

**ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES TIPO CERMET
Ni/GDC MODIFICADO PARA EL USO COMO ANODO DE CELDAS DE
COMBUSTIBLE TIPO *SOFC***

ARACELY MATTA ARIZA

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

2012

**ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES TIPO CERMET
Ni/GDC MODIFICADO PARA EL USO COMO ANODO DE CELDAS DE
COMBUSTIBLE TIPO *SOFC***

ARACELY MATTA ARIZA

**Trabajo de Grado Presentado como Requisito para
Optar al Título de Ingeniero Químico**

Director

PhD. GILLES H. GAUTHIER

Codirectora

Química. MÓNICA VIVIANA SANDOVAL

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

2012

"Hacedlo todo para la gloria de Dios" 1 Cor 10,31.

A mis padres, todo lo que soy y lo que he logrado es el fruto de sus esfuerzo,

A mis hermanos y a mis amigos que han sido como hermanos,

Los amo.

AGRADECIMIENTOS

Al Doctor Gilles Gauthier, por permitirme trabajar con él; por su paciencia y dedicada orientación para con mi trabajo; por trasmitirme ese amor por la ciencia aunque en el quehacer las cosas no siempre salgan como uno espera, como aquel día en el que rompí el balón de rotoevaporador y me dijo: “el que no rompe algo en el laboratorio es porque no ha hecho nada”, (perdón por todos los problemas que le causé); y finalmente por todo su apoyo hasta el último día.

A Mónica Sandoval, por aguantarme durante este año, y tomarse por lo menos un momento diario para dedicarlo a mí a pesar de la distancia; por cada enseñanza y consejo camuflados dentro de un regaño; y por corregirme mil veces el proyecto y hasta el bilan, con mucha paciencia.

A Zulma y Oscar por las tertulias de los jueves mexicanos; por el trabajo en equipo a pesar de que el proyecto era individual; y por compartir las lágrimas, las risas y los enojos. También a Reinaldo y sus pequeñas aventuras que siempre nos hicieron reír. Todos tenemos pendiente algo llamado GIQUE con sabor.

A todo el grupo del Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível (LAMPAC) de la Universidad Federal de Minas Gerais (UFMG), en especial al Doctor Tulio Matencio por recibirme, a Girlaine Castro por orientarme a pesar de mi dificultad con el idioma, a Antônio, Amanda y Giuseppe por ayudarme con las medidas eléctricas.

A Cassios, Lucas y Lisandra, por la amistad que me brindaron durante mi estadía en BH.

Al Doctor José Antonio Henao, Mario Macias, José Quintana, y José Luis Pinto.

A mis amigos porque sin importar donde estén o qué estén haciendo, siempre he contado con su amor, apoyo y compañía.

A toda mi Familia en especial a mis papitos, aunque las palabras no son suficientes para agradecerles todo lo que han hecho por mí y el inmenso amor que he recibido de ellos.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	12
1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA	16
1.1 SÍNTESIS	16
1.1.1 Impregnación.	16
1.1.2. Evaluación de la temperatura de síntesis.	17
1.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	17
1.2.1 Difracción de rayos X de polvo (DRXP).....	17
1.2.2 Análisis Cualitativo	17
1.2.3 Análisis cuantitativo.....	18
1.3 PREPARACIÓN DE SERIES DEFICIENTES EN BARIO.....	18
1.3.1. Síntesis	18
1.3.2 Caracterización estructural	19
1.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	19
1.4.1 Preparación de celdas.....	19
1.4.2 Medidas electroquímicas	20
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS	21
3. CONCLUSIONES	31
4. RECOMENDACIONES	32
BIBLIOGRAFIA.....	33
ANEXOS.....	37

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Funcionamiento de una celda SOFC y reacciones electroquímicas en sus electrodos.	11
Figura 2. Diagrama de bloques de la metodología	16
Figura 3. Comparación de los patrones de DRX de GDC impregnado con 10 wt.% Ba y calcinado a diferentes temperaturas	21
Figura 4. Comparación de los patrones de DRX de Ni/GDC impregnado con 10 wt.% Ba y calcinado a diferentes temperaturas	20
Figura 5. Resultado grafico del refinamiento Rietveld de la muestra GDC1203. ...	23
Figura 6. Resultado grafico del refinamiento de Rietveld de la muestra NGDC1203	24
Figura 7. Comparación de los patrones de los patrones de DRX de GDC impregnado con diferentes composiciones de Ba y calcinado a 1400°C durante 12 horas.....	25
Figura 8. Espectro de Impedancia Electroquímica (EIS) de la celda Ni/GDC sin bario medida a 700°C	26
Figura 9. Espectro de Impedancia de la celda Ni/GDC con Bario medida a 700°C	27

Figura 10. Imagen SEM y espectros EDXS para la celda comercial impregnada con 1 wt% de bario y calcinada a 1200°C.....28

Figura 11 Espectros de impedancia obtenidos a diferentes temperaturas para la celda sin modificar y para la celda impregnada con 1 mol% Ba.....27

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Datos resultantes del refinamiento para GDC1203 y NGDC1203.	23
Tabla 2. Parámetros de red de las fases presentes en las muestras Ba8, Ba6, Ba4, Ba2, Ba0 y GDC1203	26
Tabla 3. Resistencia de polarización y frecuencias características	30

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Difractogramas analizados en Search Match.....	29
Anexo B. Refinamientos.....	32
Anexo C. Generalidades del programa FULLPROF.....	35
Anexo D. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	50

INTRODUCCIÓN

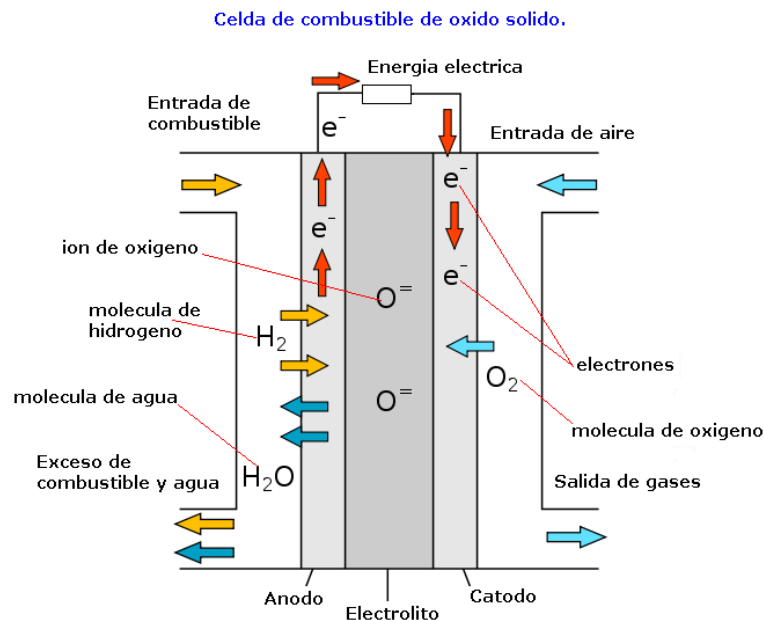
A nivel mundial existe una gran demanda de energía que a través de los años ha sido suplida con combustibles fósiles. No obstante el uso de estos ha sido reconocido como insostenible debido al agotamiento de los recursos y al impacto ambiental que causan por las constantes emisiones de CO_2 . Debido a esos estudios de los últimos años se han enfocado en la creación de nuevas y prometedoras formas de generación de energía, entre estas se encuentran las celdas de combustible.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que transforman directamente los combustibles en energía eléctrica sin necesidad de una combustión y sin pérdidas termodinámicas, produciendo electricidad a partir de la oxidación de un combustible y reducción simultánea de un oxidante [1].

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés Solid Oxide Fuel Cells) funcionan basados en la capacidad que presentan ciertos óxidos en permitir el transporte de iones de óxido a temperaturas moderadamente altas (600-1000°C). Pueden alcanzar eficiencias del 60% al 85% de co-generación. No necesitan combustibles de alta pureza debido a sus altas temperaturas de operación. Son las más resistentes a impurezas de sulfuro, pudiendo soportar concentraciones de varios órdenes de magnitud superior a las de otros tipos de celda, sin que su rendimiento se vea afectado [1]. Las celdas SOFC's funcionan según los principios de operación que se muestran esquemáticamente en la Figura 1. Las SOFC's poseen tres componentes principales: un electrolito, un cátodo (electrodo de aire) y un ánodo (electrodo de combustible). En el cátodo, el oxígeno molecular es reducido a aniones de oxígeno, usando los electrones suministrados por el circuito externo. Impulsados por la diferencia en potencial químico de

oxígeno entre el compartimiento de combustible y el de aire, los aniones oxígeno migran a través del electrolito hacia el ánodo, donde son consumidos por la oxidación del combustible. Posteriormente, los electrones liberados por esta reacción fluyen al cátodo a través de un circuito externo para completar el ciclo [2].

Figura 1. Funcionamiento de una celda SOFC y reacciones electroquímicas en sus electrodos. [3].



El cátodo debe ser un material conductor electrónico en presencia de aire a alta temperatura, el electrolito debe ser de un material denso que separe el compartimiento del combustible y el de aire, manteniendo una conductividad iónica alta y una conductividad electrónica nula [4]. El ánodo por su parte, debe presentar una alta conductividad electrónica en el rango de trabajo de presiones parciales de oxígeno para minimizar las pérdidas óhmicas. A escala microscópica el funcionamiento del ánodo en una celda SOFC sucede por la reacción electroquímica que ocurre en el llamado límite de las tres fases o frontera triple (Triple Phase Boundary, TPB) que está definida como la zona en la cual el electrolito, la fase conductora electrónica y la fase gaseosa se unen [5].

Los cermets que contienen níquel, tales como Ni/Y₂O₃-ZrO₂(Ni/YSZ) y Ni/Gd₂O₃-CeO₂(Ni/GDC), son los materiales anódicos más comunes debido a su elevada actividad catalítica ante las reacciones de oxidación. Además poseen propiedades eléctricas y mecánicas importantes en el ánodo que disminuyen las pérdidas óhmicas y optimizan el flujo de electrones, adicionalmente es un material relativamente económico. Sin embargo presentan problemas graves de degradación, que están relacionados con la acumulación de carbono y envenenamiento por azufre [7].

Para solucionar este problema se han implementado algunas estrategias como la exploración de nuevos materiales o la modificación de los que ya existen para obtener mejores resultados. Materiales tales como perovskitas basadas en (la estructura)LaCrO₃, dopados con óxidos de ceria han reportado que tienen una alta estabilidad en la atmósfera de metano, pero una baja conductividad eléctrica que podría generar problemas especiales en el diseño del colector de corriente. Wei Wang realizó una investigación impregnando un ánodo de NiO con una solución de nano partículas de ceria dopada con gadolinio (GDC) sobre la superficie superior del recubrimiento para la utilización en celdas con metano, y comparó los resultados con níquel puro y Ni/GDC, los resultados indicaron que el níquel impregnado tiene mayor actividad electro-catalítica, las nano partículas de GDC son más eficaces en la oxidación del carbono depositado en el níquel ya que éstas permitieron una dispersión efectiva de los iones de oxígeno [8].

