

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE MATERIALES DE LA  
FAMILIA  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  (x=0, 0.1 y 0.2)**

**LUIS EYDER MORENO TRUJILLO  
MONICA ANDREA NARANJO MARTINEZ**

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

**2012**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE MATERIALES DE LA  
FAMILIA  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  ( $x=0, 0.1$  y  $0.2$ )**

**LUIS EYDER MORENO TRUJILLO  
MONICA ANDREA NARANJO MARTINEZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de:**

**Ingeniero Químico**

**Director**

**Dr. GILLES HENRI GAUTHIER**

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

**2012**

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen:

Al grupo de investigación de Química Estructural (GIQUE) por su apoyo económico y por dejarnos pertenecer a esta gran familia

Al profesor Gilles Henri Gauthier por su apoyo incondicional y por darnos la oportunidad de trabajar con él.

A nuestros compañeros Mónica Viviana Sandoval Rincón, Mario Alberto Macías, José Hernando Quintana Mendoza, José Luis Pinto por su apoyo y paciencia.

Al Dr. José Antonio Henao Martínez

A Diego Fernando Hernández del Laboratorio de Cerámicos

## DEDICATORIA

DIOS es el ser más maravilloso sobre la faz de la tierra. Te doy gracias papito DIOS, por permitirme cumplir uno de los deseos más anhelados de toda mi vida, ser un INGENIERO QUÍMICO.

A mis padres JOSE GABRIEL MORENO y MAURA ROSA TRUJILLO, quienes han luchado toda la vida por mí, por enseñarme valores y deberes emprendedores, por guiarme por el mejor camino de la vida y por no dejar que nunca me haga falta algo. Por eso este título se lo dirijo a ustedes, dándoles infinitésimas gracias, porque con lucha, esfuerzo y de la mano de ustedes y de DIOS soy hecho todo un PROFESIONAL.

A mis hermanos WILMAR ARIEL MORENO TRUJILLO y NELSON GABRIEL MORENO TRUJILLO, les doy gracias por prestarme su apoyo en los momentos más difíciles al inicio de la carrera y por no dejar que me retirara de lo que ahora es todo un éxito. Por eso quiero decirles que me siento orgulloso de ustedes, porque por medio de sus consejos todo esto es una realidad.

A NATHALIE TARAZONA, mi motor, mi complaciente, mi apoyo, le doy las gracias, porque durante el proceso de mi carrera estuvo en los momentos felices y difíciles cuando más la necesitaba. Siempre ha estado a mi lado. GRACIAS.

A mis amigos DIANA NIÑO, MONICA NARANJO, DIEGO RICO, JENNY ARAQUE, YULY RONDON, CARLOS PRADA, a mis amigos de Socorro, de Villavicencio que son tantos, les doy las gracias por brindarme siempre su apoyo y porque hicieron huella en el pasar de mi universidad.

*Luis Eyder Moreno Trujillo*

## DEDICATORIA

A Dios por dejarme crecer como persona como profesional aun cuando todo me ha faltado tú eres el único que jamás me ha fallado gracias por estar a mi lado durante todo el camino.

A mis padres por su apoyo en este camino que decidí emprender, Mami gracias por ser mi ejemplo a seguir, veo como no te rindes a pesar de los obstáculos aun cuando tu vida ha estado llena de ellos hoy quiero que sepas que te admiro mucho gracias por darme la vida y sobre todo por permitirme ser más que tu hija ser tu amiga, a ti Papi por ser el mejor padre para mí por escucharme por darme un abrazo cuando más lo necesite por impulsarme a llegar más lejos gracias por ser un ejemplo de trabajo te amo.

A todos mis familiares, a mi Tía Nancy, a mis Hermanos Diego, Milena y Sophie, a mis sobrinos Aleska y Jacobo, a mis Primos, especialmente a mis Abuelos que siguen siendo parte de mi vida y de mi corazón gracias por todas sus enseñanzas por su amor incondicional siempre vivirán en mi corazón.

A todos mis amigos por su apoyo, por las tardes de risa, por hacerme olvidar de mis problemas por enseñarme que la amistad es el más valioso sentimiento que podemos experimentar, en primer lugar quiero agradecer a mis amigos del alma quienes llegaron primero a mi vida robándome el corazón Paolita, Romancito, Johanita(loquita la quiero mucho),Migue, Lichi ,Mile (mi hermanita del alma),Nidi, Juli, Luís K, Manu, Yoelis y Lucho(te quiero mucho mi niño) y en segundo lugar no menos importantes a estos nuevos amigos que me llenaron de alegrías sobre todo a ti Natha que bueno haberte conocido te quiero mucho, muchachos los adoro gracias por hacer parte de mi vida Daissy, Silvana, Diego, Mi Kiñis hermosa, Angeliquilla, Angie, Santi, Mona, Dianita, Gigi y Yese. A mi Director de Proyecto Gilles Gauthier por su paciencia y apoyo, gracias por todo profe.

*Mónica Andrea Naranjo Martínez*

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN .....	17
2. MARCO TEÓRICO .....	19
2.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SOLIDO SOFC .....	19
2.2 La Familia $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$ .....	21
2.3 Métodos de síntesis .....	24
3. METODOLOGÍA .....	27
3.1 Metodología experimental .....	27
3.2 DETALLES EXPERIMENTALES SOBRE LA SÍNTESIS .....	29
3.2.1 Preparación de los precursores .....	29
3.2.2 Método del estado sólido .....	29
3.2.3 Método sol-gel.....	30
3.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	32
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	34
5. CONCLUSIONES .....	43
6. RECOMENDACIONES.....	44
7. BIBLIOGRAFIA.....	45
8. ANEXOS.....	48

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Parámetros y ubicación de los átomos de la celda de marokita natural.....	22
Tabla 2. Resumen de las condiciones de síntesis de las muestras preparadas y de los resultados de DRX respectivos. ....	35
Tabla 3. Parámetros de la celda y factores de convergencia de las muestras que únicamente presentaron la fase $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ .....	40

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Funcionamiento de una celda SOFC y reacciones electroquímicas en sus electrodos [20].....	20
Figura 2. Grafica de las estructuras $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ y $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .....	22
Figura 3. Metodología Experimental .....	28
Figura 4. Patrones de DRX de las muestras LM-1 a LM-4 mostrando poco cambio después de cada calcinación. ....	36
Figura 5. Patrón de DRX de la muestra LM_OX2 .....	37
Figura 6. Curva de TGA del precursor $\text{MnCO}_3$ (99,9% ALFA AESAR) .....	38
Figura 7. DRX Muestras LM-C21 y LM-C205 vs. LM-4.....	39
Figura 8. Evolución de los parámetros de celda (a, b, c, V) vs x en la serie $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (x=0, 0.1, 0.2) .....	41

