

Síntesis y caracterización del sistema $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$

Synthesis and Characterization of the $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ System

A. F. Cruz Pacheco^{a,*}

J. A. Gómez Cuaspu^a

Recepción: 25-mar-15

Aceptación: 29-jun-15

Resumen

Este trabajo reporta la síntesis y la caracterización de un óxido tipo $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, usando una ruta de síntesis de química húmeda, con la cual fue obtenido un material cerámico con propiedades fisicoquímicas y características estructurales de gran importancia para aplicación como componente electrodico para uso en pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). El material sintetizado se caracterizó por difracción de rayos X (XRD), obteniéndose un material con estructura tipo perovskita. Los resultados derivados de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) confirmaron la obtención de sólidos de morfología regular orientados de forma preferente en el plano (1 1 2), con distancias interplanares d calculadas de 0,25 nm con base en los resultados de HRTEM y XRD. La composición del material $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ fue determinada mediante microanálisis de rayos X por energía dispersiva (EDX), indicando una buena concordancia entre la composición propuesta y obtenida. Los valores de área superficial y volumen de poro medidos por el método BET permiten indicar que el material preserva sus características superficiales y texturales en función del método de síntesis utilizado.

Palabras clave: Manganita, Perovskitas, SOFC.

Abstract

This paper reports the synthesis and characterization of an oxide type $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, using a wet chemistry route, which allows to obtain a ceramic material with physicochemical properties and structural characteristics of relevant importance for application as an electrode component for use in solid oxide fuel cells devices (SOFC). The synthesized material was characterized by X-ray diffraction (XRD), obtaining a material with perovskite structure. Results from High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), confirm the synthesis of a solid with regular morphology preferentially oriented in the (1 1 2) plane, with d spacing calculated of about 0.25 nm based on the results of HRTEM and XRD. The $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ composition was determined by X-ray microanalysis by energy dispersive (EDX), indicating a good agreement between the proposed and obtained composition. Surface area and pore volume measured by BET method would suggest that the material maintain their textural and surface characteristics depending on the synthesis method used.

Key words: Manganite, Perovskites, SOFC.

^aGrupo Desarrollo y Aplicación de Nuevos Materiales (DANUM), Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia.

*Autor de correspondencia: andresfelipe.cruz@uptc.edu.co

1 Introducción

Desde las primeras ideas propuestas por Nernst y sus colegas, a finales del siglo XIX [1], y la posterior fabricación de la primera pila de combustible, hace más de 70 años [2], se ha aumentado la fabricación de este tipo de dispositivos, debido a que pueden utilizarse en la generación de energía con alta eficiencia y bajo impacto ambiental, lo cual contribuye de forma efectiva a la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles, en el contexto de la reducción de gases de efecto invernadero y de los lineamientos de la actual química verde. Estos dispositivos son muy eficientes en la conversión de energía química a eléctrica, debido a que no tienen piezas móviles y, por tanto, no están afectados por el ciclo de Carnot [3]; en principio, están conformados por tres componentes básicos: un ánodo (electrodo de combustible), un cátodo (electrodo de aire) y un electrolito (polimérico o cerámico); dependiendo del tipo de electrolito, pueden clasificarse en pilas de combustible de baja, media y alta temperatura de operación. Las pilas de combustible de baja temperatura funcionan de forma directa con gases de hidrógeno y oxígeno; entre ellas encontramos, principalmente, las denominadas pilas de combustible de intercambio protónico (PEMFC), de metanol directo (DMFC) y de ácido fosfórico (PAFC). En el grupo de las pilas de combustible de temperatura intermedia podemos encontrar las de carbonato fundido (MCFC), todas caracterizadas por su baja tolerancia al monóxido de carbono y por utilizar cantidades relativamente grandes de metales nobles en sus componentes anódicos, lo que les permite promover las reacciones químicas de oxidación del combustible. Por su parte, en el grupo de los sistemas de alta temperatura de operación encontramos las denominadas pilas de combustible de óxido sólido (SOFC), las cuales presentan una ventaja incomparable con respecto a las demás, y es la posibilidad de emplear materiales anódicos electrocatalizadores económicamente más ventajosos, basados en óxidos cerámicos, así como la posibilidad de utilizar una amplia gama de combustibles para la obtención de hidrógeno sin elevados niveles de procesamiento; sin embargo, sus posibilidades de fabricación a gran escala estriban en obtener materiales anódicos avanzados que permitan la promoción de reacciones para la generación *in situ* de hidrógeno con altos niveles de conversión y selectividad, lo cual ha conducido en la actualidad a la investigación sobre nuevos óxidos,

que sean capaces de mantener las características ya descritas y evitar los fenómenos de envenenamiento y caída de voltaje en las pilas SOFC por efectos de deposición de carbono.