En el campo de elaboración de componentes anódicos se ha demostrado también que la modificación de cermets tradicionales con óxidos químicamente básicos genera materiales con alta actividad catalítica para la oxidación de hidrocarburos con disminución de los depósitos de carbono [10]. Es por esta razón que se ha planteado como objetivo elaborar y estudiar nuevos materiales (tipo cermets modificados) para ser usados como ánodo en una celda SOFC, con el fin de

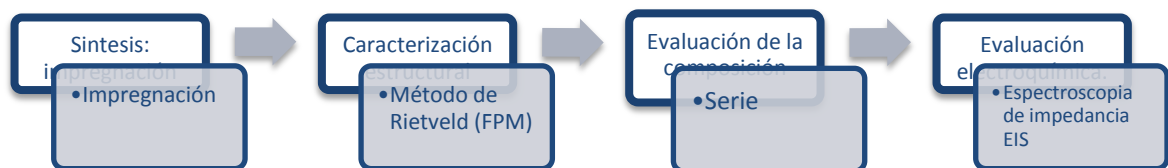
obtener un material que resuelva al menos uno de los problemas de los cermets clásicos: la formación de carbono.

En el desarrollo del objetivo planteado se propuso encontrar las condiciones de reacción apropiadas para llevar a cabo un proceso de impregnación del ánodo Ni/GDC con BaO, para la formación *in situ* de un conductor protónico, el cual es un óxido básico. Este proceso ha sido acompañado de la caracterización química y estructural mediante el uso de difracción de rayos x, con el objeto de conocer detalladamente las propiedades estructurales del nuevo material.

1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

El desarrollo experimental consistió en dos etapas, en la primera se realizó síntesis de material por impregnación y posterior caracterización estructural, en la segunda se efectuó la preparación de una serie con diferente estequiometría de Ba, para evaluar la estequiometría del nuevo material. Adicionalmente se realizó la evaluación de las propiedades electroquímicas por la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), sobre celdas elaboradas.

Figura 2. Diagrama de bloques de la metodología



1.1 SÍNTESIS

1.1.1 Impregnación. La preparación de los materiales se llevó a cabo por un proceso de impregnación de los polvos gadolinio dopado con ceria (GDC: $\text{Ce}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{1.95}$) (Fuel Cell Materials) y de Ni/GDC (60% NiO (Fuel Cell Materials) ref: 312010) y 40% GDC) utilizando 10% en peso de BaO agregado en forma de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ disuelto en agua. De manera preliminar $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ha sido preparado a partir de una solución de carbonato de bario (BaCO_3) disuelto en ácido nítrico. Después de adicionar la solución de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, se llevó a cabo la evaporación de agua en un rotovaporador, hasta obtener un polvo seco.

1.1.2. Evaluación de la temperatura de síntesis. Una vez obtenidos los polvos secos, se realizaron pastillas de aproximadamente 1 g para cada una, usando presión de 5000 psi (prensa hidráulica CARVER- modelo C – serie 32000-702). Seguidamente las pastillas fueron llevadas a un horno tubular (VARITEMP, Patent-1903036, serie 35212) con flujo de aire, para evaluar las condiciones de temperatura en la que se forma el conductor protónico de tipo cerato de bario dopado con gadolinio. El rango de temperatura utilizado fue entre 700°C y 1100°C, durante 12 h. Con el propósito de disminuir el tiempo de calcinación se incrementó la temperatura a 1200°C y se redujo el tiempo a 3 horas

1.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

1.2.1 Difracción de rayos X de polvo (DRXP). La difracción de rayos X (DRXP) es una de las técnicas de caracterización más potentes y comúnmente utilizadas para el análisis estructural de materiales cristalinos. Sus características principales son consecuencia de ser una “sonda” electromagnética de la materia con una longitud de onda ($\lambda = 1.5 \text{ \AA}$) de magnitud muy parecida al espaciamiento interplanar de los sólidos cristalinos (típicamente del orden de unos pocos \AA). Por ser los fotones partículas de masa en reposo nula y libre de carga, interactúan con la materia de una forma relativamente “suave”, lo que produce que la DRX sea una técnica de caracterización no destructiva [11]. Se efectuó un análisis de las muestras después de cada calcinación en un Difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE, tiempo de paso= 0.4s, rango de Medición 10°-140° en 2θ .

1.2.2 Análisis Cualitativo. Cada sustancia produce siempre un diagrama de difracción característico, independientemente de que se encuentre en estado puro o formando parte de una mezcla de sustancias. [12]. Cada análisis de DRX fue seguido de la identificación de las fases presentes, realizando un proceso de comparación de picos, utilizando los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 de International Centre for Diffraction Data (ICDD) adjunta al

software Search-Match, con el fin de evaluar la reacción del bario y establecer las condiciones de temperatura a las cuales se forma el producto esperado.

1.2.3 Análisis cuantitativo. Seguido del análisis de DRX se realizó el refinamiento de los parámetros estructurales utilizando el método de Rietveld; este método es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos-X con muy buenos resultados, siendo una herramienta poderosa que permite obtener con mayor precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristalitos, entre otros. [13].

El método Rietveld consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-X utilizando el sistema de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, parámetros de red, átomos en la unidad asimétrica, etc.), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, etc.) [13] El software utilizado para realizar el refinamiento fue Fullprof [16] y su interface gráfica WinPLOTR [17] (ANEXO C).

1.3 PREPARACIÓN DE SERIES DEFICIENTES EN BARIO

El sistema Ba-Gd-Ce-O, presenta sub-estequiometría en Ba, dependiendo de la temperatura de síntesis [19]. Para determinar la cantidad de Ba en el nuevo material se llevó a cabo el siguiente proceso:

1.3.1. Síntesis. La preparación de la serie con fórmula $Ba_{1-x}Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCG), la cual x fue tomado como $x=0$, $x=0.08$, $x=0.06$, $x=0.04$, $x=0.02$, se realizó mezclando en un mortero de ágata, GDC y carbonato de bario ($BaCO_3$) precalcinado, hasta conseguir un polvo homogéneo. Seguidamente se elaboraron pastillas de cada

uno de los polvos. Las pastillas fueron sometidas a diferentes procesos térmicos en un rango de temperatura de 1100°C a 1400°C, con el fin de obtener cerato de bario dopado con gadolinio (BGC) sin presencia de otras fases.

1.3.2 Caracterización estructural. Los análisis de DRX para las muestras calcinadas fueron realizados en un Difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE, con tiempo de paso= 0.4s, Rango de Medición 10°-140° en 2θ. Cada análisis de DRX fue seguido de la identificación de las fases presentes, realizando un proceso de comparación de picos con los datos existentes en el software Search-Match. Cuando las muestras se consideraron puras, se realizó el refinamiento estructural utilizando el método de WholePatternFitting o Matching (técnica de Le Bail en la cual no se toma en cuenta la intensidad de los picos es decir los átomos en la celda), con el fin de obtener un perfil de picos y sobre todo los parámetros de red del material preparado. El software utilizado fue Fullprof.

1.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Esta etapa de la metodología fue realizada con la colaboración del Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível de la Universidad Federal de Minas Gerais (UFMG).

1.4.1 Preparación de celdas. Las celdas elaboradas poseen cuatro componentes: soporte, capa funcional, electrolito y cátodo. A continuación se hace una breve descripción de la forma en la que se realizaron.

Soportes. El soporte se realizó mezclando 56% NiO, 44% YSZ, 2% polivinilbutilol (PVB), alcohol y 50% en volumen de amida, en un molino de bolas (GABRIELLE SRL, DIF-32, carga: 0,3-1,15KN) para posteriormente ser secada por 12 horas a 90°C. Una vez obtenido el polvo seco se elaboraron pastillas con una masa de aproximadamente 1 g, usando una presión de 4 ton en una prensa hidráulica (BOBENAU, 10 Ton) consiguiendo así pastillas de 9 mm de espesor. Las pastillas

fueron llevadas a un horno para realizar un tratamiento térmico de 1350 °C durante 2 horas. Después del tratamiento térmico las pastillas tuvieron una porosidad de 23% y un espesor de 6 mm (espesor requerido para realizar la deposición de la capa funcional).

Capa funcional. Para preparar la suspensión se mezclaron NiO, GDC, etilcelulosa, terpinol, alcohol iso-propílico. Dicha suspensión fue dividida en dos partes, adicionando en una de ellas 2% de BaO. Una vez obtenida la mezcla se llevó a cabo la deposición (4 capas) por serigrafía (SCREEN PRINTER) sobre los soportes, después de la deposición se llevó a cabo un tratamiento térmico de 1200°C durante 2 horas.

Electrólito. Después de obtenidos los soportes con las capas funcionales se depositó el electrólito YSZ, realizando 6 deposiciones por spray para lograr una buena adhesión de la suspensión al soporte, seguido de un tratamiento térmico a 1450 °C durante 3 horas.

Cátodo. Posteriormente se realizó la deposición del cátodo de platino haciendo un círculo de un área de 0.785 cm² sobre el soporte. Seguidamente se llevó a cabo un tratamiento térmico a 800°C durante 2 horas.

1.4.2 Medidas electroquímicas. Las medidas eléctricas se hicieron en un horno con un sistema Probostat de la empresa NorECs (Norwegian Electro Ceramics AS) con analizador de respuesta en frecuencia acoplado a un potencióstato Autolab (PGSTAT 30) con Booster de 20A. La colección, almacenamiento y procesamiento de los datos se realizaron por medio del programa FRA (Eco Chemie B.V, 2004). Las dos celdas fueron medidas en un rango de temperaturas de 800°C a 650°C, con flujos constantes de H₂(85 mL/min), N₂(50 mL/min) y O₂(130 mL/min).

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Para determinar la temperatura a la cual se forma el conductor protónico esperado se procedió a hacer el análisis cualitativo por DRX. En el anexo A se encuentran todos los difractogramas individuales de los análisis realizados con el programa Search-Match.

En las Figuras 3 y 4 se presentan los patrones de DRX de los materiales obtenidos después de la impregnación con 10 wt.% de bario, de GDC (Figura 3) y de Ni/GDC (Figura 4). En ambos casos se puede observar que a 700°C y 900°C se presenta la formación de una fase perovskita tipo $\text{Ba}(\text{Ce,Gd})\text{O}_{3-\delta}$, pero también la presencia de una fase de BaCO_3 producida por la re-carbonatación de bario sin reaccionar.

Figura 3. Comparación de los patrones de DRX de GDC impregnado con 10 wt.%Ba y calcinado a diferentes temperaturas