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>ANEXO A. PREPARACIÓN DE LOS PRECURSORES TGA Y DRX</b>	<b>48</b>
ANEXO A 1. Descomposición térmica del $\text{CaCO}_3$ (TGA) literatura	48
ANEXO A2. Descomposición térmica del $\text{CaCO}_3$ (TGA) experimental	49
ANEXO A3. Descomposición térmica del $\text{MnCO}_3$ (TGA) literatura	49
ANEXO A4. Descomposición térmica del $\text{MnCO}_3$ (TGA) experimental	50
ANEXO A5. DRX del precursor $\text{MnCO}_3$ calcinado a $700^\circ\text{C}$	51
ANEXO A6. Descomposición térmica del $\text{MnO}_2$ (TGA) literatura	51
ANEXO A7. Descomposición térmica del $\text{MnO}_2$ (TGA) experimental	52
ANEXO A8. Resultados DRX de alfa-aesar $\text{MnCO}_3$	53
<b>ANEXO B. RESULTADOS DE DRX DE LAS DIFERENTES MUESTRAS</b>	<b>54</b>
ANEXO B1. Resultados DRX de la muestra LM-4	54
ANEXO B2. Resultados DRX de la muestra LM-D1	54
ANEXO B3. Resultados DRX de la muestra LM-DD1	55
ANEXO B4. Resultados DRX de la muestra LM-SG1	55
ANEXO B5. Resultados DRX de la muestra LM-SG2	56
ANEXO B6. Resultados DRX de la muestra LM-SGD1	56
ANEXO B7. Resultados DRX de la muestra LM-SGD2	57
ANEXO B8. Resultados DRX de la muestra LM-SGDD1	57
ANEXO B9. Resultados DRX de la muestra LM-SGDD2	58
ANEXO B10. Resultados DRX de la muestra LM-SG6150	58
ANEXO B11. Resultados DRX de la muestra LM-SG6700	59
ANEXO B12. Resultados DRX de la muestra LM-C21	59
ANEXO B13. Resultados DRX de la muestra LM-C205	60
ANEXO B14. Resultados DRX de la muestra LM-OX1	60
ANEXO B15. Resultados DRX de la muestra LM-OX2	61

ANEXO B16. Resultados DRX de la muestra LM-OXD1	61
ANEXO B17. Resultados DRX de la muestra LM-OXDD1	62
<b>ANEXO C. REFINAMIENTOS</b>	<b>63</b>
ANEXO C1. Imagen del refinamiento de la muestra LM-4	63
ANEXO C2. Imagen del refinamiento de la muestra LM-D1	64
ANEXO C3. Imagen del refinamiento de la muestra LM-DD1	64
ANEXO C4. Imagen del refinamiento de la muestra LM-SGD2	65
ANEXO C5. Imagen del refinamiento de la muestra LM-SGDD2	65
ANEXO C6. Imagen del refinamiento de la muestra LM-OX2	66
ANEXO C7. Imagen del refinamiento de la muestra LM-OXD1	66
ANEXO C8. Imagen del refinamiento de la muestra LM-OXDD1	67
ANEXO C9. Imagen del refinamiento de la muestra LM-C21	67
ANEXO C10. Imagen del refinamiento de la muestra LM-C205	68
ANEXO C11. Imagen del refinamiento de la muestra LM-SG6700	68

## RESUMEN

**TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE MATERIALES DE LA FAMILIA  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  ( $x=0, 0.1$  y  $0.2$ )\***

**AUTORES:** LUIS EYDER MORENO TRUJILLO, MONICA ANDREA NARANJO MARTINEZ\*\*

**LABRAS CLAVES:** Marokita, celdas de combustible SOFC, método de síntesis sol-gel, método de síntesis al estado sólido.

El presente trabajo concierne en la búsqueda de nuevos materiales como ánodo, de una celda SOFC, con el fin de evitar posibles problemas que se encuentran con el material convencional, el cermet Ni/YSZ, ya que este presenta a altas temperaturas un craqueo catalítico del combustible (hidrocarburos) y un envenenamiento con azufre contenido en el mismo.

Se realizó la síntesis de materiales de la familia  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  ( $x=0, 0.1$  y  $0.2$ ) por medio de dos métodos de preparación diferentes: síntesis al estado sólido y método sol-gel, utilizando como precursores de manganeso  $\text{MnCO}_3$  o  $\text{MnO}_2$ . Siendo analizados los materiales por técnica de difracción de rayos X (DRX), se determina que el precursor  $\text{MnCO}_3$  (99.9%, ALFA AESAR) denotado puro, presenta un problema de pureza, formando una fase impura de tipo perovskita  $\text{CaMnO}_3$  de fórmula  $\text{ABO}_3$  cuando se realiza la síntesis por ambos métodos. En cambio utilizando el precursor  $\text{MnO}_2$ , realizando la síntesis por el método sol-gel, los tres materiales de estudio  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_4$  y  $\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , son formados en totalidad presentando las fases correspondientes a las de las manganitas con fórmula  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . El estudio finaliza por el análisis y la discusión de la evolución en función de  $x$  de los parámetros de celda, refinados por el método Rietveld usando los datos de DRX.

---

\* Tesis de grado

\*\* Facultad De Físicoquímicas, Escuela De Ingeniería Química, Director Dr. Gilles Gauthier

## ABSTRACT

**TITLE: SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF MATERIALS FAMILY  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  ( $x=0, 0.1$  y  $0.2$ )<sup>\*</sup>**

**AUTHORS:** LUIS EYDER MORENO TRUJILLO, MONICA ANDREA NARANJO MARTINEZ<sup>\*\*</sup>

**KEYWORDS:** Marokite, Fuel Cell SOFC, method of sol-gel synthesis, method of solid state synthesis.

This paper concerns the search for new materials as anode, of a SOFC cell, in order to avoid possible problems encountered with conventional material, the cermet Ni/YSZ, since this presents high temperature catalytic cracking of fuel (hydrocarbons) and a sulfur poisoning contained therein.

The synthesis of materials of the family  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  ( $x=0, 0.1$  y  $0.2$ ) by two different preparation methods: the solid state synthesis and sol-gel method, using as precursors of manganese  $\text{MnCO}_3$  or  $\text{MnO}_2$ . The materials being analyzed technique X-ray diffraction (DRX), it is determined that the precursor  $\text{MnCO}_3$  (99.9%, ALFA AESAR), denoted pure, presents a problem of purity, impure form a perovskite phase,  $\text{CaMnO}_3$  of formula  $\text{ABO}_3$  when the synthesis is performed by both methods. Instead using  $\text{MnO}_2$  precursor, performing the synthesis by the sol-gel method, the three materials of study  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_4$  y  $\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , are formed in all phases presenting corresponding to the formula-manganites  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . The study concludes by analysis and discussion of evolution in function  $x$  of the cell parameters, refined by the Rietveld method using XRD data.

---

\* Degree Work

\*\* Faculty of Physicochemical School of Chemical Engineering, Director Dr. Gilles Gauthier

## 1. INTRODUCCIÓN

A nivel mundial existen diversos tipos de pilas o de celdas de combustible que tienen diferentes tipos de aplicaciones, por la capacidad energética que estas poseen. Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) se han convertido en una prometedora alternativa a los sistemas de producción de electricidad actuales. Son dispositivos que permiten transformar directamente la energía química resultante de una reacción de oxidación de un combustible en energía eléctrica sin tener que convertirla previamente en energía térmica, sin olvidar que pueden suministrar altas densidades de potencia, aunque deben trabajar a altas temperaturas (600°C-900°C). Por tal motivo, este tipo de dispositivo de generación de energía presenta grandes ventajas respecto a los comúnmente usados en nuestra sociedad. Las principales ventajas de las celdas de combustible SOFC son: alta eficiencia de conversión del combustible a electricidad, la capacidad de utilizar varios combustibles (debido a la alta temperatura de funcionamiento), son cogeneradores natos (se obtiene simultáneamente energía eléctrica y energía térmica útil), silenciosas en su operación, porque carecen de partes móviles y por último, gran flexibilidad para operar con otros sistemas de generación de electricidad aumentando la eficiencia del sistema.