Esta búsqueda ha establecido que los óxidos tipo perovskita [4], en especial los que presentan una alta conductividad eléctrica y alta reactividad catalítica, son los que han mostrado ser los más efectivos en términos de eficiencia y estabilidad [5]. A pesar de ello, algunos problemas asociados con las bajas áreas superficiales y las pérdidas de masa por volatilización a tiempos prolongados de calcinación [6] han confirmado que los métodos convencionales de síntesis de este tipo de sólidos necesitan ser ajustados para generar materiales que preserven y mejoren la mayor parte de sus propiedades morfológicas, catalíticas y de conductividad [7].

En este contexto, el presente trabajo aporta herramientas en la síntesis y caracterización del sistema $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, a través de una ruta de química húmeda, que involucra la polimerización y combustión de compuestos de coordinación tipo citrato, que bajo condiciones controladas de pH y temperatura propician la obtención de materiales con propiedades fisicoquímicas optimizadas de gran interés en la construcción y el diseño de nuevos y mejorados componentes anódicos para pilas de combustible de óxido sólido [8].

2 Metodología experimental

2.1 Síntesis

Para la síntesis del óxido de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ se utilizaron los correspondientes nitratos de los cationes en disolución: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99,9%; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 99,8%, y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, ajustados a una concentración 1.0 M y ácido cítrico sólido monohidratado 99,99%. La disolución de los iones metálicos se dosificó en un reactor de vidrio dotado con agitación magnética (150 rpm), control de temperatura y reflujo. De esta forma, el sistema propuesto permaneció en calentamiento simultáneo durante 2 horas a 80 °C, al cabo de las cuales se adicionó una disolución de ácido cítrico 2,0 M en una proporción mol:mol 1,5:1, con relación al contenido total de cationes metálicos, con el fin de facilitar la formación de los respectivos compuestos de coordinación, dando continuidad al reflujo durante 30

minutos más para asegurar la formación de los respectivos compuestos de coordinación tipo citrato.

La disolución formada se trató térmicamente desde 100 °C hasta 290 °C, aumentando progresivamente la temperatura (30 °C hora⁻¹) hasta la evaporación del solvente y la consolidación de un gel denso en un total de seis horas. Finalmente, el gel se calentó a 300 °C hasta el inicio de un proceso de autocombustión, que generó un conglomerado de sólidos carbonosos de apariencia heterogénea. El material formado, o precursor, se trató a 500 °C bajo condiciones de flujo de oxígeno (10 mL min⁻¹) durante tres horas, con el fin de eliminar residuos remanentes del proceso de autocombustión y para consolidar la fase cristalina buscada.

2.2 Caracterización

Los análisis térmicos (ATG-ATD) de los precursores se realizaron en un equipo simultáneo TG-SDTA Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA851e/LF/1600, bajo condiciones de flujo de aire a 50 mL min⁻¹, en crisoles de platino, con una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹, en el intervalo de 25 hasta 1000 °C, lo cual permitió evaluar las temperaturas óptimas para la consolidación de la fase cristalina buscada.

La naturaleza química y la estructura cristalográfica del sólido obtenido después del proceso de calcinación se determinó por difracción de rayos X (DRX), en un difractómetro PANalytical X'pert PRO-MPD, dotado con un detector Ultra fast X'Celerator en disposición Bragg-Brentano, usando la radiación Cu K α ($\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$) entre 10° y 90°, con pasos de 0,02°. Las medidas se desarrollaron con un voltaje de 40 kV y una corriente de 20 mA.

El análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se llevó a cabo en un equipo JEOL 2100, dotado con un cañón termoiónico de LaB₆, operado con un voltaje de aceleración de 200 kV, y con un sistema CCD de adquisición de imágenes de alta resolución. La composición del material se confirmó mediante análisis por microsonda de energía dispersiva de rayos X (EDX), en un espectrómetro S4 Pioneer Bruker secuencial de rayos X por dispersión de longitudes de onda.

