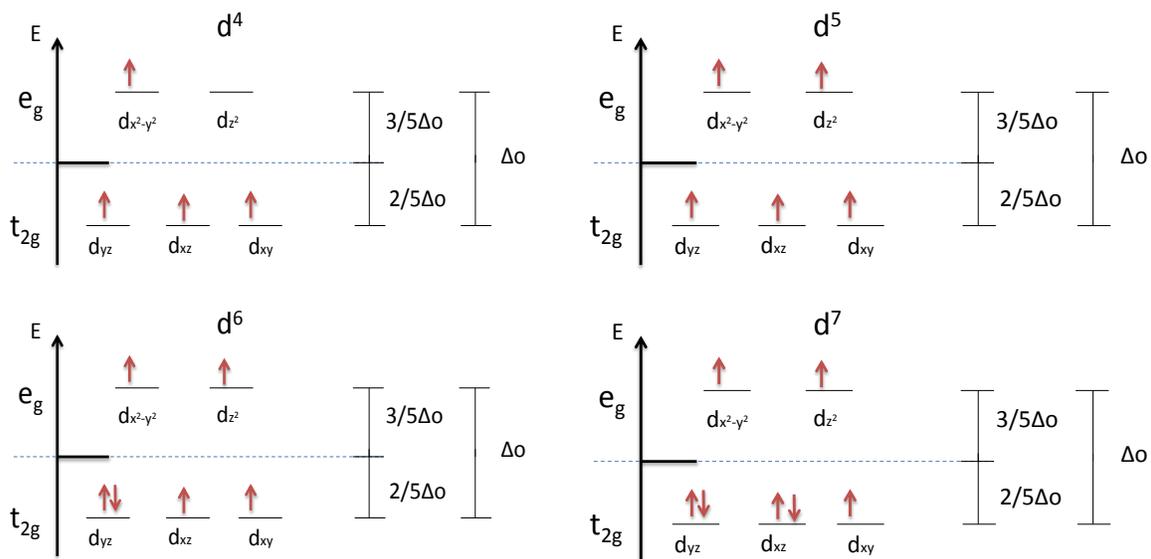


Figura A3. División de las energías de los orbitales en el campo ligando.

### División del orbital y spin electrón

En complejos de coordinación octaédricos, los electrones de los ligandos llenan los seis orbitales moleculares enlazantes y cualquiera de los electrones del metal iónico ocupan los orbitales antienlazantes  $t_{2g}$  y  $e_g$ . La división entre estos dos sets de orbitales ( $t_{2g}$  y  $e_g$ ) es  $\Delta_o$ . Los ligandos que interactúan fuertemente con los orbitales metálicos son llamados ligandos de campo fuerte. Con esto, la división entre los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  es grande dando como resultado  $\Delta_o$  grande. Los ligandos con pequeñas interacciones son denominados ligandos de campo débil, la división entre  $t_{2g}$  y  $e_g$  es pequeña y  $\Delta_o$  es pequeño. Para los iones  $d^0$  a  $d^3$  y de  $d^8$  hasta  $d^{10}$  sólo puede obtenerse una sola configuración así que no hay una diferencia en el spin neto de los electrones para los casos de campo fuerte y campo débil. Por otro lado, los iones  $d^4$  a  $d^7$  exhiben estados de alto spin y de bajo spin, como se muestra en la Figura A4.