Las pilas de combustible de óxido sólido que se han ido desarrollando recientemente, están basadas en YSZ (zirconia estabilizada con óxido de itrio) como electrólito. Sin embargo, dichas pilas presentan la dificultad de funcionar a altas temperaturas (750°C-950°C), para conseguir densidades de potencia aceptables. A pesar de que se ha logrado optimizar el acoplamiento de los diversos componentes de la pila hasta conseguir su buen funcionamiento a alta temperatura por periodos de tiempo superiores a 10000 horas, el hecho de tener que mantener una temperatura muy elevada las hace inviables para una utilización generalizada, ya que la degradación de los elementos de la celda por reactividad

química entre ellos, puede producir fases aislantes a las interfaces y más riesgos de incompatibilidad termomecánica (dilatación térmica diferente de los materiales) que pueden llevar a “cracks” dentro de los componentes [3]. Esto hace que la tecnología utilizada las encarezca de manera extraordinaria.

Además de los problemas anteriormente mencionados, otro inconveniente importante en las SOFC, es el deterioro del ánodo comúnmente utilizado (Cermet Ni/YSZ) cuando se utiliza combustibles más complejos que el hidrogeno puro (ej. Gas natural). Surge como hipótesis que un óxido de manganeso con valencia mixta ( $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ ) podría reemplazar el material de ánodo Ni/YSZ en las celdas SOFC [19]. En este trabajo se consideran materiales de tipo manganitas de formula  $Ca_{1-x}Mn_2O_{4-\delta}$ , con el propósito de estudiarlos como posible material de ánodo a temperaturas intermedias (600 – 900°C).

El objetivo general de este estudio preliminar concierne la síntesis y caracterización estructural de varios miembros de la familia  $Ca_{1-x}Mn_2O_{4-\delta}$  ( $x=0, 0.1$  y  $0.2$ ).

Como objetivos específicos, está la síntesis de materiales de la familia  $Ca_{1-x}Mn_2O_{4-\delta}$  ( $x=0, 0.1$  y  $0.2$ ) por dos métodos diferentes, el método de síntesis al estado sólido y el método de síntesis sol-gel, con el propósito de escoger cuál de los dos métodos es el más adecuado para la formación de la estructura. En paralelo, el trabajo se orienta también en precisar la estructura exacta que se presenta en el material  $Ca_{1-x}Mn_2O_{4-\delta}$  cuando  $x=0.1$  y  $0.2$ .

## 2. MARCO TEÓRICO

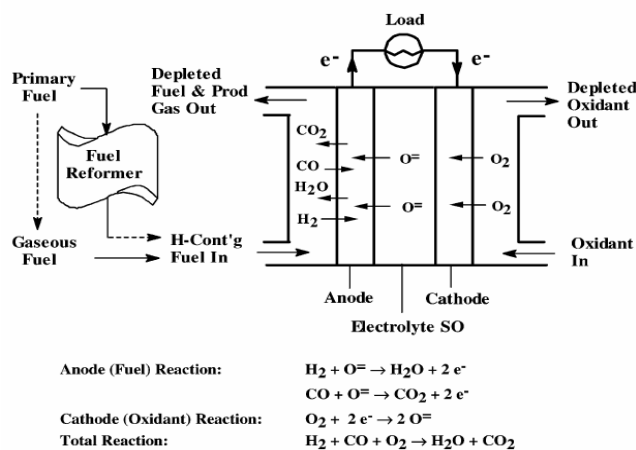
### 2.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO SOFC

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos similares a una batería, los cuales permiten la producción de electricidad mediante el uso de reactivos gaseosos, usualmente hidrógeno y oxígeno, donde el hidrógeno actúa como elemento combustible y el oxígeno es obtenido directamente del aire. También pueden ser usados otros tipos de combustibles tales como: el gas metano, metanol, etanol, gasolina o diesel entre otros.

Las SOFC (Solid Oxide Fuel Cell's) corresponden a la versión "alta temperatura" de las celdas de combustible y constan fundamentalmente de un electrolito sólido con dos electrodos adheridos el ánodo y el cátodo (ver Figura 1). Estas monoceldas se conectan en serie para dar lugar a "stacks", mediante el empleo de placas bipolares (interconectores) que se encargan de conectar el cátodo de una pila con el ánodo de la siguiente. La reducción del oxígeno en iones de oxígeno ( $O^{2-}$ ) se produce en el cátodo. Estos iones pueden viajar a través del electrolito de óxido sólido hacia el ánodo, donde se generaría la oxidación electroquímica del combustible. En esta reacción se retira agua (si el combustible es  $H_2$ ) así como dos electrones. Estos electrones fluyen a través de un circuito externo del que se podrá extraer el trabajo producido [19]. En conclusión, un material de buena eficiencia anódica debe de manera necesaria ser capaz de conducir a la vez electrones pero también iones de oxígeno  $O^{2-}$  (conductor mixto).

Las SOFC ofrecen la estabilidad y confiabilidad inherentes a un sistema en el que todos sus componentes son cerámicos y cermets (compuesto cerámico/metal), lo cual reduce los problemas de corrosión y elimina los asociados a la gestión de los

electrolitos líquidos. La alta resistividad del electrolito sólido obliga a que estas operen a temperaturas relativamente elevadas, entre 600 y 1000°C, lo que permite, en cambio, mayor flexibilidad a lo hora de seleccionar combustibles eliminando la necesidad de usar catalizadores de alto costo. Alcanzan eficiencias de alrededor 60% pudiendo llegar al 85% si se usa el calor secundario generado en la reacción para cogenerar electricidad. Sin embargo, las altas temperaturas originan problemas serios en los materiales que conforman estas celdas. Por ello es necesaria una óptima selección de materiales para los diversos componentes de estas celdas, de manera que éstos sean estables y compatibles químicamente.



**Figura 1.** Funcionamiento de una celda SOFC y reacciones electroquímicas en sus electrodos [20].

La problemática del ánodo está dirigida a todo aquello que pueda generarle un daño a su funcionamiento en la oxidación electroquímica del combustible. Termodinámicamente puede ser una mezcla compleja, como el gas natural, el cual no solamente contiene como molécula principal el metano sino también impurezas a base de azufre, donde el funcionamiento con este tipo de combustible presenta un problema en el ánodo de orden cinético. Las reacciones “parasitas” como el craqueo catalítico sobre las partículas de níquel llevan a la formación de carbono, el cual termina con el taponamiento de los poros del material, necesario para su

funcionamiento. El azufre puede también envenenar el ánodo y disminuir sustancialmente su actividad catalítica.

Considerando lo anterior, se considera urgente la búsqueda de nuevos materiales de ánodo permitiendo un funcionamiento en condiciones complejas, mezclando propiedades químicas (estabilidad en medio reductor), eléctricas, termomecánicas, catalíticas, electroquímicas, donde hoy en día no hay un material que permita resolver todos estos problemas al mismo tiempo de manera satisfactoria. Por ende en este trabajo, se examina la posibilidad de utilizar la familia  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  con el objetivo de encontrar un posible nuevo material de ánodo.