Los valores de área superficial y de volumen de poro del material calcinado se estimaron por el método

BET, utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2020, que permitió determinar el área superficial del sólido mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C. Para este fin se pesaron 500 mg de muestra, los cuales se desgasificaron toda la noche en un flujo controlado de Helio (5 mL min⁻¹) a 300 °C para eliminar trazas de humedad en el material.

3 Resultados y análisis

3.1 Análisis térmico del precursor (ATG-ATD)

Los análisis térmicos del precursor de La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃ mostrado en la figura 1, permitieron observar un descenso de peso en la muestra, asociado a la evaporación de agua retenida por adsorción física, lo cual ocurre en un intervalo entre 80 y 170 °C. La deshidratación continúa hasta una etapa en la que la eliminación de agua intramolecular se da a temperaturas cercanas a los 200 °C; adicionalmente, la formación de especies amoniacaes comienza a mostrarse entre 205 y 245 °C, junto con la eliminación de especies radicales tipo R-O [8], acompañada de un evento endotérmico enmascarado, que puede prolongarse hasta los 290 °C. Luego, los sistemas evolucionan a un máximo, relacionado con la eliminación de materia orgánica entre 300 y 350 °C. Posteriormente, el sólido se estabiliza, con pérdidas de peso superiores al 80%; en este punto, cuando la mayoría de la materia orgánica se ha destruido y la eliminación de los carbonatos orgánicos formados durante el proceso se ha completado, inicia la consolidación de la fase cristalina.

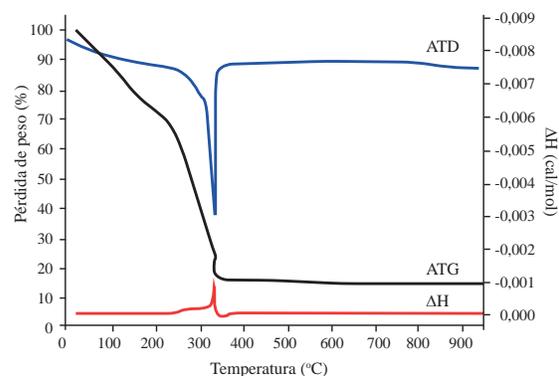


Figura 1. Análisis térmico (ATG-ATD) del precursor de La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃.

Estudios preliminares desarrollados por Gómez, *et. al.* [8], confirman que en composiciones similares de óxidos tipo perovskita la consolidación de la fase cristalina se alcanza efectivamente por encima de los 600 °C, temperatura a la cual la presencia de carbonatos de estroncio se elimina por completo evitando la sobre densificación del material y la pérdida de las propiedades texturales, morfológicas y de actividad superficial de importancia para potenciales aplicaciones electrocatalíticas, en concordancia con estudios similares desarrollados por Gorte *et. al.* [2].

3.2 Difracción de Rayos X

Inicialmente, la morfología y cristalinidad del sistema $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ se evaluó mediante difracción de rayos X; los resultados, mostrados en la figura 2 y analizados con el programa X'Pert High Score, mediante una búsqueda en las bases de datos de la ICDD, confirman la obtención de un material tipo perovskita estructurado con código de referencia ICDD 00-053-0057, grupo espacial *Pcmn* (62), sistema cristalino ortorrómbico con ángulos α, β y $\gamma = 90^\circ$, parámetros de celda $a = 5,50928 \text{ \AA}$, $b = 5,54298 \text{ \AA}$, $c = 7,79437 \text{ \AA}$ y un volumen de celda de 238 \AA^3 , conforme se ha identificado en trabajos preliminares [10-11].

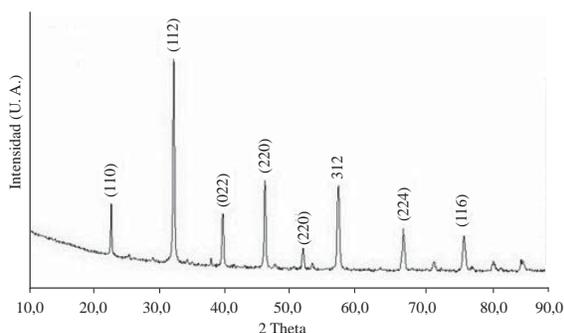


Figura 2. Patrón de difracción de rayos X para la muestra de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, con sus principales señales de difracción indexadas.