### Complejos con campo ligando débil (Alto spín)



### Complejos con campo ligando fuerte (Bajo spín)

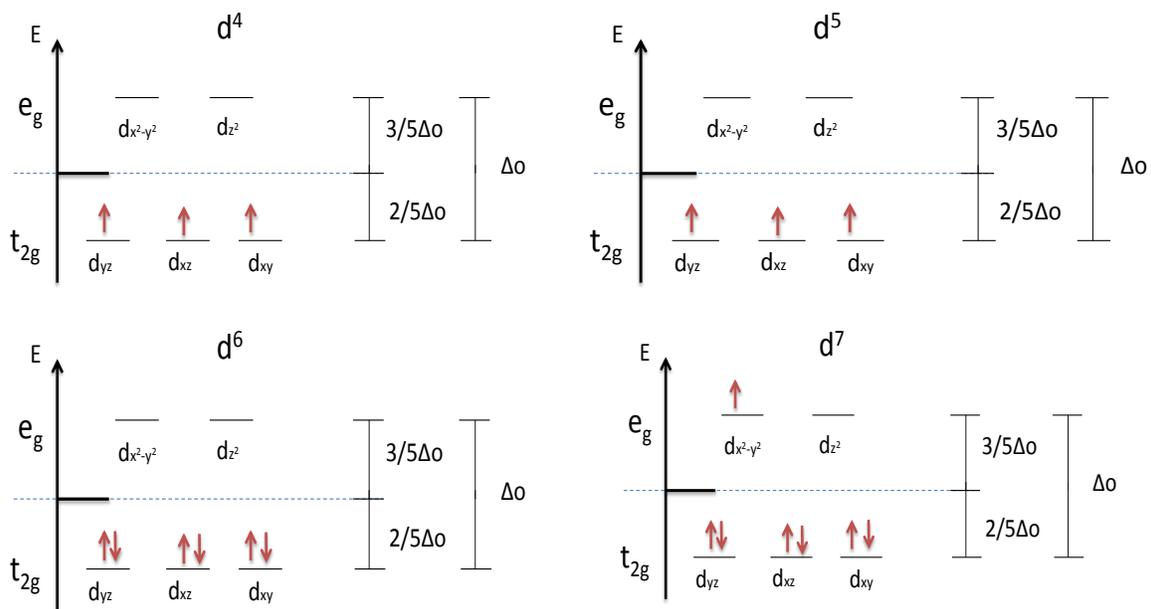


Figura A4. Estados del spin orbital en campo ligando débil y fuerte

Los de campo ligando fuerte llevan a complejos de bajo spín y los de campo ligando débil lleva a complejos de alto spín. Esta terminología se puede resumir de la siguiente manera:

---

Campo ligando fuerte =  $\Delta_o$  grande = Bajo spin

Campo ligando débil =  $\Delta_o$  pequeño = Alto spin

### **Teorema de Jahn- Teller**

Establece que no puede haber ocupaciones desiguales de los orbitales con energías idénticas. Para evitar dichas desigualdades, la molécula se distorsiona para que estos orbitales no se degeneren. El efecto Jahn- Teller requiere que la forma del complejo cambie ligeramente, resultando en el cambio en las energías de estos orbitales. La distorsión resultante es comúnmente la elongación o la compresión en un eje. En complejos octaédricos, donde los orbitales  $e_g$  están dirigidos a lo largo de los ligandos, la distorsión del complejo tiene un mayor efecto en estos niveles de energía y un efecto pequeño cuando están involucrados los orbitales  $t_{2g}$ . El efecto de tanto la elongación como la compresión en las energías del orbital d y los efectos esperados se muestran en la Tabla A1:

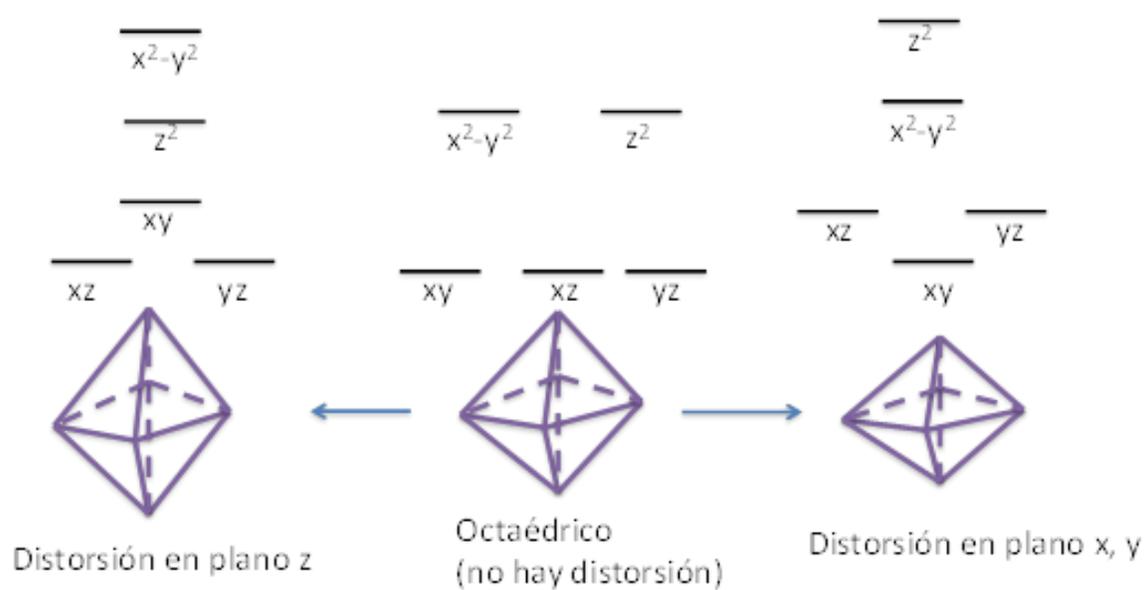


Figura A5. Efecto de Jahn- Teller en estructuras ortorrómbicas

Tabla A1. Tipos de efecto de Jahn- Teller de acuerdo al número de electrones

Número de electrones	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
JT de alto spin	d	d		f		d	d		f	
JT de bajo spin	d	d		d	d		f		f	

d= efecto de Jahn Teller débil esperado (los orbitales  $t_{2g}$  están desigualmente desocupados)

f= efecto de Jahn Teller fuerte esperado (los orbitales  $e_g$  están desigualmente desocupados)