## 2.2 LA FAMILIA $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$

La *marokita* es un óxido de manganeso ternario de estequiometría  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  que pertenece a la familia más general de los compuestos  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , la cual incluye las espinelas (A = Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, La, y Eu; B = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ru, Rh, Al, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, y Lu) [21]. Tiene una estructura ortorrómbica de grupo espacial (G.E.)  $\text{Pbcm}$ , que cristaliza bajo condiciones ambientales de presión. La estructura Marokita está formada por iones de manganeso trivalente, con octaedros  $\text{MnO}_6$  distorsionados por el efecto de Jahn-Teller (configuración electrónica  $t_{2g}^3e_g^1$ ), los cuales comparten entre ellos esquinas para formar doble cadenas de tipo rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), estas cadenas comparten a la vez esquinas y vértices. La red así formada describe túneles en los cuales los iones  $\text{Ca}^{2+}$  se ubican, teniendo una coordinación de ocho átomos de oxígeno (ver Figura 2). Este aspecto le da a la estructura un carácter monodimensional que podría conllevar propiedades de conducción electrónica y iónica muy interesantes. Existen dos otros polimorfos ortorrómbicos en esta familia que corresponden a: la ferrita  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{Pnma}$ ) y la titanita de calcio  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  ( $\text{Cmcm}$ ) [1,5,6,7].

En la Tabla 1 se presentan los datos cristalográficos (parámetros de red y posiciones atómicas) de la forma natural de la marokita [4].

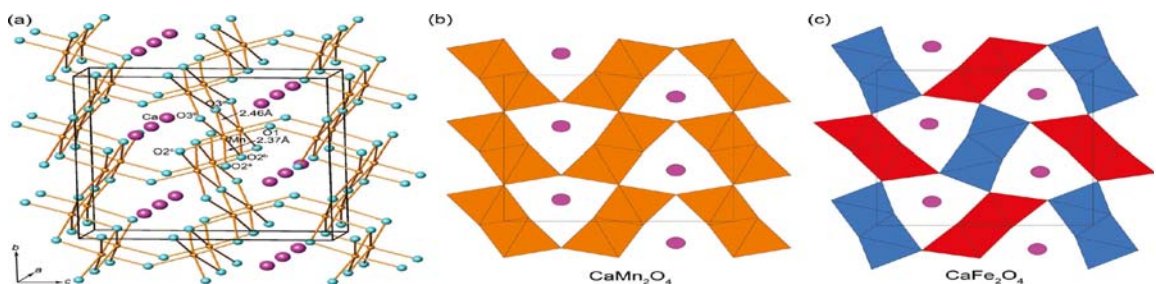
**Tabla 1.** Parámetros y ubicación de los átomos de la celda de marokita natural

Elemento	x (a)	y (b)	z (c)	Valencia
Ca	0.6813(14)	0.3523(5)	0.25	2.309
Mn	0.2077(12)	0.1118(3)	0.0684(4)	2.930
O1	0.5893(10)	0.25	0.0	1.808
O2	0.1916(12)	0.1840(3)	0.25	2.159
O3	0.1991(8)	0.4731(2)	0.1079(2)	2.101

GE: Pbcm (No. 57):  $a = 3.15886(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.9958(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.6776(2) \text{ \AA}$ ,  
 $R_p = 7.72$ ,  $R_{wp} = 12.55$ ,  $\chi^2 = 1.121$  [4].

En la Figura 2 se compara la estructura marokita con el polimorfo  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . En esta última, las dobles cadenas de tipo rutilo están presentes igualmente, pero unidas únicamente por esquinas, al contrario de la marokita, lo que debe tener una cierta influencia sobre las propiedades de conducción.

**Figura 2.** Grafica de las estructuras  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$



a) Estructura  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  mostrando la unión entre octaedros  $\text{MnO}_6$  (b) Estructura  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  en la cual las dobles cadenas de tipo rutilo se unen por las aristas y esquinas, formando túneles donde se ubican  $\text{Ca}^{2+}$  (los octaedros  $\text{MnO}_6$  se representa en color naranja) c) Estructura  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , en donde las dobles cadenas de tipo rutilo se unen únicamente por las esquinas[10].

Se conoce que en los óxidos de estructura Perovskita (formula general  $ABO_3$ ), las propiedades de conducción de un material tipo manganita se maneja a través de una modificación de la valencia mixta ( $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ ) [2]. Una manera clásica de crear esta valencia mixta es dopar el material con un elemento menos cargado. Otra opción es la subestequiometría en calcio, la cual se escogió en este trabajo.

Una investigación reciente presenta un análisis amplio de la familia  $Ca_{1-y}Fe_{2-x}Mn_xO_4$ , donde los autores buscaban la estabilización de la estructura  $CaFe_2O_4$ . Una de las conclusiones del trabajo fue que en el rango de  $0.45 \leq x \leq 2$ , la presencia de subestequiometría en Ca, induce la estabilización de la fase tipo ferrita y no marokita, pero con valores de “y” del orden de 0.25. Es interesante anotar que el material correspondiente presenta un color negro diferente a la marokita, ya que esta presenta un color marrón oscuro, lo que sugiere posibles diferencias en las propiedades físicas (por ejemplo la conductividad) [10].

Por razones estructurales (presencia de túneles que podrían ser caminos preferenciales para los iones  $O^{2-}$ ) y de estabilidad en medio reductor (los óxidos de hierro son menos estables que los óxidos de manganeso en medio anódico), el enfoque es sobre la familia  $Ca_{1-x}Mn_2O_{4-\delta}$ . Se decidió preparar las composiciones  $x=0, 0.1$  y  $0.2$  por dos métodos de síntesis diferentes (síntesis al estado sólido y síntesis sol-gel). El interés de realizar ambos métodos tiene que ver con la influencia del tamaño de granos, el cual es importante al momento de elaborar la celda y de tratar de tener un efecto electro-catalítico importante con el material. El segundo objetivo del trabajo es de caracterizar de manera minuciosa la estructura cristalina de los compuestos que se forman y confirmar si se obtiene en este rango de subestequiometría en calcio, la estructura marokita o ferrita  $CaFe_2O_4$ .

## 2.3 MÉTODOS DE SÍNTESIS

Existen en el ámbito investigativo muchos métodos para la síntesis de materiales, tales como: presiones y temperaturas altas, sol-gel, estado sólido, hidrotermal, zona flotante etc. En donde cada método empleado depende en gran medida de la forma en que deseamos el producto como monocristal, película delgada, pieza densificada o polvo de tamaño de grano más o menos fino (material particulado).

El método de **síntesis al estado sólido**, permite la preparación de sólidos, tanto en forma de polvos como en sólidos densificados, mediante reacciones directas de una mezcla de materiales (reactivos y precursores) sólidos, a presión ambiente y temperaturas altas. Este método realiza las síntesis de diversas estructuras de manera simple de acuerdo a la literatura, ya que se divide en una serie de pasos, como la homogenización de los polvos (precursores), el prensado de los mismos para formar pastillas y finalmente se hace reaccionar la mezcla a altas temperaturas. El método de síntesis al estado sólido tiene una gran ventaja de simplicidad, enfocado en el estudio de óxidos mixtos. Entre las desventajas de este método, está la falta de homogeneidad de los materiales preparados, ya que las reacciones de estado sólido ocurren en la interfase entre los granos de precursores, ocasionando que en el interior de algunos granos de reactivos, queden sin reaccionar. Eso implica que sea un proceso interactivo, necesitando más trituración, homogenización y calcinación a temperaturas más elevadas para contrarrestar la pérdida de reactividad (de la área superficial) del ciclo precedente. Adicionalmente el uso de la técnica ocasiona un gran consumo de energía, además de los largos tiempos para finalizar el proceso de síntesis y la misma trituración puede ocasionar una impurificación de la muestra.