La comparación isomórfica realizada con base en las 8 señales de mayor intensidad confirmó un alto nivel de correlación entre la muestra obtenida y la estructura simulada mediante el programa PCW, como se indica en la figura 3.

El refinamiento de la estructura cristalina y de los principales parámetros de celda, realizado mediante el programa ELMIX, con base en los resultados obtenidos de difracción de rayos X, permite obtener la

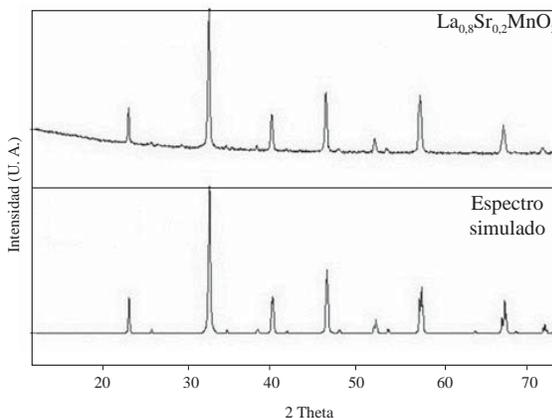


Figura 3. Comparación entre la estructura obtenida de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ y la simulada mediante el programa PCW.

conformación básica de la celda unidad esperada para el compuesto sintetizado, en la cual se evidencia la distribución de sus principales átomos componentes como se muestra en la figura 4 [12].

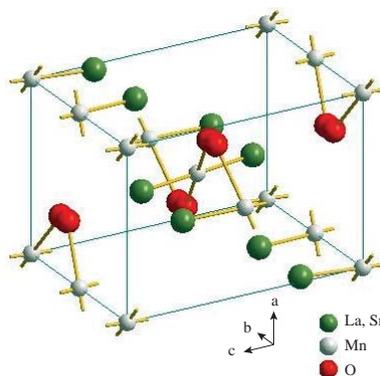


Figura 4. Celda unitaria del sistema $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, calculada mediante el programa ELMIX.

El compuesto obtenido de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ cristaliza en el sistema ortorrómbico con una orientación cristalina preferencial en el plano (1 1 2). El tamaño del cristalito se obtuvo utilizando las señales de difracción de mayor intensidad, empleando la ecuación de Debye-Scherrer, considerando un factor de forma $K = 0,89$ como referencia y una longitud de onda $\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$. Esta estimación da como resultado un tamaño aproximado de 43 nm, resultado que se confrontará con los derivados de microscopía electrónica de transmisión para corroborar la obtención de un material del orden nanométrico [13].

3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La morfología, la textura y características superficiales del sistema $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ fueron evaluadas por técnicas microscópicas en muestras sin recubrimiento, como se muestra en las figuras 5 y 6. Las micrografías confirman la obtención de un material con una distribución de conglomerados heterogéneos; la morfología y la apariencia superficial de las partículas muestran que los sólidos están conformados por agregados irregulares multipartícula, distribuidos en forma heterogénea. En principio, esta presentación guarda relación con la textura y el relieve que se generan en los sólidos por la salida de sustancias volátiles que se producen en virtud de la degradación de los componentes orgánicos durante la autocombustión de la muestra y su posterior tratamiento térmico.

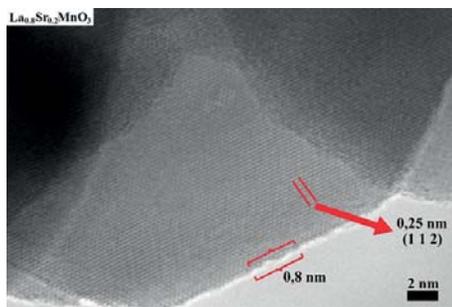


Figura 5. Micrografía electrónica de transmisión en la que se muestran los valores de distancia interplanar y anchos de límite del cristal para el sistema $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ obtenidos por el programa ELMIX.