---

## ANEXO II.

### Productos obtenidos durante el doctorado

#### Estancias de Investigación:

- Centro de Nanociencias y Nanotecnología UNAM Ensenada Baja California  
Noviembre- Diciembre 2016
- Universidad de Akron, Ohio, USA  
Septiembre- Diciembre 2017
- Facultad de Química Universidad de St. Andrews, Escocia UK  
Septiembre- Diciembre 2018

#### Participación en Congresos:

- ❖ Presentación de póster en el 24avo. Simposio internacional de materiales nanoestructurados amorfos y metaestables. ISMANAM 2017.
- ❖ Síntesis y caracterización de perovskitas base  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  sintetizados por el método de microondas. Congreso AMIDIQ 2018
- ❖ Nanomaterials applicated to fuel cells. 10o. Encuentro de la red de nanociencia y el encuentro multired de computación, robótica y mecatrónica, y nanociencia y micro nanotecnología. 2018
- ❖ Estudio de EIS de perovskita de  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $x=0.52, 0.63$ ) como posible material de cátodo para celdas de combustible de estado sólido. Congreso SMEQ 2019

#### Artículos Publicados durante el Doctorado:

1. Intensification of electrochemical performance of AA7075 aluminium alloys using rare earth functionalized water- based polymer coatings. *Polymers*, 9 (2017) 178. doi:10.3390/polym9050178
2. Synthesis and surface characterization of the  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LPCM) perovskite by a non-conventional microwave irradiation method. *Journal of Alloys and Compounds* 735 (2018) 1750-1758  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.306>

- 
3. Dataset on electrochemical reduced graphene oxide production: Effect of synthesis parameters. Data in Brief 21 (2018) 598-603  
<https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.10.014>
  4. Investigation of ZnO/Waterborne polyurethane hybrid coatings for corrosion protection of AISI 1018 carbon steel substrates. Metallurgical and Materials Transaction A (2019) 1-16  
<https://doi.org/10.1007/s11661-019-05375-x>

Desarrollo Tecnológico:

- Registro INDAUTOR 03-2018-121711073400-01  
Obtención de perovskitas de lantano, praseodimio, calcio y óxido de manganeso por el método de microondas para su aplicación como materiales de cátodo en las celdas de combustible de estado sólido.
- Proyecto de investigación para analizar muestras de resina de PVC por las técnicas de resonancia magnética nuclear (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y COSY) y microscopía electrónica de barrido (SEM), de la empresa MEXICHEM RESINAS VINÍLICAS S.A. de C.V.

Article

## Intensification of Electrochemical Performance of AA7075 Aluminum Alloys Using Rare Earth Functionalized Water-Based Polymer Coatings

Atzin C. Ferrel-Álvarez <sup>1</sup>, Miguel A. Domínguez-Crespo <sup>1,\*</sup>, Aidé M. Torres-Huerta <sup>1</sup>, Hongbo Cong <sup>2</sup>, Silvia B. Brachetti-Sibaja <sup>3</sup> and Ana B. López-Oyama <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Altamira, Grupo CIAMS, Km 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial Altamira, C.P. 89600 Altamira, Mexico; atzin.ferrel@gmail.com (A.C.F.-Á.); atohuer@hotmail.com (A.M.T.-H.)

<sup>2</sup> Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Corrosion Engineering Program, Whittly Hall 211, The University of Akron, Akron, OH 44325-3906, USA; hccong@uakron.edu

<sup>3</sup> TecNM, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, D.E.P.I. Ave Primero de Mayo S.N. Col. Los Mangos, C.P. 89449 Cd Madero, Mexico; sbrachetti@hotmail.com

<sup>4</sup> CONACYT Research Fellow—CICATA-Altamira, Ave. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, Del. Benito Juárez, C.P. 03940. Cd De Mexico, Mexico; alopezoyama@hotmail.com