Según la literatura el proceso de síntesis de la marokita ( $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ) se realiza de la siguiente manera: mezclando 1 mol de  $\text{CaCO}_3$  con 2 moles de  $\text{MnO}_2$  en un mortero, triturando hasta disminuir el tamaño de grano durante 10 minutos; esta

mezcla es prensada para formar pastillas y posteriormente llevada a un horno, aumentando la temperatura entre 1100 a 1300°C, cada síntesis de 20 horas para cada temperatura. El trabajo de D. Ling, Neumeier y Argyriou del departamento de física de la Universidad Atlantic en Florida, describe que la mejor síntesis corresponde a una temperatura de 1250°C, la cual permite mostrar un porcentaje de impureza del orden de 1% en peso [4].

El **método de síntesis sol-gel** se clasifica dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales y en muchas ocasiones de óxidos metálicos, produciendo estructuras u ordenamientos únicos con respecto al método precedente. Con el tiempo este proceso ha sido mejorado y reorientado para obtener diversos materiales con tamaño de partícula del orden de nanómetros, los cuales presentan un gran potencial tecnológico. En teoría, este proceso consiste en la formación de redes poliméricas puramente inorgánicas por reacciones en solución a bajas temperaturas entre precursores de tipo alcóxidos metálicos y la conversión en un sólido de alta área superficial mediante un tratamiento térmico a temperatura relativamente baja. En práctica, se ha venido desarrollando métodos llamados pseudo sol-gel (o sencillamente sol-gel) mediante el uso de polimerización de una red orgánica de tipo polimérica, las moléculas orgánicas siendo a la vez complejante de los cationes en solución. Es el caso de los métodos llamados Pechini, citrato polimérico, citrato-nítrato, en el marco de los cuales se identifica nuestro trabajo [15, 17].

La gran ventaja que se puede tener para la síntesis de materiales por medio de este método, es la homogeneidad del precursor obtenido a partir de un medio líquido, lo que permite la síntesis de materiales generalmente en un solo ciclo térmico. Esto permite la obtención de materiales de alta área superficial (granos más finos), con bajas probabilidades de reaccionar con el medio de reacción (crisol), evitando la contaminación de la muestra, como también mayor ahorro de energía, menor contaminación del medio ambiente y la preparación de nuevos

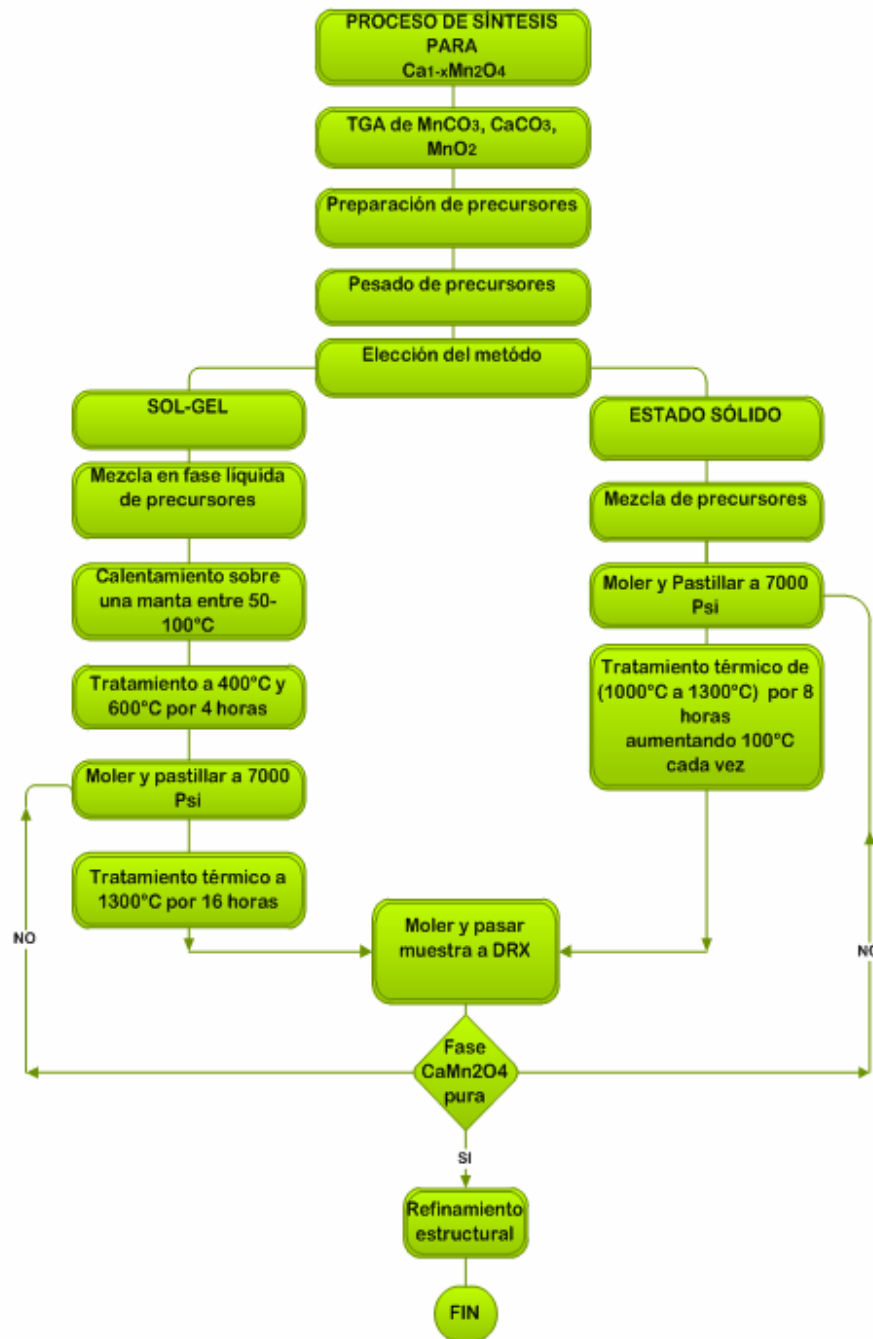
sólidos fuera del rango termodinámico que es lo usual en formación de cristales. No se conoce muchas desventajas de la técnica, sino la necesidad de desarrollar un protocolo químico más sofisticado que en el caso del método al estado sólido y, a veces, la necesidad de precursores más costosos.

### **3. METODOLOGÍA**

#### **3.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Para el desarrollo de este proyecto fue primordial la relación estequiométrica entre los diferentes precursores, para lograr la formación de la estructura marokita. Por ende fue necesaria una preparación adecuada de los precursores, seguido de su pesado exacto, con el fin de ser utilizados por el método sol-gel o por el método al estado sólido. La única técnica de caracterización utilizada para determinar la calidad de la muestra, fue la Difracción de Rayos X de polvos, seguido del análisis de los datos obtenidos. El diagrama de flujo que se aplicó en el trabajo se muestra en la Figura 3.