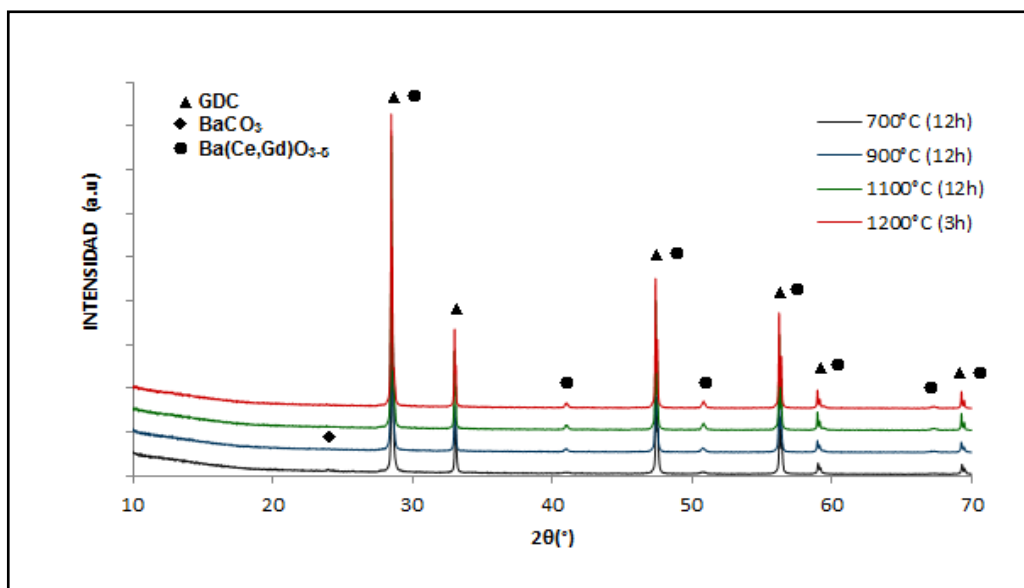
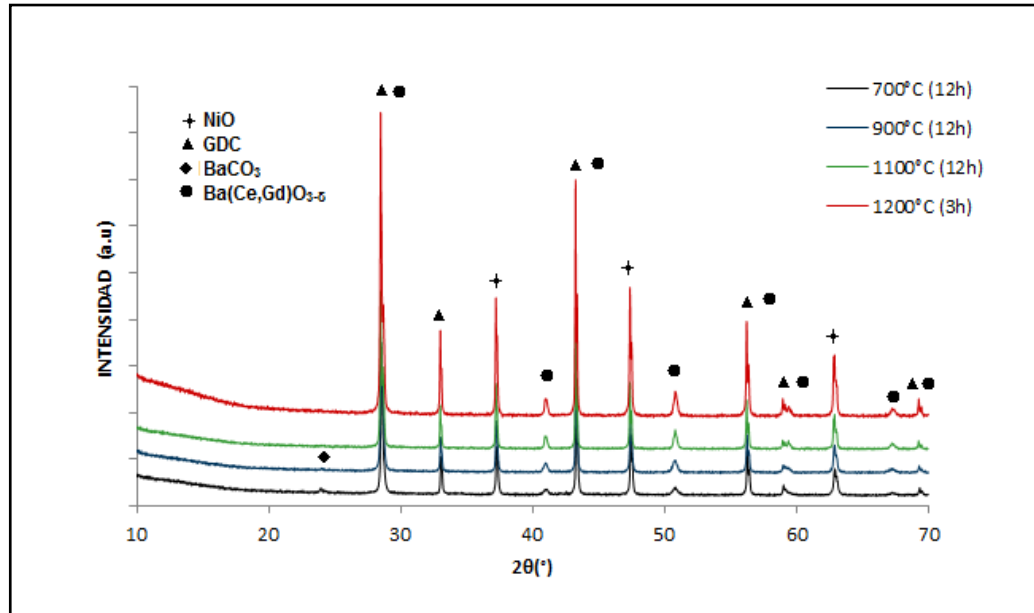


Figura 4. Comparación de los patrones de DRX de Ni/GDC impregnado con 10 wt.%Ba y calcinado a diferentes temperaturas



Cuando la temperatura es superior a 1100°C se presenta la formación *in situ* de una fase conductora protónica perovskita tipo Ba(Ce,Gd)O_{3-δ}, coexistiendo únicamente con los dos polvos precursores. Al aumentar la temperatura a 1200°C el ancho de los picos de esta fase es menor lo que indica que tiene mayor cristalinidad.

Para completar la información sobre la fase Ba(Ce,Gd)O_{3-δ} se presentan en la Tabla 1 los resultados del refinamiento por el método de Rietveld para las fases presentes en los productos obtenidos después de la impregnación con Ba y posterior calcinación a 1200 °C por 3 horas (GDC1203 para GDC y NGDC para Ni/GDC, bajo las condiciones mencionadas). Las figuras 5 y 6 muestran gráficamente el resultado de este refinamiento. Para realizar el refinamiento se tomaron los aspectos estructurales de las fases presentes: BaCeO₃ con sistema cristalino ortorrómbico y grupo espacial *Pmcn* (ICSD card N° 079001), GDC con

sistema cristalino cúbico y grupo espacial $Fm-3m$ (ICSD card N° 028795) y NiO con sistema cristalino cúbico y grupo espacial $Fm-3m$ (ICSD card N°061324).

Tabla 1. Datos resultantes del refinamiento para GDC1203 y NGDC1203.

Material de Partida	GDC1203		NGDC1203		
	$Ce_{1-x}Gd_xO_{3.5}$	$Ba_{1-x}Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{3.5}$	$Ce_{1-x}Gd_xO_{3.5}$	$Ba_{1-x}Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{3.5}$	NiO
Aspecto estructural	Cúbico	Ortorombico	Cúbico	Ortorombico	Cúbico
Sistema Cristalino	Cúbico	Ortorombico	Cúbico	Ortorombico	Cúbico
Grupo espacial	$Fm-3m$	$Pm\bar{c}n$	$Fm-3m$	$Pm\bar{c}n$	$Fm-3m$
a (Å)	5.41933 (7)	8.780 (5)	5.4196 (2)	8.777 (5)	4.1773 (2)
b (Å)	5.41933	6.235 (4)	5.41960	6.235 (4)	4.1773 (2)
c (Å)	5.41933	6.217 (4)	5.41960	6.214 (4)	4.1773 (2)
V (Å ³)	159.161 (7)	340.4 (4)	159.19 (1)	340.1 (3)	72.897 (5)
R_p	3.32		2.87		
R_{wp}	4.49		3.94		
R_B	3.44	7.81	3.4	9.52	1.09
R_{exp}	3.01		3.03		
χ^2	2.23		1.69		

Figura 5. Resultado grafico del refinamiento Rietveld de la muestra GDC1203. Perfil experimental (línea punteada roja), perfil calculado (línea solida negra) y diferencia (parte inferior)

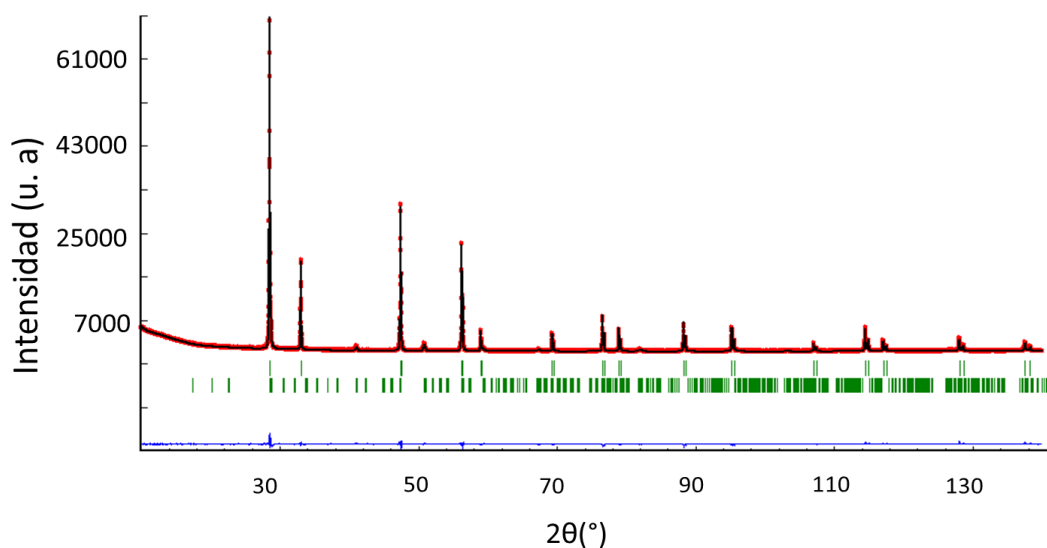
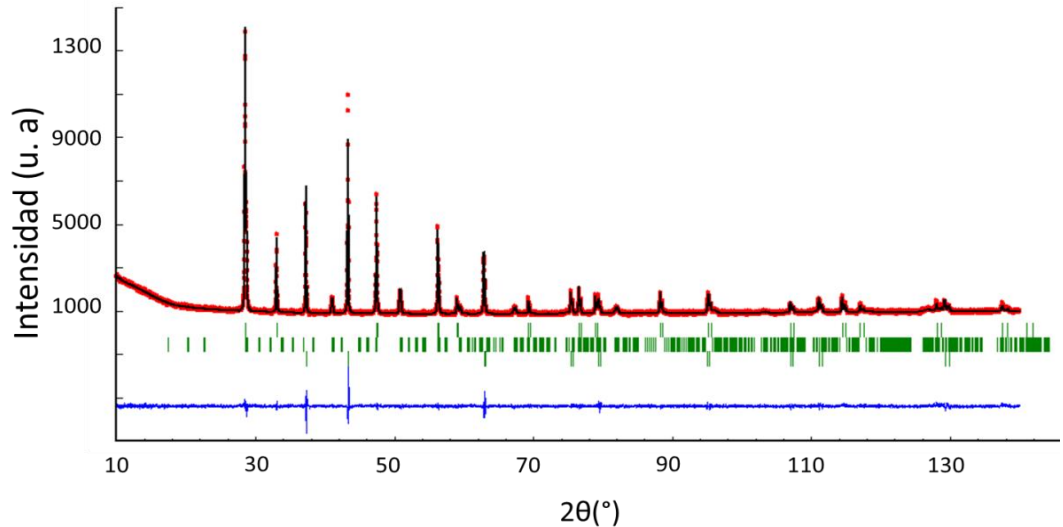


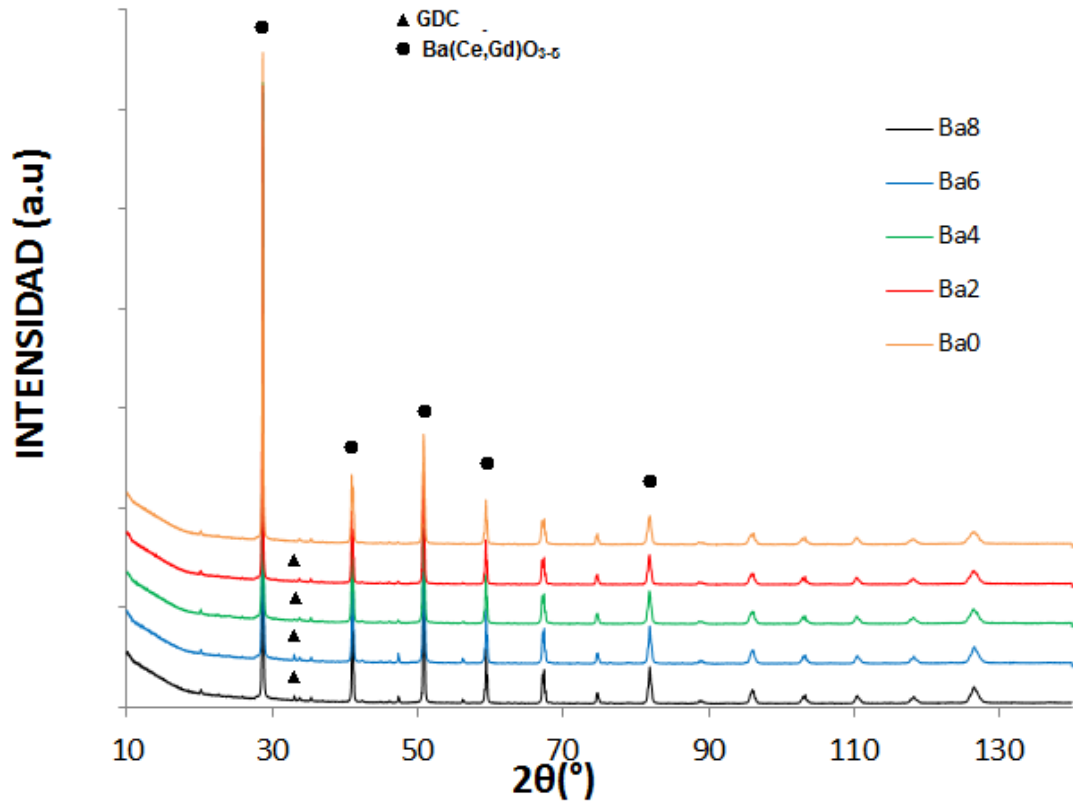
Figura 6. Resultado grafico del refinamiento de Rietveld de la muestra NGDC1203. Perfil experimental (línea punteada roja), perfil calculado (línea solida negra) y diferencia (parte inferior)



Teniendo en cuenta los valores de desviación estándar para cada uno de los parámetros refinados se puede inferir que la fase conductora protónica presente en la muestra GDC1203 y NGDC1203 es la misma. Los valores de los parámetros de red obtenidos para la fase que contiene Ba son mayores que los para BaCeO_3 , infiriendo que Gd^{3+} se encuentra ubicado en la posición B de la estructura perovskita, tomando en cuenta que los iones del Gd^{3+} son más grandes que los de Ce^{4+} ($R_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{VI}} = 0.94 \text{ \AA}$; $R_{\text{Gd}^{3+}}^{\text{VI}} = 1.078 \text{ \AA}$)[24]. Adicionalmente la fase mayoritaria GDC presenta valores iguales en sus parámetros de red con respecto a los reportados ($a=5.419 \text{ \AA}$) [19], la fase NiO ($a = 4.1773 \text{ \AA}$) también presenta valores semejantes que los reportados para NiO puro ($a = 4.1771 \text{ \AA}$ ICSD card N°061324)

Para tratar de determinar la cantidad de bario presente en el conductor protónico producido por impregnación, se realizaron 5 series con fórmula $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCG), la cual x fue tomado como $x=0$ (Ba0), $x=0.08$ (Ba8), $x=0.06$ (Ba6), $x=0.04$ (Ba4), $x=0.02$ (Ba2), La figura 7 presenta los patrones de DRX de cada una de las muestras.