\* Correspondence: adcrespo2000@yahoo.com.mx

Academic Editors: Francesco Paolo La Mantia and Wei Min Huang

Received: 21 March 2017; Accepted: 16 May 2017; Published: 18 May 2017

**Abstract:** This work reports the effect of different amounts of ceria nanoparticles on UV resistance and barrier properties of water-based polyurethane (WPU) on glass and AA7075 aluminum alloy substrates. Hybrid coatings were synthesized from an aliphatic WPU–HDI (1,6-hexamethylene di-isocyanate) and cerium oxide nanoparticles ( $\text{CeO}_2$ ) with an average particle size distribution of about 25 nm. Different nanoceria amounts (1, 3 and 5 wt %), mixing times (30, 60 and 120 min) and methods to disperse the nanostructures into the polymer matrix (magnetic stirring and sonication) were evaluated. Initially, the dispersion of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles embedded in the polymer matrix and displacement in the corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) were analyzed by confocal scanning laser microscopy (CLSM) and open circuit potential ( $E_{\text{ocp}}$ ) measurements. According to this behavior, the dispersion and water ratio required during the polymerization process were established. Coated samples obtained after the second stage were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and optical light microscopy. In addition, optical measurements on glass substrates were evaluated with UV-vis spectroscopy. The effect of the synthesis parameters on the corrosion behavior of WPU– $\text{CeO}_2$ /AA7075 systems was investigated with  $E_{\text{ocp}}$  and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in a 3 wt % NaCl solution. In addition, the films were subjected to 180 h of accelerated weathering. The results show that the combination of specific nanoceria addition with the optimal synthesis parameters enhances optical transparency of WPU as well as barrier properties. From these, the coated specimens prepared with 3 wt % of ceria content and sonicated for 30 min showed a highly dispersed system, which results in a high charge transfer resistance. The observed properties in clear coats deposited on metallic substrates suggested an improvement in the appearance and less deterioration in UV exposure in comparison with pure WPU, enhancing the protective properties of the AA7075 aluminum alloy when exposed to a corrosive medium.

**Keywords:** aluminum alloys; AA7075; hybrid coatings; polyurethane; cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ); nanostructures; coatings; corrosion protection



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>

## Synthesis and surface characterization of the $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LPCM) perovskite by a non-conventional microwave irradiation method

A.C. Ferrel-Álvarez <sup>a</sup>, M.A. Domínguez-Crespo <sup>a,\*</sup>, H. Cong <sup>b</sup>, A.M. Torres-Huerta <sup>a</sup>,  
S.B. Brachetti-Sibaja <sup>c</sup>, W. De La Cruz <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Altamira, Grupo CRMS, Km 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial Altamira, C.P. 89600, Altamira, Mexico

<sup>b</sup> Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Corcoran Engineering Program, Whitby Hall 211, The University of Akron, Akron, OH, 44325-3006, USA

<sup>c</sup> TecNM Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, DE.PI, Ave. Número de Mayo S.N. Col. Los Mangos, C.P. 89449, Cd Madero, Mexico

<sup>d</sup> Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, A. Postal 2681, 22800, Ensenada, B.C, Mexico



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 31 July 2017

Received in revised form

9 November 2017

Accepted 25 November 2017

Available online 28 November 2017

#### Keywords:

Manganite

Microwave synthesis

La and Pr substitution

Rietveld analysis

XPS characterization

### ABSTRACT

A series of  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.35, 0.52$  or  $0.63$ ) perovskites were synthesized using microwave method at different reaction times (3, 4 and 5 min) as possible cathode material for solid oxide fuel cell (SOFCs). SOFCs are a forward looking technology for a highly efficient, environmental friendly power generation. Variation of lattice parameters, unit cell volume and final composition with Pr concentration were analyzed by Rietveld refinement and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Thereafter, samples were sintered (at 1000 °C) to evaluate their electrical properties at room temperature. Rietveld refinement showed that all the samples were a single phase perovskite-type and belongs to orthorhombic Pnma structure. The atomic composition of doped samples is close to theoretical stoichiometric values. XPS analysis revealed significant changes in the La 3d, Ca 2p, Mn 2p and O 1s intensities as a result of the Pr incorporation.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are electrochemical energy conversion devices which directly convert chemical energy to electricity with very high energy conversion efficiency [1–4]. SOFCs have versatile applications in the energy sector such as: transportation, remote power sources, military applications, aerospace industry and smart portable electronic devices [5]. The cell is typically composed of a porous cermet anode, a porous oxide cathode and a dense electrolyte sandwiched between both elements. The cathode function as the catalysts for electrocatalytic reduction of molecular oxygen to oxygen ions by getting electrons from the anode, while, anode catalyzes the oxidation of fuel ( $\text{H}_2$  gas) by oxygen ions that diffuse from the cathode through the electrolyte, releasing electrons that are transported in an external circuit [6]. SOFCs performance is limited by the kinetics of the

oxygen reduction reaction (ORR) and the mobility of oxide ions in the bulk material [7]; i.e. the conducting species confront higher activation barriers at lower temperature, and the kinetics of oxygen reduction reaction (ORR) occurring at cathode side is therefore reduced; which becomes the primary challenge to achieve high performance at low operation temperature (less than 500 °C) [3,4,7]. High operating temperature (600–1000 °C) also provokes structural stress caused by the expansion and contraction of electrode material during heating-cooling cycles [7,8]. To solve these challenges, new cathode materials which are capable to increase ORR kinetics, have been proposed [9–12].