Figura 1. Metodología Experimental



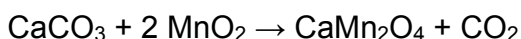
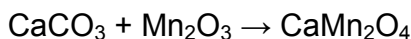
## 3.2 DETALLES EXPERIMENTALES SOBRE LA SÍNTESIS

### 3.2.1 Preparación de los precursores

Los diferentes precursores que se usaron para la síntesis de los materiales  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  fueron  $\text{CaCO}_3$  (ALFA-AESAR, 99.5%) como fuente de calcio y  $\text{MnO}_2$  (ALFA-AESAR, 99.9%) o  $\text{MnCO}_3$  (ALFA-AESAR, 99.9%). A cada uno de ellos se les realizó un análisis termogravimétrico (TGA) para determinar la variación de la masa en función de la temperatura y poder determinar la estequiometría exacta en un equipo con referencia TA Instruments modelo 2050, flujo de aire de 50mL/min y temperaturas entre un rango de 50-900°C con una rampa de 10°C/min. A partir de los resultados del TGA que aparecen en anexos (A2, A4, A7) y su análisis, se puede proceder a realizar la precalcificación de las muestras para pesarlas con mayor exactitud, eso para los precursores  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{MnO}_2$ . En el caso de  $\text{MnCO}_3$ , se realizó una corrección basada en los resultados de la literatura, los cuales muestran que a una temperatura de 700°C-750°C se forma  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  en aire (A3) [14]. Este procedimiento se hace para que la relación estequiométrica sea lo más exacta posible, ya que a pesar de tener los reactivos con alta pureza, es importante saber su comportamiento y eventualmente eliminar cualquier molécula que corresponda a una desviación de la fórmula del reactivo (por ejemplo moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{CO}_2$  adsorbidas).

### 3.2.2 Método del estado sólido

Para formar los materiales deseados se balancea la ecuación química respectiva, como se considera en los ejemplos mostrados a continuación:



En el caso del carbonato de manganeso, la ecuación se balancea como si el precursor fuera  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , ya que la descomposición del  $\text{MnCO}_3$  a 700°C es  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (ver preparación de los precursores). Después de que los precursores fueron pesados en proporciones estequiométricas, son macerados en un mortero de

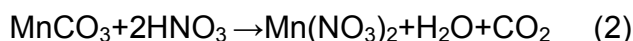
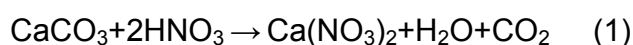
ágata, hasta que el polvo sea homogéneo en color (los precursores de manganeso son color marrón y  $\text{CaCO}_3$  es blanco). Seguidamente se realiza un proceso de pastillado con una masa aproximada de 1g de cada una de las pastillas, usando presión de 7000 psi (prensa hidráulica CARVER- modelo C – serie 32000-702). Finalmente, las pastillas son colocadas sobre láminas de alúmina con una pastilla delgada sacrificial para evitar que si se produce una reacción con la lámina, esta contamine el resto de las muestras. Las pastillas son sometidas a un proceso térmico entre temperaturas de 1000 a 1300°C, subiendo la temperatura cada vez de 100°C. En este trabajo, este proceso se desarrolló en dos tipos de hornos: (horno mufla TERRIGENO, modelo D8, Serie 2081, control automático de temperatura con 8 rampas y horno tubular VARITEMP, Patent-1903036, serie 35212). En cada caso, el perfil térmico correspondió a una rampa de 5°C/min hasta llegar a la temperatura deseada manteniéndola por un tiempo de 16 horas. Se enfrió después usando una rampa 3°C/min hasta llegar a una temperatura máxima de 60°C. El método al estado sólido es un proceso iterativo, donde fue necesario proceder a varios ciclos de molienda y pastillado antes de empezar un nuevo ciclo térmico, con el fin de renovar los contactos entre precursores que no hayan reaccionado. En este trabajo la temperatura máxima usada fue de 1300°C, lo cual está en acuerdo con el valor mencionado en la literatura para la formación de la estructura marokita  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  [4].

### 3.2.3 Método sol-gel

En el método Pechini [15-16], los precursores se preparan de la misma forma que en el caso precedente, solo que se disuelven en una solución acuosa de ácido nítrico y ácido cítrico (agente complejante), adicionando al final del proceso el agente polimerizante llamado etilenglicol (di-alcohol que polimeriza con el ácido cítrico (trifuncional)), cuando todos los precursores ya formaban una solución homogénea transparente anaranjada.

Con más detalle, el procedimiento para realizar esta síntesis comienza por pesar las cantidades adecuadas de cada uno de los precursores ( $\text{CaCO}_3$  y  $\text{MnCO}_3$ , siendo el óxido de manganeso  $\text{MnO}_2$  más difícil de disolver).

Para determinar la cantidad de ácido nítrico se considera la cantidad total de cationes que se quiere producir de los materiales  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$  y se calcula la relación estequiométrica de  $\text{HNO}_3$  para cada una de las reacciones siguientes:



Para determinar la cantidad de ácido cítrico (AC), se usó una relación de 1/3 entre la cantidad de moles de cationes (cantidad total de moles de  $\text{CaCO}_3$  y de  $\text{MnCO}_3$ ) y la cantidad de ácido cítrico. La cantidad de etilenglicol ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ , denominado EG) se calculó utilizando una relación  $(\text{EG}/\text{AC})=3/2$  [17].

Dentro de una cámara extractora, se prepara un vaso de precipitado de 250 ml sobre una placa agitadora de calentamiento. Se vierte una cantidad de 50 ml de agua destilada y a temperatura de  $50^\circ\text{C}$  con revoluciones entre 50 y 100 rpm. Seguidamente, al cabo de 2 minutos se adiciona el ácido nítrico al vaso de precipitado hasta ser homogeneizado. Después de 10 minutos se vierte el ácido cítrico hasta ser disuelto manteniendo la temperatura de  $50^\circ\text{C}$  y ya teniendo esta solución homogeneizada se procede a agregar los precursores correspondientes para iniciar la disolución de cada uno de estos. La temperatura se aumenta cada  $10^\circ\text{C}$  aproximadamente hasta llegar a  $100^\circ\text{C}$ , a medida que se disuelvan los precursores para finalmente adicionar el etilenglicol ya estando totalmente homogeneizada la solución.

Durante el proceso, el gel se seca por evaporación del solvente a presión atmosférica, para formar finalmente una red polimérica que será sometida en un

tratamiento térmico en el mismo vaso de precipitado a una temperatura de 400°C por 4 horas (combustión de la red polimérica con autocombustión debido a la presencia de los grupos nitratos). Después de transferirlo a un crisol de alúmina se calcina otra vez el material a 600°C por 4 horas (eliminación de los últimos residuos orgánicos)<sup>1</sup>. Después de previa molienda y prensado en forma de pastilla, se calcina la muestra directamente a una temperatura de 1300°C por 16 horas.

### 3.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas de caracterización más potentes y más 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 Å) de magnitud muy parecida al espaciamiento interplanar de los sólidos cristalinos (típicamente del orden de unos pocos Å). 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 [23]. Una ventaja importante es que no se requiere de ningún proceso específico de preparación de muestras para ser analizadas. La metodología utilizada en este trabajo para las diferentes muestras es la siguiente: cada muestra se muele en un mortero de ágata y el espécimen seleccionado de la muestra es montado en un porta muestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal con las siguientes características: Difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE funcionando en geometría Bragg Brentano, Voltaje 40(kV), Corriente 30(mA), Radiación  $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ , Filtro de Níquel, Detector Lineal LynxEye Rendija de Divergencia 0.6mm, Rendijas Soller Primario 2.5°, Muestreo 0.01526° 2 $\theta$ , Tiempo de paso= 0.4s, Rango de Medición 10°-140° en 2 $\theta$ .