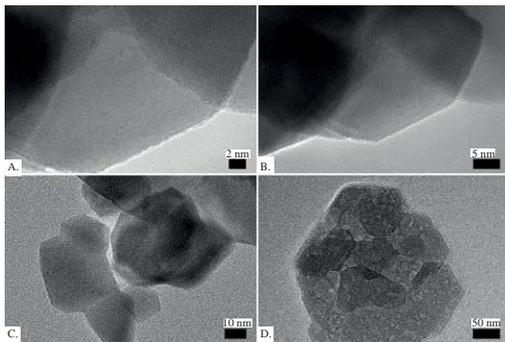


Figura 6. Micrografías electrónicas de transmisión a diferentes resoluciones para la muestra de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$.

Adicionalmente, es notable que el material tiene una morfología compacta que se reflejó en la intensidad de la reflexión (1 1 2). La textura y el relieve son

característicos del método de síntesis utilizado, lo que evidencia que esta técnica confiere a los sólidos características relevantes en términos de superficie, área, tamaño y forma cristalina.

Un análisis detallado de los datos derivados de microscopía electrónica de transmisión confirman que los tratamientos térmicos desarrollados en el óxido sintetizado son efectivos en la eliminación del material carbonoso remanente de los procesos de autocombustión, con lo cual se valida el método propuesto y permite sustentar un alto valor de pureza y de control de la composición establecida para este material. El conteo estadístico aleatorio realizado sobre una población de 300 partículas derivadas del análisis por microscopía TEM confirma la obtención de cristalitas nanométricas de morfología regular, como se indica en la figura 5, los cuales tienen un tamaño promedio de 43 nm, áreas externas de cristallito de 5600 nm^2 , anchos de límite de cristal de 0,8 nm, y distancias interplanares de 0,25 nm para el principal plano de difracción (1 1 2), medidos con el programa ELMIX [13-14].

3.4 Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) y Área Superficial (BET)

Los análisis de microcomposición, realizados de forma aleatoria en la muestra sólida y calcinada, revelaron que la muestra está compuesta por óxidos La, Sr y Mn, como se indica en las composiciones atómicas mostradas en la figura 7 y la tabla 1; resultados que guardan estrecha relación con las estequiometrías propuestas y validan de forma efectiva los resultados preliminares de difracción de rayos X y de microscopía electrónica de transmisión en términos de la pureza de fase y del control estequiométrico de la composición buscada [9].

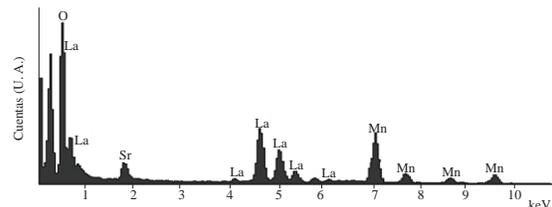


Figura 7. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDX) para la muestra sintetizada de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$.

Las diferencias evidenciadas a nivel de los cationes principales se deben a que la muestra presenta un alto nivel de modificación en la posición A de

Tabla 1. Resultados cuantitativos porcentuales (w/w) de la muestra de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ obtenidos mediante la técnica de EDX.

Valores porcentuales en peso (%)	La	Sr	Mn	O	Total
Experimental	47,92	7,50	23,64	20,67	100
Teórico	47,98	7,56	23,69	20,72	100
Diferencia	0,12	0,79	0,21	0,24	

la estructura tipo perovskita, valores que se ajustan perfectamente a los límites de detección de la técnica utilizada en función de la homogeneidad microestructural de ella [15]. La naturaleza de los valores obtenidos confirma el excelente control estequiométrico desarrollado a lo largo de todo el proceso de síntesis, permitiendo evitar interpretaciones equivocadas sobre la composición del material.

Finalmente, la medición del área superficial y del volumen de poro del sistema $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ se realizó por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) por isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. El resultado de área superficial para la perovskita es de $113 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, con un volumen de poro de $0,13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, resultado altamente relevante en términos de las características superficiales y texturales que debe preservar el material en función del método de síntesis utilizado. Este resultado confirma la efectividad para la obtención de potenciales materiales con actividad catalítica mejorada y aplicada al desarrollo de materiales electrónicos avanzados en pilas de combustible de óxido sólido, lo que valida la metodología aquí aplicada y permite establecer protocolos alternos de síntesis basados en rutas de química húmeda para el desarrollo de electrocatalizadores [16].