In the last two decades,  $\text{LaMnO}_3$  a p-type perovskite material has been proposed as candidate materials for the cathode due to similar thermal expansion to YSZ ( $10.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ ). YSZ is the most widely used electrolyte material for SOFCs, although its ionic conductivity is still low [13–17]. The ionic conductivity of these compounds can be increasing by doping with Ca, Sr or other rare earth element such as Pr. Until now, ionic transportation in manganites is marginal by their own nature and attempts to improve it have not been very successful [18,19]. The manganite ( $\text{Ln}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ ) exhibits

\* Corresponding author.

E-mail address: [adocrespo2000@yahoo.com.mx](mailto:adocrespo2000@yahoo.com.mx) (M.A. Domínguez-Crespo).



Contents lists available at ScienceDirect

Data in Brief

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/dib](http://www.elsevier.com/locate/dib)

## Data Article

## Dataset on electrochemical reduced graphene oxide production: Effect of synthesis parameters



A.B. López-Oyama<sup>a,b,\*</sup>, M.A. Domínguez-Crespo<sup>a,\*\*</sup>,  
 A.M. Torres-Huerta<sup>a</sup>, E. Onofre-Bustamante<sup>a</sup>,  
 R. Gámez-Corrales<sup>c</sup>, N. Cayetano-Castro<sup>d</sup>, A.C. Ferrel-Álvarez<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Altamira, Grupo CIAMS, Km 14.5, Carretera Tampico-Puerto Industrial Altamira, C.P. 89600 Altamira, Tamaulipas, Mexico

<sup>b</sup> CONACYT – CICATA-Altamira, Carretera Tampico-Puerto Industrial Altamira, C.P. 89600 Altamira, Tamaulipas, Mexico

<sup>c</sup> Universidad de Sonora, Blvd. Rodríguez y Rosales S/N, C.P. 83000 Hemoisillo, Sonora, Mexico

<sup>d</sup> Instituto Politécnico Nacional, Centro de Nanociencias Micro y Nanotecnologías, C.P. 07300 México D.F., Mexico

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 21 April 2018

Received in revised form

26 June 2018

Accepted 4 October 2018

Available online 9 October 2018

## Keywords:

Graphite

Graphene oxide (GO)

Electrochemically reduced graphene oxide

(ERGO)

Corrosion resistance

## ABSTRACT

Structural and microstructural characterization combined with vibrational, rotational modes are quite important to determinate reduction degree during synthesis of reduced graphene oxide. These data and analysis support the research article “Electrochemical alternative to obtain reduced graphene oxide by pulse potential: effect of synthesis parameters and study of corrosion properties” (López-Oyama et al., 2018). The data and analysis presented here included raw data for selected reduction potentials ( $V_{SCR}$ ) and different temperatures values (°C). Transmission electron microscopy (TEM) images of the exfoliated graphite are shown to corroborate the effect of the applied voltage to obtain electrochemically reduced graphene oxide (ERGO) on commercial 304L stainless steel (304L SS). The data provided in this article has not been previously published and are available to enable critical or extended analyses.

© 2018 Published by Elsevier Inc. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

DOI of original article: <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.04.014>

\* Corresponding author at: Instituto Politécnico Nacional, CICATA- Altamira, Grupo CIAMS, Km 14.5, Carretera Tampico-Puerto Industrial Altamira, C.P. 89600 Altamira, Tamaulipas, Mexico.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [ablopezoy@conacyt.mx](mailto:ablopezoy@conacyt.mx) (A.B. López-Oyama), [mdominguez@ipn.mx](mailto:mdominguez@ipn.mx) (M.A. Domínguez-Crespo).

<https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.10.014>

2352-3409/© 2018 Published by Elsevier Inc. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

# Investigation of ZnO/Waterborne Polyurethane Hybrid Coatings for Corrosion Protection of AISI 1018 Carbon Steel Substrates



P. SALAZAR-BRAVO, D. DEL ANGEL-LÓPEZ, A.M. TORRES-HUERTA, M.A. DOMÍNGUEZ-CRESPO, D. PALMA-RAMÍREZ, S.B. BRACHETTI-SIBAIA, and A.C. FERREL-ÁLVAREZ