---

<sup>1</sup> Los dos pasos a 400°C y 600°C podrían hacerse en uno solo, pero por una mayor reactividad entre los granos de los precursores, se usaron dos tratamientos por separados.

Cada análisis por DRX fue seguida de la identificación de las fases cristalinas en utilizando el software Search-Match, que nos permitió identificar los compuestos cristalinos que se encontraban en las muestras, comparando los resultados de estas con las de la base de datos (ICSD No: 280514) [27]. En el caso de las muestras consideradas como puras, refinamiento de los parámetros estructurales del material usando los datos de DRX, se hizo con el método de Rietveld. Es un método en el cual se trata de buscar un modelo matemático al difractograma global (el cual modelo contiene informaciones estructurales sobre el material de interés), usando varios parámetros, los cuales se refinan de manera a ajustar por un método de mínimos cuadrados los perfiles de difracción experimental y modelado [18]. En nuestro caso, el fondo continuo del diagrama (background), se modelo a partir de 20 a 30 puntos seleccionados manualmente y con interpolación entre ellos. El refinamiento estructural se realiza utilizando el método de Whole Pattern 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 (versión 2.05).

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Como se muestra en la Tabla 2, las 3 composiciones  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.1$  y  $0.2$ ) se prepararon básicamente usando tres tipos de rutas diferentes: la síntesis al estado sólido usando como precursor de manganeso  $\text{MnCO}_3$  (referencias LM-4, LM-D1 y LM-DD1), la síntesis sol-gel usando como precursor de manganeso  $\text{MnCO}_3$  (LM-SG1-2, LM-SGD1-2, LM-SGDD1-2), la síntesis al estado sólido usando como precursor de manganeso  $\text{MnO}_2$  (referencias LM-OX1-2, LM-OXD1 y LM-OXDD1). En las muestras de referencias LM-SGD1, LM-SGDD1 y LM-OX1, se presentó un pico posicionado aproximadamente entre  $29^\circ$  y  $30^\circ$  (en  $2\theta$ ) que no pertenece a la fase deseada, por lo cual se decidió calcinar de nuevo esas muestras a  $1300^\circ\text{C}$  por 16 horas hasta que desapareciera la fase  $\text{CaMnO}_3$ , por ende los índices finales que identifican las muestras, hacen referencia al número de veces que se calcinaron. Para las muestras LM-4 y LM-SG2, a pesar de realizarle varias veces (respectivamente cuatro y dos) la calcinación a  $1300^\circ\text{C}$ , siempre se presentó una fase que no correspondía por completo a  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  o  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .

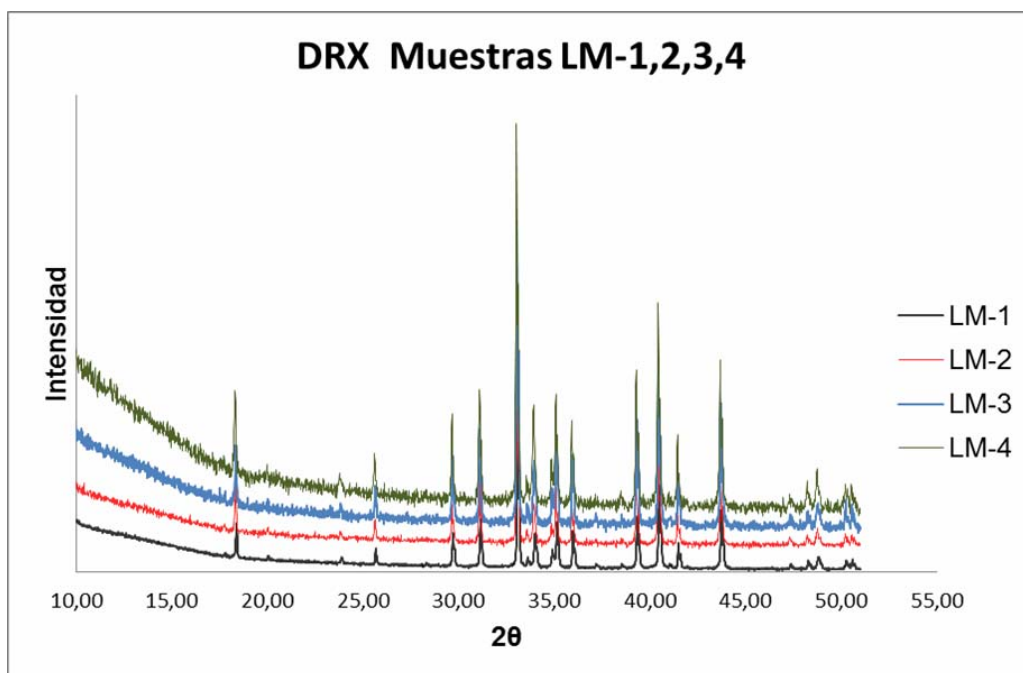
**Tabla 2. Resumen de las condiciones de síntesis de las muestras preparadas y de los resultados de DRX respectivos.**

Referencia de la Muestra	Estequiometría inicial de la muestra	Precursor usado	Método de síntesis Utilizado	Resultados DRX		Temperaturas (°C) tiempo Tto. Térmico		ANEXO
				CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaMnO <sub>3</sub>	1000 a 1200 c/d una	1300	
LM-4	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnCO <sub>3</sub>	ES	X	X	16 h	64 h	B1
LM-D1	Ca <sub>0,9</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnCO <sub>3</sub>	ES	X		16 h	16 h	B2
LM-DD1	Ca <sub>0,8</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnCO <sub>3</sub>	ES	X		16 h	16 h	B3
LM-SG1	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnCO <sub>3</sub>	SG	X	X	0 h	16 h	B4
LM-SG2	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnCO <sub>3</sub>	SG	X	X	0 h	32 h	B5
LM-SGD1	Ca <sub>0,9</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnCO <sub>3</sub>	SG	X		0 h	16 h	B6
LM-SGD2	Ca <sub>0,9</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnCO <sub>3</sub>	SG	X		0 h	32 h	B7
LM-SGDD1	Ca <sub>0,8</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnCO <sub>3</sub>	SG	X		0 h	16 h	B8
LM-SGDD2	Ca <sub>0,8</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnCO <sub>3</sub>	SG	X		0 h	32 h	B9
LM-OX1	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnO <sub>2</sub>	ES	X		16 h	16 h	B14
LM-OX2	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnO <sub>2</sub>	ES	X		16 h	32 h	B15
LM-OXD1	Ca <sub>0,9</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnO <sub>2</sub>	ES	X		16 h	16 h	B16
LM-OXDD1	Ca <sub>0,8</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnO <sub>2</sub>	ES	X		16 h	16 h	B17

Método de síntesis al estado sólido(ES), método de síntesis sol-gel (SG), ■ fase pura de CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