Figura 7. Comparación de los patrones de los patrones de DRX de GDC impregnado con diferentes composiciones de Ba y calcinado a 1400°C durante 12 horas.



En cada una de las muestras se hizo un refinamiento Rietveld con el objetivo de comparar los parámetros de red con los del conductor protónico sintetizado. La Tabla 2 presenta el resultado del refinamiento para los parámetros de red, y en el Anexo B se presenta los resultados gráficos de cada uno de los refinamientos.

Considerando los valores de desviación estándar para cada uno de los parámetros refinados, no se puede concluir porque los rangos de valores se solapan; sin embargo, se puede inferir que el límite de sub-estequiometría en bario de la fase Ba_{1-x}Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-δ}, es inferior a x=0.02, ya que a partir de esta se presenta una fase de GDC.

Tabla 2. Parámetros de red de las fases presentes en las muestras Ba8, Ba6, Ba4, Ba2, Ba0 y GDC1203.

	Ba_{1-x}Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-δ} (BCG)			GDC
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>a</i> (Å)
GDC1203	8.780 (5)	6.235 (4)	6.217 (4)	5.41933(7)
Ba8 ($x=0.08$)	8.778(2)	6.239(1)	6.222(1)	5.427(4)
Ba6 ($x=0.06$)	8.7787(8)	6.2386(6)	6.2203(4)	5.418(3)
Ba4 ($x=0.04$)	8.777(2)	6.243(1)	6.224(2)	5.3(4)
Ba2 ($x=0.02$)	8.7768(3)	6.2420(3)	6.2263(3)	5.678(4)
Ba0 ($x=0.0$)	8.7758(5)	6.2468(4)	6.2291(4)	

Con el objeto de establecer el aporte electroquímico del bario en las celdas de Ni/GDC se realizaron medidas por espectroscopía de impedancia para las celdas preparadas. En las Figuras 8 y 9 se observan los espectros de impedancia de las celdas con y sin bario medidas a 700°C (ver condiciones en la parte experimental).

Figura 8. Espectro de Impedancia Electroquímica (EIS) de la celda Ni/GDC sin bario medida a 700°C

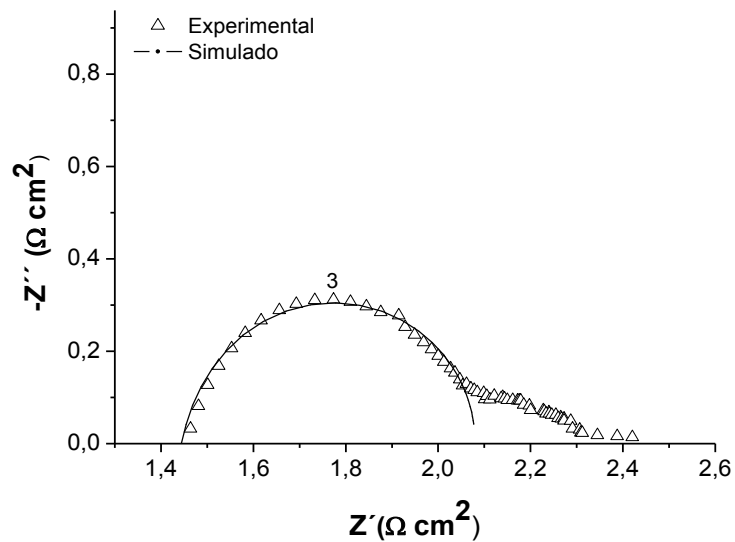
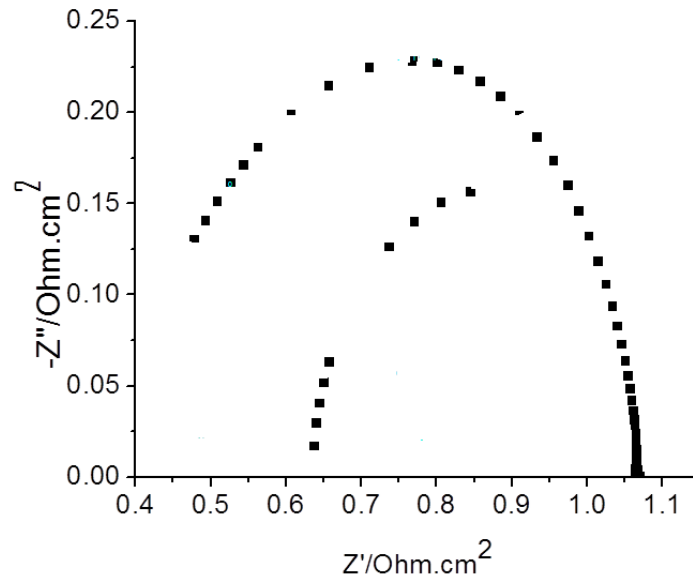


Figura 9. Espectro de Impedancia de la celda Ni/GDC con Bario medida a 700°C



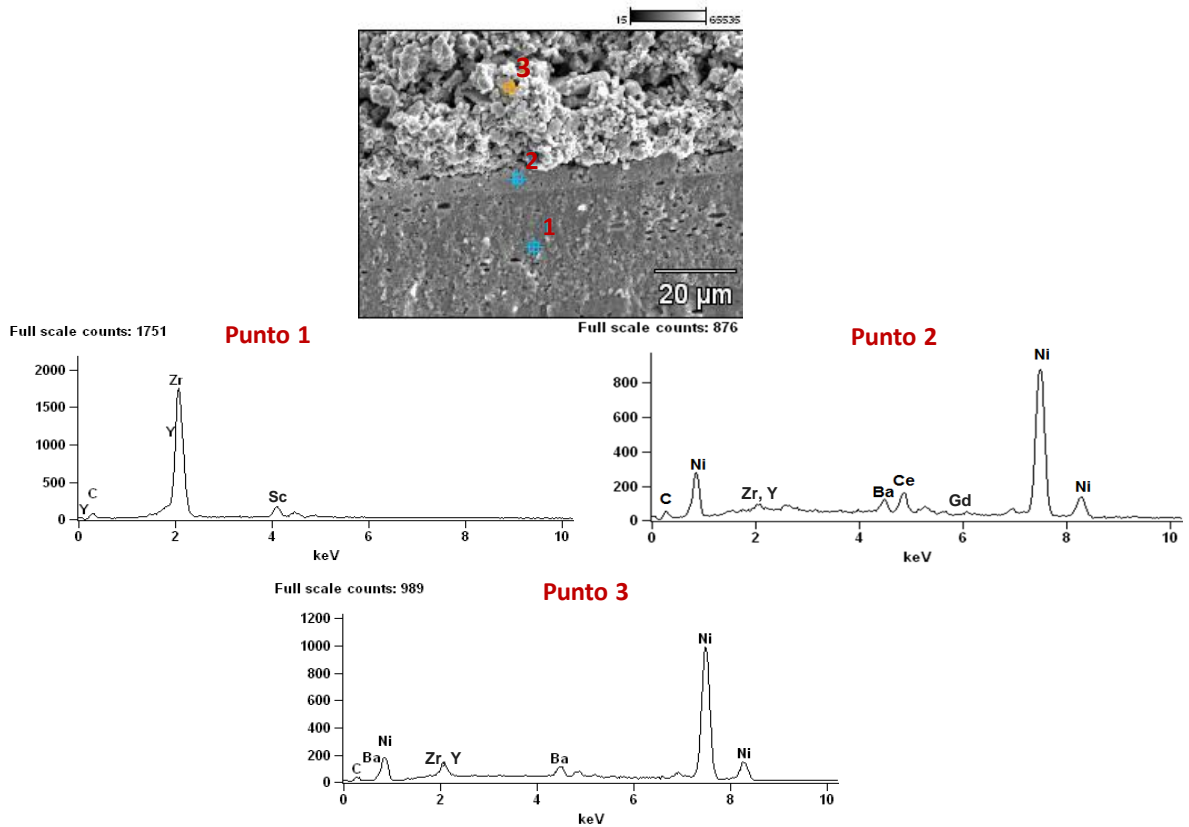
En la Figura 8 los puntos no forman la secuencia típica de semicírculos correspondiente a los fenómenos limitantes, lo que podría provenir de la no homogeneidad de la muestra y/o su alta porosidad; fue entonces difícil simular un circuito que describa completamente el comportamiento del espectro de impedancia.. Para la celda modificada con bario (Figura 9) el espectro obtenido no es de buena calidad y es difícil simular un circuito equivalente.

En el caso de la celda Ni/GDC (Figura 8) fue posible simular el primer semicírculo; dando como resultado un valor de resistencia de polarización de $0,66 \Omega \text{ cm}^{-2}$, con una frecuencia máxima de 1,6 kHz coincidente con la reportada para este tipo de celdas. Sin embargo, este valor de resistencia es considerado alto según lo reportado en la bibliografía, lo que permite pensar que la preparación de la celda tiene algunas falencias que están generando un aumento en la polarización

De manera concluyente, las medidas realizadas no fueron satisfactorias y fue necesario relacionar este trabajo con un trabajo paralelo en el cual se estudio el efecto del bario sobre celdas comerciales(NexTechMaterials)en las cuales el ánodo está constituido por una capa de NiO/YSZ y una capa delgada de NiO/GDC cercana al electrólito, los resultados del estudio se presentan a continuación [25]