ZnO nanoparticles were synthesized by the traditional sol-gel method followed by a thermal treatment at different temperatures (673 K, 873 K, or 1073 K) and addition of different amounts (2, 4, or 6 wt pct) into a commercial waterborne polyurethane (WBPU) matrix in order to produce hybrid coatings for corrosion inhibition of AISI 1018 carbon steel (CS). The different hybrid coatings were deposited by the spraying method after being magnetically stirred for 60 minutes. The effects of the thermal treatments on the structural, optical, and morphological properties of ZnO particles were analyzed by X-ray diffraction, ultraviolet visible spectroscopy (UV-vis), and scanning electron microscopy. Changes in the electrochemical performances of waterborne polyurethane-coated carbon steel attributable to the incorporation of ZnO powders were investigated by the open-circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy, and potentiodynamic polarization techniques in chloride medium. Also, structural, chemical, and mechanical properties were characterized in the hybrid coatings to evaluate the interaction type, UV degradation, adhesion, and hardness. The results revealed that the crystallite size of ZnO particles was within the interval ranging from  $33.10 \pm 0.02$  to  $72.00 \pm 0.05$  nm, which increased with the increasing temperature of thermal treatment. The treatment temperature modified the morphology of the ZnO particles, where a rod-type morphology was observed at 673 K, whereas agglomerated hexagonal facets were obtained at 1073 K. ZnO powders can reinforce the optical properties of WBPU coatings, which could delay the structural damage of the polymer, particularly in the UV region, and transparency can be modulated depending on the crystallite size, the amount of added ZnO, and the thermal treatment. The 6 wt pct (673 K) loading of ZnO particles during the WBPU polymerization improved the mechanical properties from  $79.2 \pm 4$  to  $165.5 \pm 0.1$  MPa. The electrochemical performance suggests that ZnO reinforced the barrier properties of WBPU, but at the same time supplied active protection by precipitating zinc hydroxide species in the cathodic sites. Kinetic parameters and impedance analysis showed that hybrid coatings containing 6 wt pct of the treated ZnO particles (673 K) displayed the best protection efficiency of AISI 1018 CS.

<https://doi.org/10.1007/s11661-019-05375-x>

© The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2019

P. SALAZAR-BRAVO, A.M. TORRES-HUERTA, M.A. DOMÍNGUEZ-CRESPO, and A.C. FERREL-ÁLVAREZ are with the Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Altamira, km. 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial Altamira, C.P. 89600, Altamira, Tamaulipas, Mexico. Contact e-mail: atobuer@hotmail.com D. DEL ANGEL-LÓPEZ is with the Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Altamira and also with Tecnológico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Ave. Eugenio Garza Sada 2501, C.P. 64849, Monterrey, N.L., Mexico. Contact e-mail: deysaira.delangel@tec.mx D. PALMA-RAMÍREZ is with the Instituto Politécnico Nacional, CMP + I, Av. Acueducto s/n, la Laguna Ticomán, C.P. 07340, Mexico City, Mexico. S.B. BRACHETTI-SIBAIA is with the TecNM, Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Ave. Primero de Mayo s/n Col. Los Mangos Cd, C.P. 89440, Madero Tamps, Mexico.

Manuscript submitted February 1, 2019.

## 1. INTRODUCTION

IN the past, the development of coatings was focused on obtaining high performance and good appearance, without considering the environmental impact generated by them. In this context, excellent coatings were developed to effectively delay the corrosion of metals as well as for many other applications. Currently, researchers have been focused on the development of sustainable coatings due to the environmental impact generated by solvent-borne coatings. One of the most promising alternatives is the synthesis of coatings using waterborne polyurethane (WBPU). These coatings are characterized by an important reduction of volatile organic compounds (VOCs), which are some of the main components of environmental

METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A

Published online: 09 August 2019



**AMIDIQ**  
Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.



UNIVERSIDAD DE  
GUANAJUATO

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ)  
Otorga el presente

# RECONOCIMIENTO

A:

Atzín Celic Ferrel Alvarez, Miguel Antonio Dominguez-Crespo, Hongbo Cong

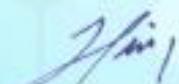
Por la presentación del trabajo:

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PEROVSKITAS BASE  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  SINTETIZADOS POR EL  
MÉTODO DE MICROONDAS

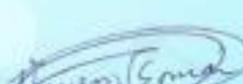
ID: 177

"La Ingeniería Química como motor de la innovación"



  
Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández  
PRESIDENTE DEL COMITÉ ORGANIZADOR

  
Dr. Miguel Ángel Wollberg Colera  
PRESIDENTE NACIONAL AMIDIQ

  
Dr. Jesús Viquez García  
PRESIDENTES DEL COMITÉ TÉCNICO

San José del Cabo, B.C.S., México 1 al 4 de Mayo de 2018



Campus Guanajuato

División de Ciencias  
Naturales y Exactas  
Departamento de  
Ingeniería Química