4 Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que la síntesis de la perovskita $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, por la ruta de combustión-polimerización a bajas temperaturas con ácido cítrico, permite obtener materiales con propiedades fisicoquímicas mejoradas para eventual aplicación como materiales electrocatalizadores en pilas de combustible de óxido sólido, lo cual constituye un importante avance en la síntesis de materiales avanzados de creciente importancia en la industria de las cerámicas avanzadas. Finalmente, es claro que las herramientas analíticas aquí aportadas permitieron examinar de forma sistemática la

promisoriedad del material, hecho que consolida un avance importante en la caracterización de nuevos componentes electrocatalíticos

Referencias

- [1] S. Singhal and K. Kendal, High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, Elsevier Ltd., 2003.
- [2] R. J. Gorte and J.M. Vohs, "Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons", *J. Catal.*, vol. 216, pp. 477-486, 2003.
- [3] C. Monterrubio-Badillo, H. Ageorges, T. Chartier, F.J. Coudert and P. Fauchais, "Preparation of LaMnO_3 perovskite thin films by suspension plasma spraying for SOFC cathodes", *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, pp. 3743-3756, 2006.
- [4] J. H. Kim and J. Irvine, "Characterization of layered perovskite oxides $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0$ and 0.5) as cathode materials for IT-SOFC", XII International Symposium on Polymer Electrolytes: New Materials for Application in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, vol. 37, pp. 5920-5929, 2012.
- [5] T. Yu, X. Mao and G. Ma, "Performance of cobalt-free perovskite $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ cathode materials for proton-conducting IT-SOFC", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 608, pp. 30-34, 2014.
- [6] M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, V. Huch and T. Decker, "Sol-gel synthesis of nanoscaled BaTiO_3 , BaZrO_3 and $\text{BaTi}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_3$ oxides via single source alkoxide precursors and semi-alkoxide routes", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 15, pp. 145-158, 2000.
- [7] F. Rioseco, L. Radovic, X. García, A. Gordon and G. Pecchi, 425755214 425755214 "Effect of Ag Addition on the Thermal Stability and Catalytic Properties of LaFeO_3 Perovskite", *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 55, no. 1, pp. 44-49, 2010.
- [8] J. A. Gómez, J. S. Valencia and J. B. Carda, "Preparation and characterization of perovskite oxides by polymerization-combustion", *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 55, no. 4, pp. 445-449, 2010.

- [9] C.A. Triana, D.A. Landínez Tellez and J. Roa Rojas, "Synthesis process and structural characterization of the $\text{Sr}_2\text{EuRuO}_6$ complex perovskite", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 516, no. 1, pp. 179-185, 2011.
- [10] S. Fearn, J.C.H. Rossinya, J.A. Kilner and J.R.G. Evansb, "Measurement of oxygen transport in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskite grains", *Solid State Ionics*, vol. 211, pp. 51-57, 2012.
- [11] J.A. Gómez and M. Schmal, "Nanostructured metal oxides obtained by means polymerization-combustion at low temperature for CO selective oxidation", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 7458-7468, 2013.
- [12] J.A. Gómez and M. Schmal, "Effect of metal oxides concentration over supported cordierite monoliths on the partial oxidation of ethanol", *Applied Catalysis Environmental*, vol. 148-149, pp. 1-10, 2014.
- [13] K.P. Shindea, N.G. Deshpandec, T. Eomc, Y.P. Leec and S.H. Pawar, "Solution-combustion synthesis of $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ and the magnetocaloric properties", *Materials Science and Engineering*, vol. 167, pp. 202-205, 2010.
- [14] I. Danilenko, T. Konstantinova, G. Volkova and V. Glazunova, " $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanopowders: Synthesis of different powders structures and real magnetic properties of nanomanganites", *Materials Characterization*, vol. 82, pp. 140-145, 2013.
- [15] C.A. Triana, D.A. Landínez Téllez, J. Arbey Rodríguez, F. Fajardo and J. Roa Rojas, "Electronic, crystal structure and morphological properties of the $\text{Sr}_2\text{DyRuO}_6$ double perovskite", *Materials Letters*, vol. 82, pp. 116-119, 2012.
- [16] Raghvendra, R. Singh and P. Singh, "Synthesis of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte via ethylene glycol route and its characterizations for IT-SOFC", *Ceramics International*, vol. 40, pp. 7177-7184, 2014.