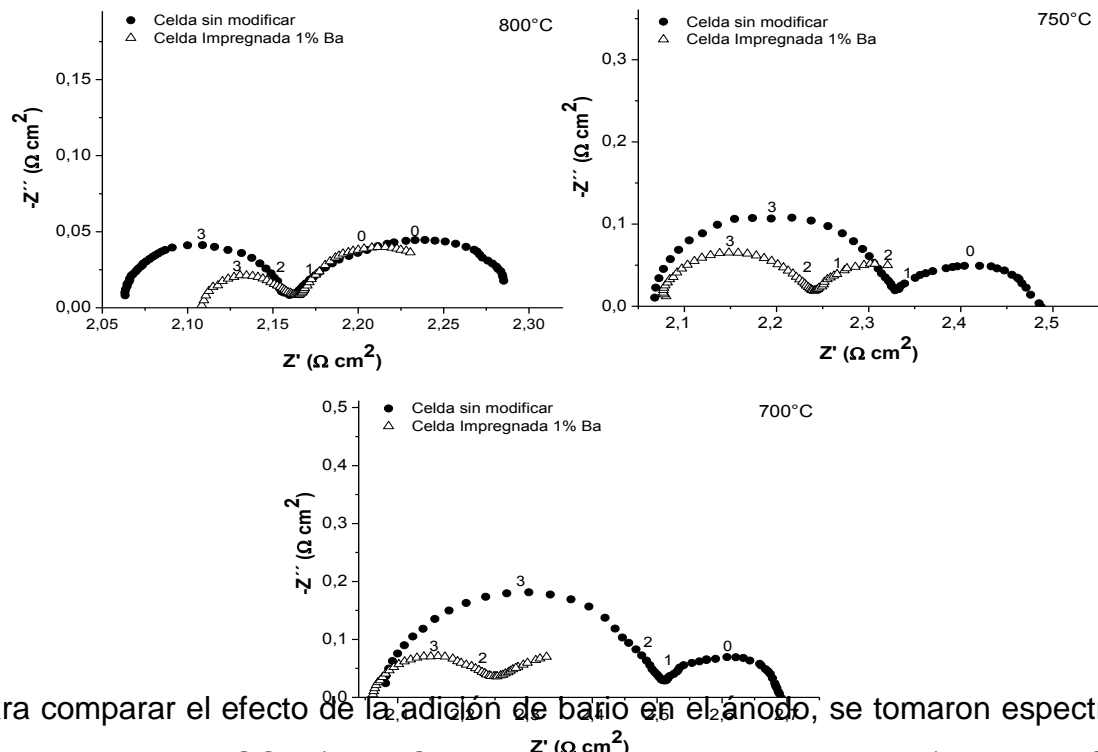
Las imágenes por SEM así como los espectros EDXS tomados para la celda comercial impregnada con 1wt%de bario y calcinada a 1200°C indican la composición elemental de cada una de las capas de la celda(Figura 10).

Figura 10. Imagen SEM y espectros EDXS para la celda comercial impregnada con 1 wt% de bario y calcinada a 1200°C.



La parte más densa (punto 1) adscrita al electrolito está constituida por Y (L α , 1,92 keV) y Zr (L α , 2,04 keV) y un contenido bajo de Sc (K α 4,1 keV). En el ánodo (punto 3) es evidente la presencia de Ba (L α , 4,47 keV) acompañado de alto contenido de Ni (K α , 7,48 keV), Y (L α , 1,92 keV) y Zr (L α , 2,04 keV). La intercapa anódica (~ 10 μ m) está constituida principalmente por Ni (K α , 7,48 keV), Ce (L α , 4,84 keV), Gd (L α , 6,06 keV), Zr e Y, notando que el Ba (L α , 4,47 keV) adicionado por impregnación también se encuentra en esta zona. Ya que los elementos constituyentes de esta capa comprenden Ce y Gd, es posible inferir que al emplear las condiciones de temperatura y tiempo de calcinación establecidas en el método de polvo descrito anteriormente, se presentará en la celda el conductor protónico tipo BCG *in situ* en esta intercapa.

Figura 11 Espectros de impedancia obtenidos a diferentes temperaturas para la celda sin modificar y para la celda impregnada con 1 mol% Ba.



Para comparar el efecto de la adición de bario en el ánodo, se tomaron espectros de impedancia al OCV (Zero Current Voltage, es decir en reposo), de 800°C a

700°C, para la celda comercial NiO-YSZ/NiO-CGO/YSZ/Pt y para la celda NiO-YSZ/NiO-CGO/YSZ/Pt impregnada con bario. La Figura 11 muestra el efecto de la adición bario sobre la resistencia de polarización de la celda.

Los resultados EIS obtenidos en este estudio fueron analizados solo en el primer semicírculo (alta frecuencia kHz) ya que éste describe el proceso de transferencia de carga, el cual será afectado posiblemente por la adición del conductor protónico. La Tabla 3 muestra la variación de las resistencias de polarización (primer semicírculo) tras la impregnación con bario.

Tabla 3. Resistencia de polarización y frecuencias características

	Celda sin modificar		Celda impregnada con Ba	
	R / Ω cm ²	f° / kHz	R / Ω cm ²	f° / kHz
800°C	0,090 (3)	6,4 (1)	0,012 (6)	212,3 (1)
750°C	0,20 (3)	4,52 (3)	0,04 (3)	969,6 (3)
700°C	0,31 (3)	3,63 (3)	0,09 (3)	809,5 (3)

Conforme se presenta en la Figura 11 y Tabla 3, al adicionar una fase conductora protónica (1 mol% Ba) se observa disminución en la resistencia de polarización atribuida al primer semicírculo con una disminución de aproximadamente 86% a 800°C, 80% a 750°C y 71% a 700°C. Al relacionar estos resultados con trabajos reportados anteriormente [21,22,23], podría plantearse que la adición de un conductor protónico tipo BCG tiene un efecto favorable en la polarización de la celda, la cual se verá reflejada también en la disminución de la resistencia de polarización total si se tiene en cuenta el espectro de impedancia completo.

3. CONCLUSIONES

El método de impregnación del cermet Ni/GDC con BaO y posterior tratamiento térmico a temperaturas superiores a 1100°C, es apropiado para la formación *in situ* de un conductor protónico tipo perovskita.

Por análisis de DRX y utilizando el método de Rietveld se demostró que la fase conductora protónica obtenida corresponde a $\text{Ba}(\text{Ce,Gd})\text{O}_{3-\delta}$, esto se ve evidenciado por la variación en los parámetro de red cuando Gd ingresa a la estructura perovskita.

Conociendo que el conductor protónico presenta deficiencia en Ba, se realizaron análisis de DRX a series deficientes de Ba, por medio de este análisis se demostró que el límite de sub-estequiometría en bario de la fase $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, es inferior a $x=0.02$.

La espectroscopia de impedancia de las celdas comerciales evidenció que la adición del conductor protónico BCG disminuye la resistencia de polarización correspondiente al proceso de transferencia de carga evidenciado a alta frecuencia.

4. RECOMENDACIONES

Estudiar las propiedades electroquímicas del cermet Ni/GDC puro y modificado con diferentes cantidades de Ba.

Evaluar las propiedades catalíticas del cermet Ni/GDC modificado con bario frente a la oxidación total o parcial, así como vapor reformado del metano (molécula modelo del gas natural) .

BIBLIOGRAFIA

- [1] RUIZ MORALES. J. C., *et al.*, *Pilas De Combustible De Oxido Solido (SOFC)*. Tenerife, España, Centro de la Cultura Popular Canaria, 2008.
- [2] GORTE, R. *et. al.*, *DirectHydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells*. En: Chem. Rev. 104 (10) (2004), 4845-4866.
- [3] CANALES-VAZQUEZ, J., *et al.*, *Microstructural optimisation of materials for SOFC applications using PMMA microspheres*. En: Journal of Materials Chemistry (2006), 540-542.
- [4] LIU, W., *et al.*, *Study on the properties of YSZ electrolyte made by plaster casting method and the applications in solid oxide fuel Cells*. En: Solid State Ionics. 118 (1999),.67–72.
- [5] ATKINSON, A.,*et al.*, *Advanced anodes for high-temperature fuel cells*. En: Nature Mater. 3 (2004), 17-27
- .
- [6] SINGHAL, S., KENDALL, K., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Fundamentals, design and applications*.Elsilver.New York EE.UU. (2003), 29-39.
- [7] SASAKI K, *et al.*,*H₂S poisoning of solid oxide fuel cells*.En: Journal of the Electrochemical Society. 2006, 2023-2029.
- [8]I WANG, W., *et al.*,*GDC-impregnated Ni anodes for direct utilization of methane in solid oxide fuel cells*.En: Journal of Power Sources 159 (2006), 68–72.

[9]ZHANG, L., *et al.*, *A comparative study of H₂S poisoning on electrode behavior of Ni/YSZ and Ni/GDC anodes of solid oxide fuel cells*. En: *International Journal Of Hydrogen Energy* 35(2010), 12359–12368.

[10]LA ROSA, D, *et al.* Mitigation of carbon deposits formation in intermediate temperature solid oxide fuel cells fed with dry methane by anode doping with barium. En: *Journal Power Sources*. 193 (2009), 160–164.

[11] MAZUELAS, A. *et al.*, *Caracterización por difracción de rayos X de Heteroestructuras de semiconductores III-IV Aplicación al diseño de súper redes tensadas para epitaxias de GaAs/Si*. *Disertación Doctoral no publicada, Universidad Complutense de Madrid, (1992), 14*

[12]LAING M, *et al.*, *Una introducción a la cobertura, potencial y aplicaciones del análisis de Rayos-X*. *Universidad Autónoma del estado de Hidalgo, México. (1997).*

[13] PETRICK, S., *et al.*, *Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas*. *Universidad Nacional Autónoma de México, México. (2004).*

[14] BONANOS, N., *et al.*, *Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties, and fuel cell applications*. En: *Solid State Ionics* 79. (1995), 161-170.

[15]MUDRIKA KHANDELWAL, A. *et al.*, *Correlation between microstructure and electrical conductivity in composite electrolytes containing Gd-doped ceria and Gd-doped barium cerate*. En: *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011), 559–568.

[16] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. *et al.*, *Recent Developments of the Program FullProf, Commission on Powder Diffraction (IUCr)Newsletter*. En: Boletín 26 (2001). 12-19, Disponible en <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>

[17] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. y ROISNEL, T. WinPLOT: *Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, Ed. Delhez, R. y Mittenmeijer, E.J, (IUCr)Newsletter ,(2000),118-123,.

[18] MEDVEDEV, D., *et al.*, *Investigation of the structural and electrical properties of Co-doped BaCe_{0.85}Gd_{0.1}O_{3-δ}* En: Solid State Ionics 182 (2011), 41–46

[19] SHIMA, D., *et al.*, *The influence of cation non-stoichiometry on the properties of undoped and gadolinia-doped barium cerate*, En: Solid State Ionics 97 (1997) ,443–455.

[20] CHOURASHIYA, M.G., *et al.*, *Synthesis and characterization of 10%Gd doped ceria (GDC) deposited on NiO-GDC anode-grade-ceramic substrate as half-cell for IT-SOFC*. En: International Journal Of Hydrogen Energy 36 (2011), 14984-14995

[21] SHIMADA, H., *et. al.* *Highly dispersed anodes for solid oxide fuel cells using NiO/YSZ/BZY triple-phase composite powders prepared by spray pyrolysis* En: Solid State Ionics, 193(2011), 43-51.

[22] SHIMADA, H., *et. al.* *Effect of yttrium-doped barium zirconate on reactions in electrochemically active zone of nickel/yttria-stabilized zirconia anodes*. En: Journal of the Electrochemical Society. 158 [11] (2011), B1341-B1347.

[23] PRIMDAHL, S and MOGENSEN, M. *Oxidation of hydrogen on Ni/Yttria-stabilized zirconia cermet anodes*. En: Journal of the Electrochemical Society. 144 [10](1997), 3409-3419.