## La Sociedad Mexicana de Electroquímica

otorga el presente:

### RECONOCIMIENTO a

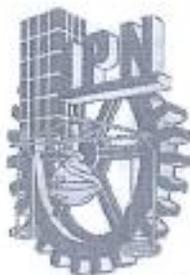
**Atzin C. Ferrel-Álvarez, Cong Hongbo, Miguel A. Domínguez-Crespo, Aidé M. Torres-Huerta, Adela E. Rodríguez-Salazar y Araceli Ezefa-Mejía.**

por su destacada participación en la modalidad oral, con el trabajo **“Estudio de EIS de perovskita de  $\text{La}_x\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $x=0.52, 0.63$ ) como posible material de cátodo para celdas de combustible de estado sólido”**.

En el marco de celebración del XXXIV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 12th Meeting of the Mexican Selection of Electrochemical Society del 2 al 6 de junio / 2019, en la ciudad de Querétaro, MÉXICO.

**Dr. Ricardo Orozco Cruz**  
Presidente  
Sociedad Mexicana de Electroquímica  
2017-2019

**Dra. Julieta Torres González**  
Directora General  
Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C.



Instituto Politécnico Nacional  
Secretaría de Investigación y Posgrado  
Red de Nanociencia y Micro-Nanotecnología

*Otorgan la presente*

**CONSTANCIA**

*A Atzin Cécic Ferrel Álvarez*

Por su participación con el póster:

***"Nanomaterials applicated to fuel cells"***

*En el 10º. Encuentro de la Red de Nanociencia y el Encuentro Multired  
de Computación, Robótica y Mecatrónica, y Nanociencia y Micro  
Nanotecnología*

*Ciudad de México, 12 de Noviembre de 2018  
Centro de Investigación en Computación – IPN*

*"La Técnica al Servicio de la*



  
Dr. Eduardo San Martín Martínez

*Coordinador de la Red de Nanociencia y Micro Nanotecnología*

### CARTA FINIQUITO

DR. EDGAR ONOFRE BUSTAMANTE  
DIRECTOR CICATA UA.  
PRESENTE

AT'N: DR. MIGUEL ANTONIO DOMINGUEZ CRESPO  
RESPONSABLE TÉCNICO DEL PROYECTO

En relación al trabajo realizado por el Instituto Politécnico Nacional a través del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Altamira con el proyecto denominado: "Proyecto de investigación para analizar muestras de resina de PVC por las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (1H, 13C y COSY) y microscopía electrónica de barrido (SEM), de la empresa MEXICHEM RESINAS VINÍLICAS S.A. de C.V." mismo que fue contratado con las órdenes de compra PO 5699712568 y 5600732417 con un monto total de \$ 87,740.93 (Ochenta y siete mil setecientos cuarenta pesos 93/100 M.N). Después de haber realizado la interacción correspondiente para la discusión de resultados; la empresa MEXICHEM RESINAS VINÍLICAS S.A. de C.V acepta satisfactoriamente el informe técnico entregado dando por terminado el proyecto.

Hago mención del personal participante en el mismo:

- Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo-Responsable Técnico
- Dra. Aidé Minerva Torres Huerta-Comité Técnico
- Dr. Edgar Onofre Bustamante-Comité Técnico
- M. en Ed. Adela Eugenia Rodríguez Salazar. Comité Técnico
- Marco A. Merino Treviño. Comité Técnico.
- Q.I. Ana C. Espindola F. Apoyo Técnico.
- M.T.A. Atzinc C. Ferrel Álvarez. Alumno

Reconociendo que cumplieron con la calidad requerida en todo el proceso de ejecución del proyecto, se emite la **carta finiquito** en la ciudad de Altamira Tamaulipas, el día diecisiete de Diciembre del año dos mil dieciocho.

ATENTAMENTE



M. en C. Ernesto Ramírez Castillo  
Gerente Investigación y Desarrollo Vinílos  
MEXICHEM RESINAS VINÍLICAS S.A. de C.V.



Instituto Politécnico Nacional  
"La Técnica al Servicio de la Patria"

**Unidad Politécnica para el Desarrollo  
y la Competitividad Empresarial**

**Folio**  
UPDCE.D/STDT/CEPAT/301/2019 52

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"  
60 años de la Unidad Profesional "Adolfo López Mateos"  
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Estadío Panamericano"  
60 años de XEPN Canal Once, **Digulcanente Politécnico**  
90 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

**Asunto**  
Certificado INDAUTOR

CDMX, 07 de Febrero de 2019

**Dr. Edgar Onofre Bustamante**  
**Director del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada  
y Tecnología Avanzada (CICATA), Unidad Altamira, del IPN**  
**PRESENTE**