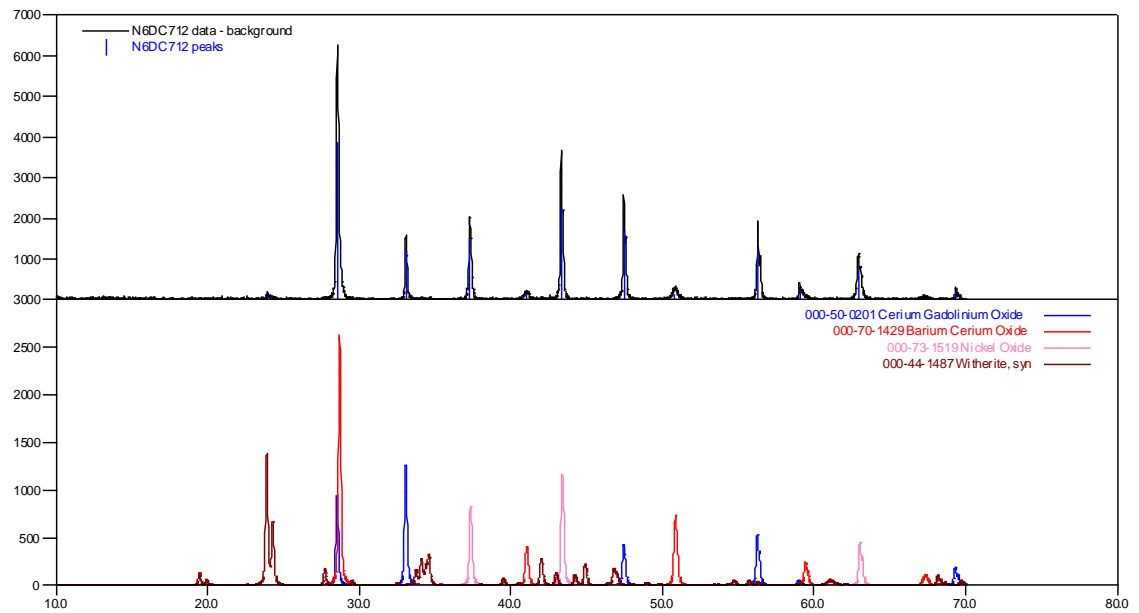
[24] SHANNON, R.D. *Revised effective ionic radio and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. En: Acta Crystallographica. 32 (1976), 751-767.

[25] SANDOVAL, M.V, *Elaboración y caracterización de nuevos materiales tipo cermet modificado para el uso como ánodo de celdas de combustible SOFC*. Tesis Maestría. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias .Escuela de Química. Bucaramanga (2012)

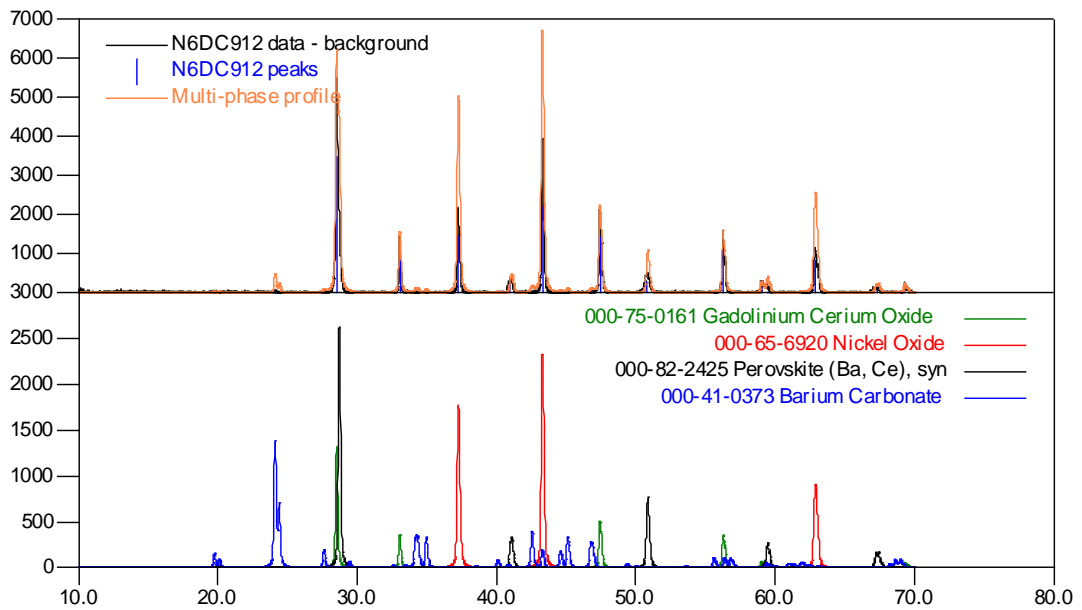
ANEXOS

Anexo A. Difractogramas analizados en Search Match

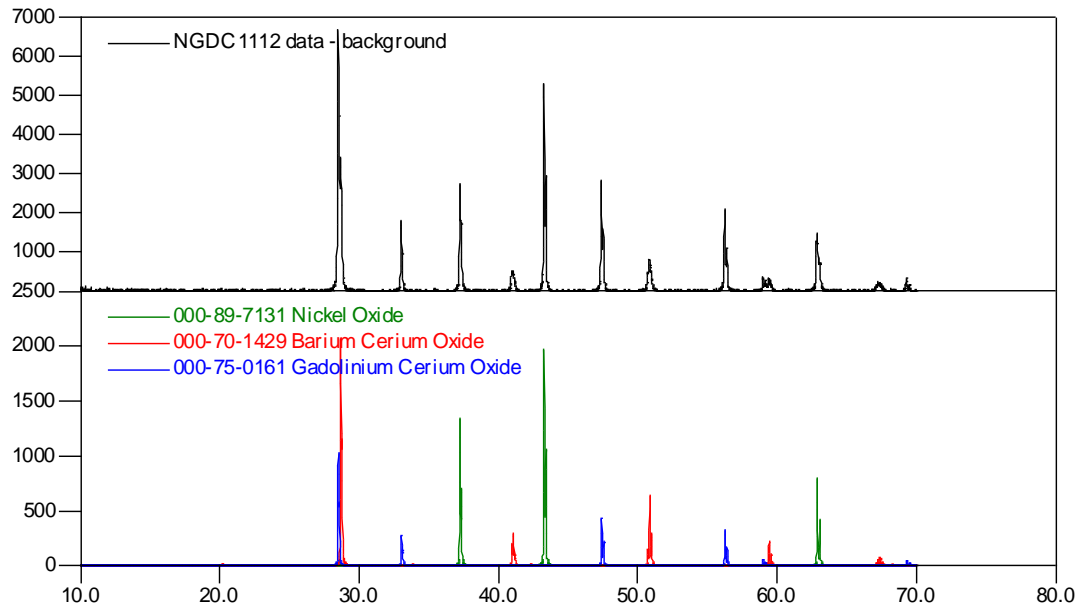
A.1 Difractograma del Ni/GDC impregnado con 10wt% de bario y calcinado a 700°C por 12 horas.



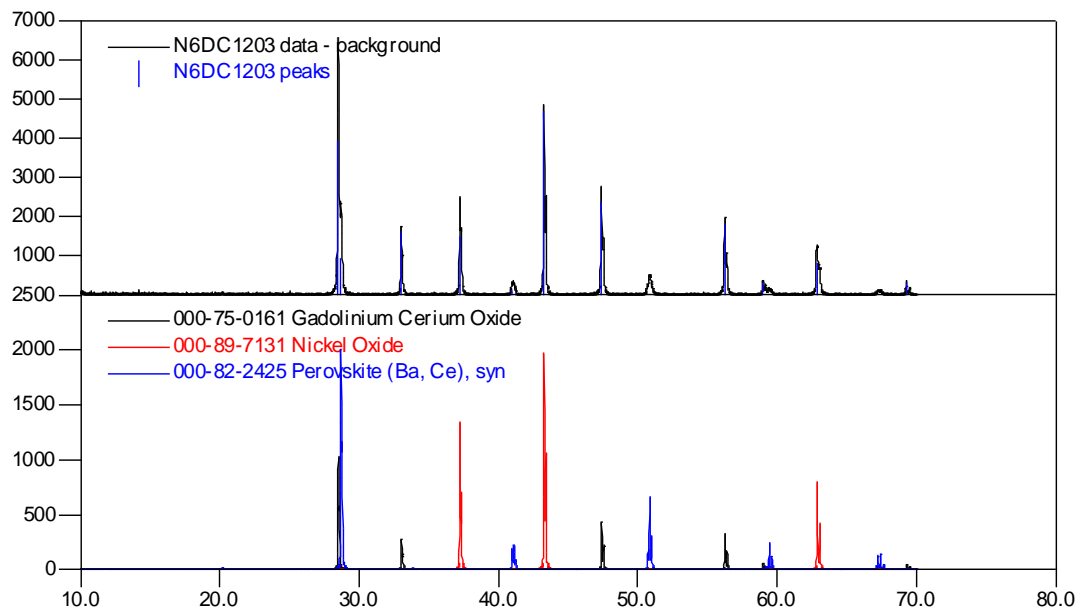
A.2 Difractograma del Ni/GDC impregnado con 10wt% de bario y calcinado a 900°C por 12 horas.



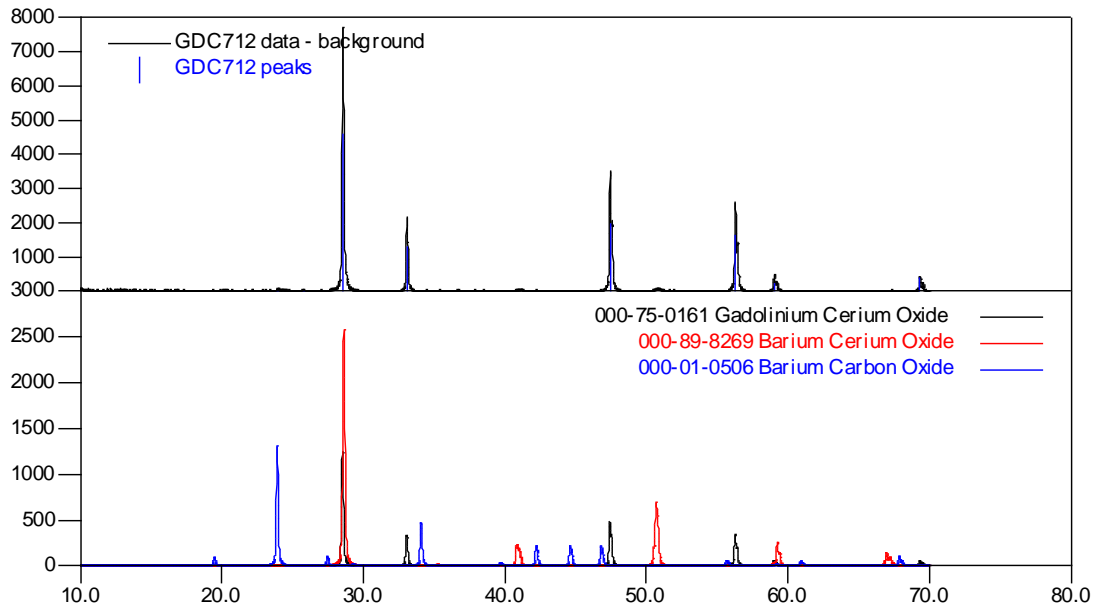
A.3 Difractograma del Ni/GDC impregnado con 10wt% de bario y calcinado a 1100°C por 12 horas.



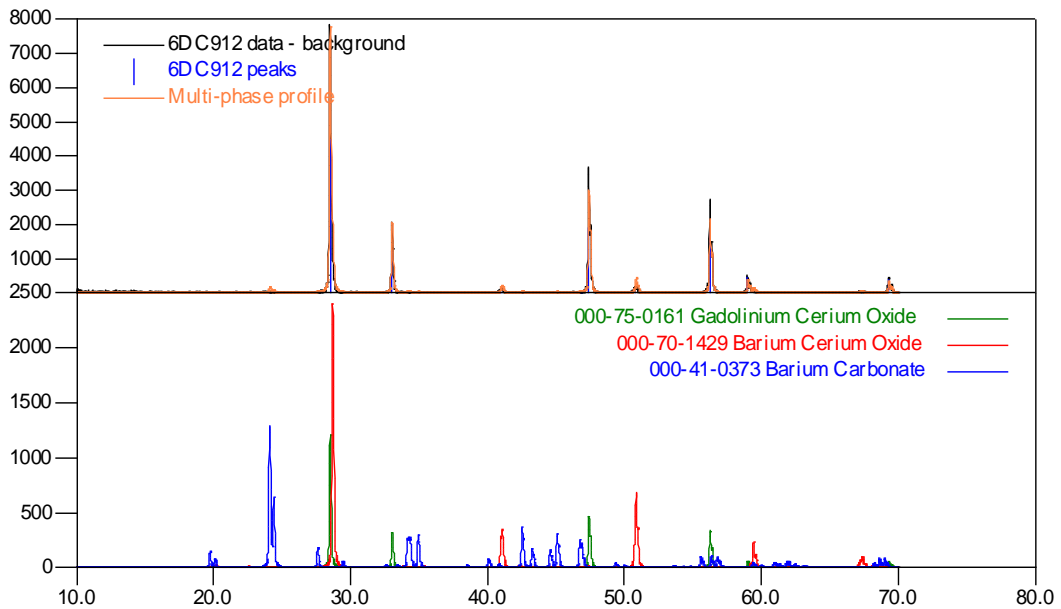
A.4 Difractograma del Ni/GDC impregnado con 10wt% de bario y calcinado a 1200°C por 3 horas.



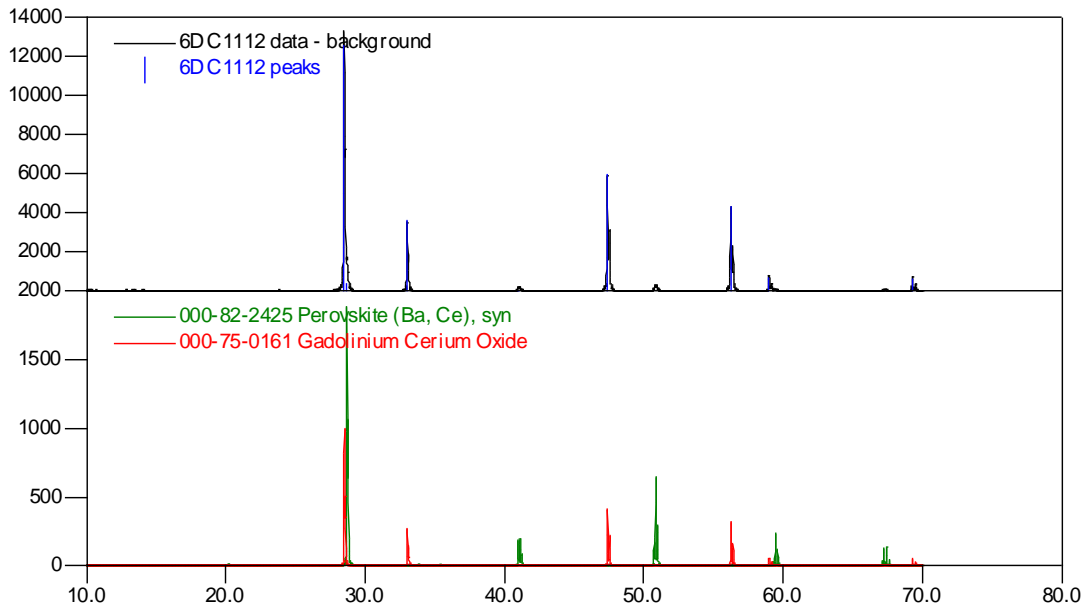
A.5 Difractograma del GDC impregnado con 10wt% de bario y calcinado a 700°C por 12 horas.



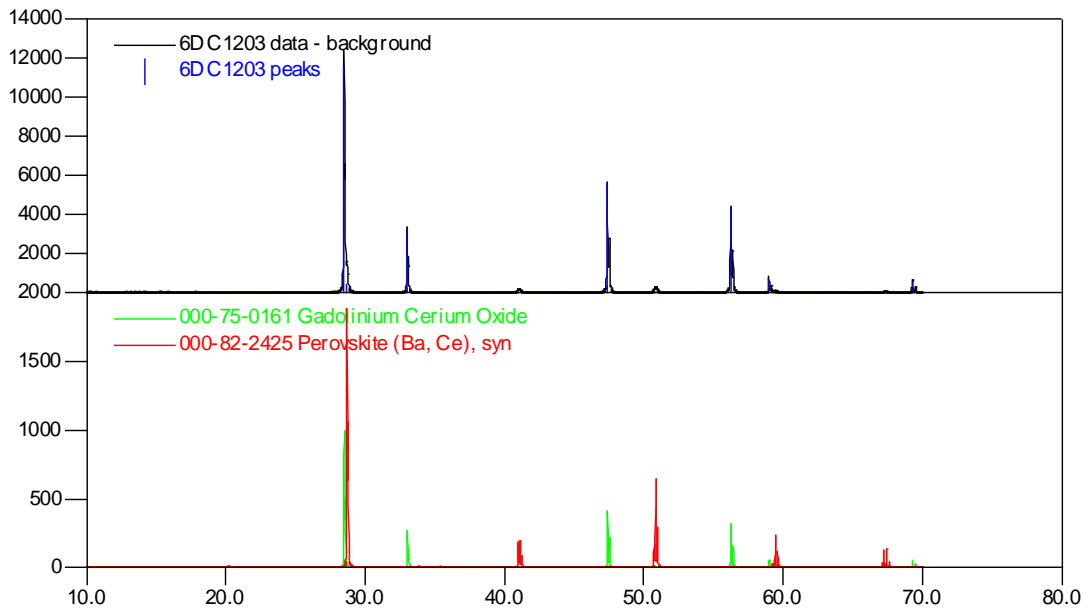
A.6 Difractograma del GDC impregnado con 10wt% de bario y calcinado a 900°C por 12 horas.



A.7 Difractograma del GDC impregnado con 10wt% de bario y calcinado a 1100°C por 12 horas.

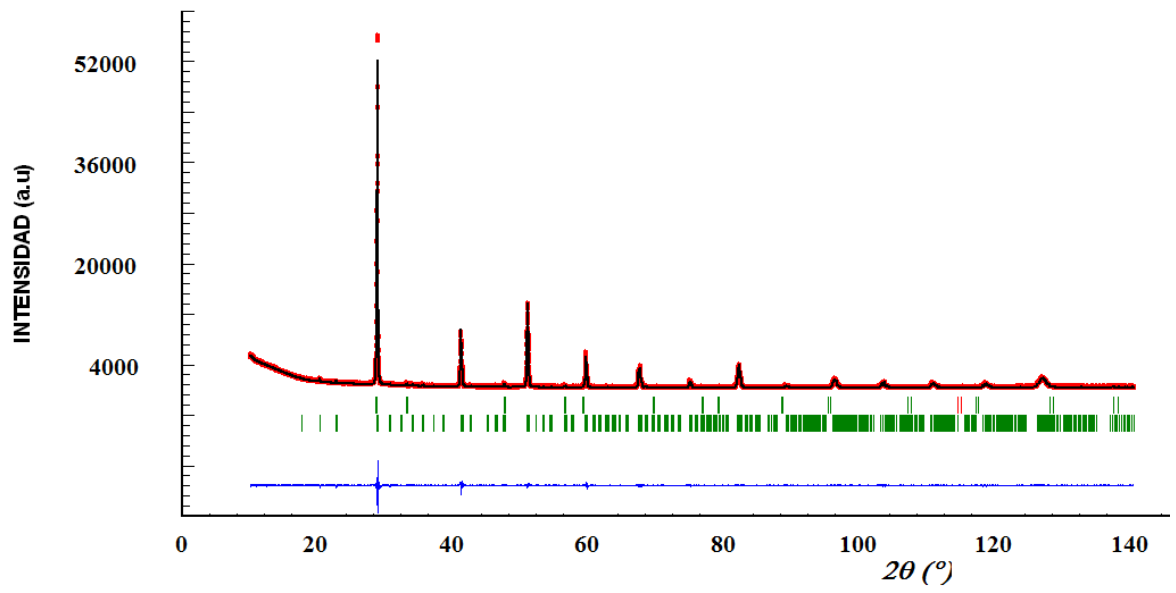


A.8 Difractograma del Ni/GDC impregnado con 10wt% de bario y calcinado a 1200°C por 3 horas.

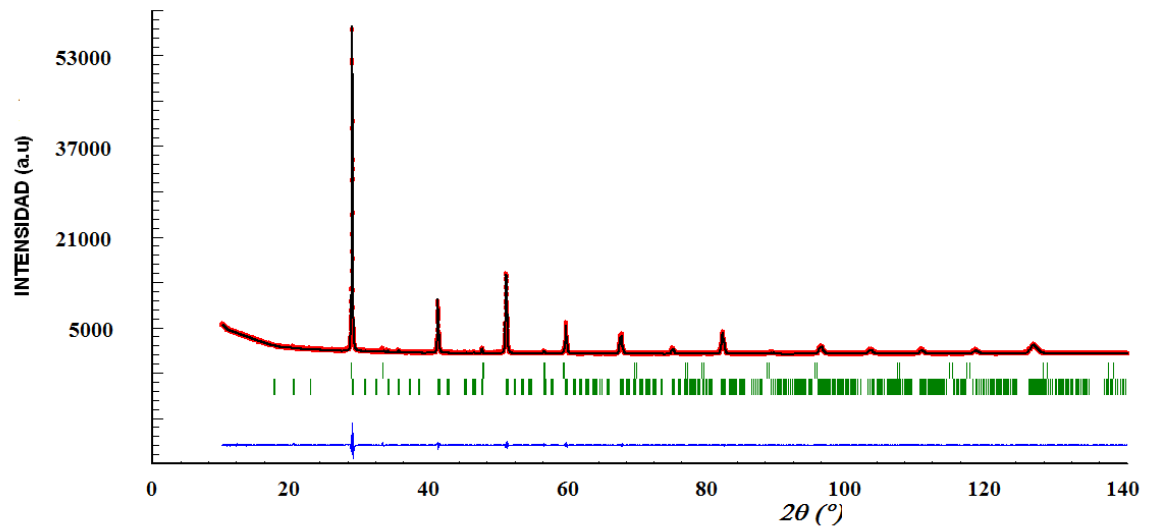


Anexo B. Refinamientos Rietveld

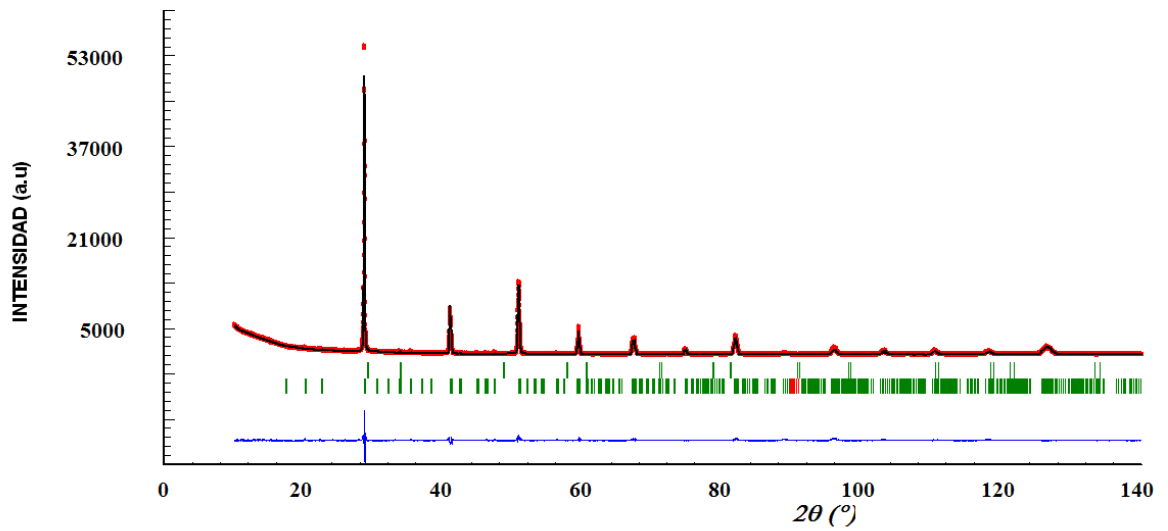
Anexo B.1 Resultado gráfico del refinamiento Rietveld de la muestra Ba8.