Me permito hacer de su conocimiento que la División de Legislación y de lo Consultivo de la Oficina del Abogado General, informa que el Instituto Nacional del Derecho de Autor (INDAUTOR) entregó el Certificado con número de registro **03-2018-121711073400-01** con lo que hace constar que la obra titulada: **"OBTENCIÓN DE PEROVSKITAS DE LANTANO, PRASEODIMIO, CALCIO Y ÓXIDO DE MANGANESO POR EL MÉTODO DE MICROONDAS PARA SU APLICACIÓN COMO MATERIALES DE CÁTODO EN LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ESTADO SÓLIDO"**, desarrollada por el Dr. Miguel Antonio Rodríguez Crespo, la Dra. Aidé Minerva Torres Huerta, el Dr. Edgar Onofre Bustamante, trabajadores académicos adscritos al Centro a su digno cargo, la M.T.A. Atzin Celic Ferrer Álvarez, alumna del mismo Centro y la M. en Ed. Adela Eugenia Rodríguez Salazar, trabajadora académica adscrita al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA), Unidad Querétaro ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor en la rama **Literaria**, por lo que adjunto encontrará copia fotostática del Certificado emitido por INDAUTOR, ya que el original queda bajo resguardo de la Oficina del Abogado General.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

**Atentamente**  
**"La Técnica al Servicio de la Patria"**

**M. en C. Ricardo Monterrubio López**  
**Director**



Se emiten copias de conocimiento vía correo electrónico a:  
Dr. Miguel Antonio Rodríguez Crespo, Profesor del CICATA Altamira.  
Dra. Aidé Minerva Torres Huerta, Profesora del CICATA Altamira.  
Dr. Edgar Onofre Bustamante, Profesor del CICATA Altamira.  
M.T.A. ATZIN CELIC FERRER ALVAREZ, Alumna del CICATA Altamira.

RML /C/gdpd@com\*

Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Edificio "Acosta Ruiz Cortines",  
Av. Wilfredo Mússies 176, Col. Zacatenco, Alcaldía Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México  
Computador 01 (55) 57295000 ext. 57020 www.updce.ipn.mx, correo electrónico: updce@ipn.mx

# CERTIFICADO

## Registro Público del Derecho de Autor

Para los efectos de los artículos 13, 162, 163 fracción I, 164 fracción I, 168, 169, 209 fracción III y demás relativos de la Ley Federal del Derecho de Autor, se hace constar que la **OBRA** cuyas especificaciones aparecen a continuación, ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor, con los siguientes datos:

**AUTORES:** DOMINGUEZ CRESPO MIGUEL ANTONIO  
 FERREL ALVAREZ ATZIN CELIC  
 ONOFRE BUSTAMANTE EDGAR  
 RODRIGUEZ SALAZAR ADELA EUGENIA  
 TORRES HUERTA AIDE MINERVA

**TITULO:** OBTENCION DE PEROVSKITAS DE LANTANO, PRASEODIMIO, CALCIO Y OXIDO DE MANGANESO POR EL METODO DE MICROONDAS PARA SU APLICACION COMO MATERIALES DE CATODO EN LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ESTADO SOLIDO

**RAMA:** LITERARIA

**TITULAR:** INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL (CON FUNDAMENTO EN EL ARTICULO 83 DE LA L.F.D.A. EN RELACION AL ARTICULO 46 DE LA L.F.D.A.)

Con fundamento en lo establecido por el artículo 168 de la Ley Federal del Derecho de Autor, las inscripciones en el registro establecen la presunción de ser ciertos los hechos y actos que en ellas consten, salvo prueba en contrario. Toda inscripción deja a salvo los derechos de terceros. Si surge controversia, los efectos de la inscripción quedarán suspendidos en tanto se pronuncie resolución firme por autoridad competente.

Con fundamento en los artículos 2, 208, 209 fracción III y 211 de la Ley Federal del Derecho de Autor; artículos 64, 103 fracción IV y 104 del Reglamento de la Ley Federal del Derecho de Autor; artículos 1, 3 fracción I, 4, 8 fracción I y 9 del Reglamento Interior del Instituto Nacional del Derecho de Autor, se expide el presente certificado.

**Número de Registro:** 03-2018-121711073400-01

México D.F., a 19 de diciembre de 2018

SUBDIRECTOR DE REGISTRO DE OBRAS Y CONTRATOS

  
**DANIEL RAMOS LOPEZ**



SECRETARÍA DE CULTURA  
 INSTITUTO NACIONAL DEL DERECHO DE AUTOR  
 DIRECCIÓN DEL REGISTRO PÚBLICO  
 DEL DERECHO DE AUTOR