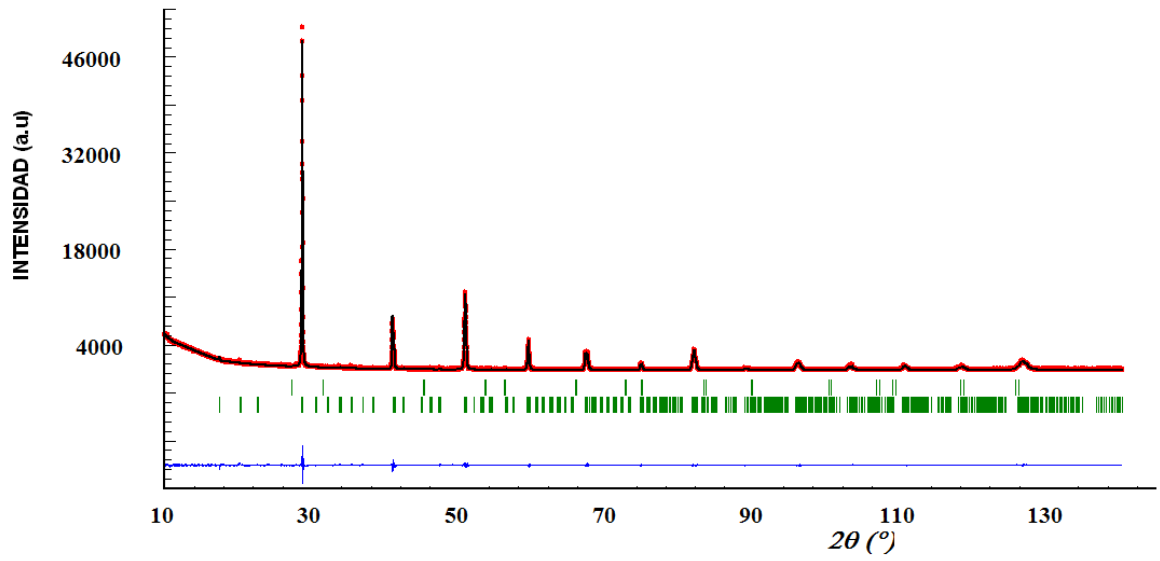
Anexo B.2. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld de la muestra Ba6.



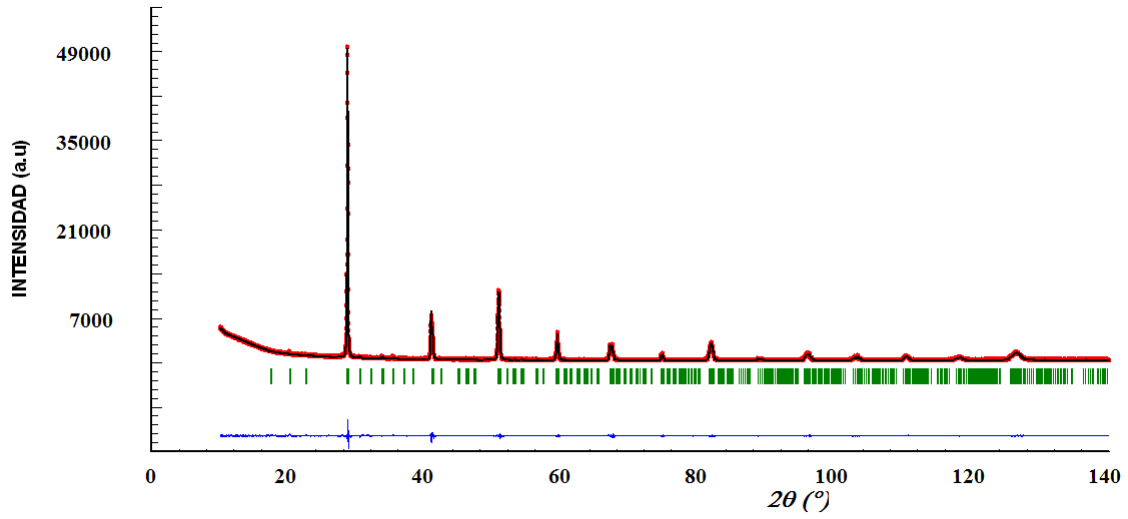
Anexo B.3. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld de la muestra Ba4



Anexo B.4 Resultado gráfico del refinamiento Rietveld de la muestra Ba2



Anexo B.5 Resultado gráfico del refinamiento Rietveld de la muestra BaO



Anexo C. Generalidades del programa FULLPROF

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

El método de Rietveld

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

El ajuste de los perfiles de difracción es llevado a cabo punto a punto en el difractograma, permitiendo realizar un proceso de ajuste iterativo hasta alcanzar una convergencia entre lo teórico y lo experimental, los programas que desarrollan este método son Fullprof, DBWS, GSAS, Rietan, MAUD, RIQAS, etc.

Los algoritmos implementados al método de Rietveld usan toda la información contenida en el difractograma, incluida la que se encuentra fuera de los picos de difracción, algunas de estas variables de gran utilidad son ^[31]:

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

- Parámetros estructurales (parámetros de celda unidad, posiciones atómicas, ocupaciones atómicas, vibraciones térmicas).
- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino medio y microtensiones, defectos estructurales).
- Parámetros de la muestra (orientación preferencial, estrés residual, excentricidad, grosor, transparencia, absorción, fracciones de fase).

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

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2$$

Donde; $w_i = 1/y_i$, y_i es la intensidad experimental observada en el paso i -ésimo del difractograma y y_{cal} en la intensidad calculada para el paso i -ésimo.

La definición matemática de y_{cal} se muestra en la ecuación 4, la cual incluye todos los datos que determinan la intensidad de una señal y que dependen de los parámetros refinados.

$$y_{cal} = s \sum_i L_{hkl} |F_{(hkl)}|^2 \emptyset (2\theta_i - 2\theta_{(hkl)}) P_{(hkl)} A + y_{bi} \quad (4)$$

Donde:

(hkl) representa los índices de Miller hkl correspondientes al vector de dispersión s .
 y_{bi} , la intensidad del *background* en el punto $2\theta_i$

s representa el factor de escala.

L_{hkl} contiene los factores de corrección de Lorentz, Polarización y Multiplicidad.

$\emptyset (2\theta_i - 2\theta_{(hkl)})$ es la función que representa la forma del pico.

$P_{(hkl)}$ es la función de orientación preferencial de la muestra.

A es el factor de absorción y fenómenos asociados.

$F_{(hkl)}$ es el factor de estructura correspondiente al pico con vector de dispersión s .

Parámetros de pico

La forma del pico es un factor de importancia a la hora de estudiar una muestra por difracción de polvo. El correcto refinamiento de la forma de pico es fundamental no solo para un ajuste visual razonable entre la intensidad calculada y la observada, sino para que los valores de los parámetros estructurales de la muestra, dependientes de la intensidad integrada, tengan sentido físico. Si bien, en un perfil de difracción se observa que H (el ancho máximo a la altura media del pico) es función del módulo del vector de dispersión, en ausencia de anisotropía por tamaño de cristales o tensiones reticulares, la función H puede modelarse empíricamente. Esto hace que el parámetro H de cada pico no sea una de las variables en el ajuste, en lugar se ajustan los coeficientes de las ecuaciones que describen la variación del ancho máximo a la altura media del pico con 2θ . Por ejemplo el caso de la ecuación de Cagliotti, Pauletti y Ricci que describe la variación de H con θ para perfiles Gaussianos:

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

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

Generalmente, el procedimiento práctico utilizado para ajustar el modelo a los datos y evitar falsos mínimos exige trabajar con modelos parciales cada vez más complejos donde una serie de valores razonables $(x_1, \dots, x_{m-n})_0$ de los parámetros iniciales se dejan fijos, permitiendo al subconjunto (x_{m-n+1}, \dots, x_m) variar hasta alcanzar el mínimo. El modelo se va ampliando a medida que el ajuste va

mejorando y la función de minimización se va acercando al mínimo absoluto hasta lograr, en forma razonable, que todos los parámetros del modelo puedan ser libres de variar simultáneamente de forma estable. La selección de los distintos modelos estructurales de las respectivas fases a refinar por el método de Rietveld, pueden ser tomados a partir de las diferentes bases de datos de estructuras cristalinas, tales como la *ICSD (International Centre Structural Database)* (ver <http://barns.ill.fr/dif/icsd/>) o la base de datos del Sistema Estructural de la Cambridge (*The Cambridge Structural Database System*) (ver www.ccdc.cam.ac.uk). También existe una base de datos estructurales en línea para minerales (ver http://www.minsocam.org/MSA/Crystal_Database.html). Un número de modelos estructurales también fueron suministrados por la *IUCr (International Unión Crystallographic)* en un Round Robin de Análisis Cuantitativo de Fases (<http://www.iucr.ac.uk/iucr-top/comm/cpd/QARR/data-kit.htm>).

Criterios de ajuste

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

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{cal}|}{\sum |y_i|}$$

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

$$R_s = \left[(N - P) / \sum w_i y_i^2 \right]^{1/2}$$

$$\chi^2 = GOF = [S_y / (N - P)]^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_s}$$

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

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

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

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

$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum |I_o|}$$

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

Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura, es decir, da un indicio de si el modelo escogido ha sido el correcto. Cuando el ajuste de los máximos es malo; pero las intensidades medidas y calculadas coinciden, el valor de éstos parámetros es bajo, sin embargo, los demás parámetros de ajuste del perfil de difracción son altos. Por lo tanto, éstos últimos sólo pueden utilizarse para comparar calidades de ajuste de una estructura a un conjunto de datos si los parámetros de ajuste del perfil completo son comparables.

Aunque se han mencionado 6 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de éste puede obtenerse durante el experimento, es decir, mediante la inspección visual de la curva y_i vs. 2θ cuando es representada junto con la curva y_{cal} vs. 2θ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar además en la misma Figura, la curva de diferencia de intensidades ($y_i - y_{cal}$) vs. 2θ . En ésta última, es muy sencillo detectar errores en el ajuste de la intensidad, la forma del pico, el background, etc., en regiones puntuales del perfil de difracción que poco afectan a los parámetros globales del ajuste. Por lo tanto, todos los programas de refinamiento de Rietveld cuentan con un programa gráfico que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática.¹

¹ SANDOVAL, Mónica V., Notas personales (UIS, 2012).

ANEXO D. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), por sus siglas en inglés, se basa en el uso de una señal eléctrica alterna (CA) aplicada a un electrodo con el fin de determinar la respuesta correspondiente. En el procedimiento experimental usado comúnmente se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (i) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en términos de potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”.

En la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos análogos, formados por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc., combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”. De manera general, la impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (i) y el potencial (E) está dada por la ley de ohm (ecuación 1).

$$E=IR \quad \text{Ley de Ohm} \quad (1)$$

En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es presentada de la siguiente forma:

$$E=IZ \quad (2)$$

Donde Z representa la impedancia del circuito con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplica. La impedancia de un sistema

a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna, la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase, así un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario [25].