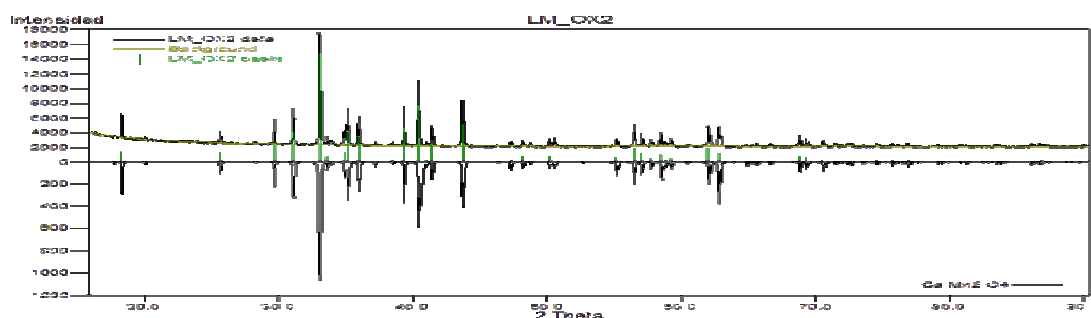
Los resultados se presentan en la figura 4, donde se exhiben los patrones de DRX de las muestras LM-1 a LM-4 mostrando un cambio mínimo, concluyendo que la fase de impureza  $\text{CaMnO}_3$  persistía aun calcinando por 4 veces durante 16 horas a  $1300^\circ\text{C}$ .

**Figura 4.** Patrones de DRX de las muestras LM-1 a LM-4 mostrando poco cambio después de cada calcinación.



Las diferentes muestras se analizaron utilizando la técnica de DRX. Todos los diagramas se podrán encontrar en los anexos (B) de este libro, pero a título de ejemplo, la figura 5 muestra los resultados obtenidos durante el análisis por el software Search Match de la muestra LM-OX2, la cual corresponde a la síntesis al estado sólido usando como precursor  $\text{MnO}_2$ . Como podemos observar en la figura, existe un patrón de la base de datos que corresponde a la estructura  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  (ICSD No: 280514; Giesber, H.G., Pennington, W.T., Kolis, J.W. Acta Crystallogr, C, 57 (2001) 329), el cual explica todos los picos del difractograma.

**Figura 5.** Patrón de DRX de la muestra LM\_OX2



Como vemos, el patrón de DRX de la muestra LM-OX2 se ajusta perfectamente a la estructura de la Marokita  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ . De manera idéntica, las otras muestras fueron evaluadas también con la base de datos y los resultados se encuentran resumidos en la Tabla 2.

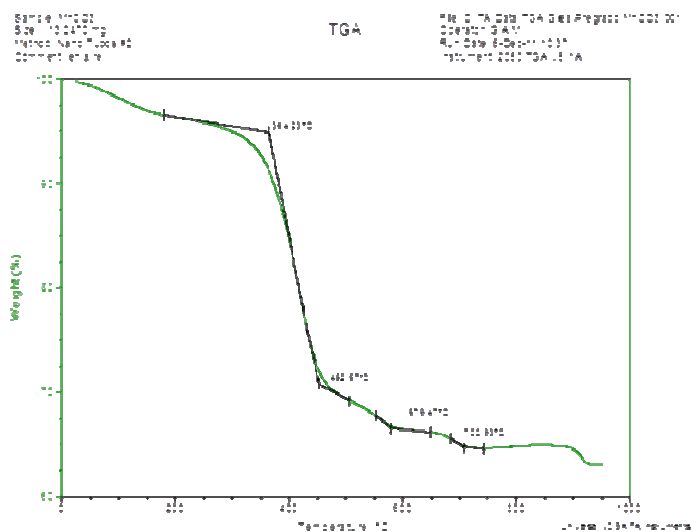
#### Identificación de un problema con el precursor $\text{MnCO}_3$

Observar la Tabla 2, comparando las muestras correspondiendo a la estequiometría  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  preparadas por las dos técnicas y usando tanto  $\text{MnCO}_3$  o  $\text{MnO}_2$  como precursor de manganeso, se nota la existencia aparente de un problema con el precursor  $\text{MnCO}_3$ . En realidad, de todas las muestras que se realizaron con este precursor, las correspondientes a la estequiometría  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  (LM-4, LM-SG1 y LM-SG2), presentaron siempre una impureza de  $\text{CaMnO}_3$ .

Este problema de estequiometría parece relativo a una falta de manganeso en la muestra, es decir un error al pesar el reactivo  $\text{MnCO}_3$ , por lo tanto muy puro. Efectivamente, al cambiar el precursor por  $\text{MnO}_2$  y realizando la síntesis al estado sólido no se presentó la impureza  $\text{CaMnO}_3$  en ninguno de los productos, lo que permite concluir que no hay ni un problema de método de síntesis (sol-gel o al estado sólido, los cuales dieron exactamente el mismo resultado usando  $\text{MnCO}_3$ ) ni tampoco de condiciones de calcinación (el mismo tratamiento térmico se usó en la síntesis al estado sólido a partir de  $\text{MnCO}_3$  o  $\text{MnO}_2$ ), si no únicamente un problema de precursor y de su pesado incorrecto. De manera a entender lo sucedido, se hizo un análisis por ATG del precursor  $\text{MnCO}_3$  y se ordenó un análisis elemental y por DRX al proveedor (ALFA-AESAR) (Anexo A8). Aunque los resultados de DRX y de análisis elemental no mostraron ninguna anomalía, el

resultado de ATG presenta un comportamiento distinto al del carbonato de manganeso (Figura 6), diferente al mostrado en la literatura (ver anexo A3) [12-14].

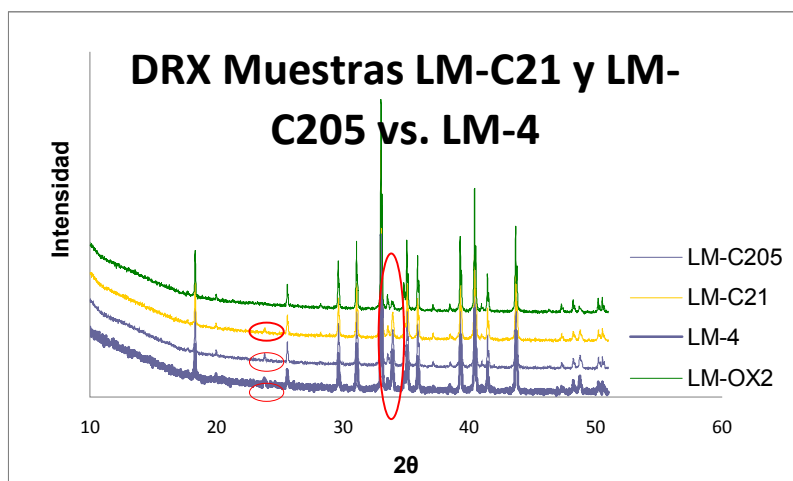
**Figura 6.** Curva de TGA del precursor  $\text{MnCO}_3$  (99,9% ALFA AESAR)



Aun no se ha podido determinar el origen de la diferencia, desviando el objetivo real de este trabajo. Dos posibles opciones se presentan acerca del error: una posible contaminación de la muestra por un elemento que se integraría en la red de la marokita. De hecho, la preparación de las fases  $\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_2\text{O}_4$  y  $\text{Ca}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$  por cualquiera de los dos métodos de síntesis utilizando  $\text{MnCO}_3$  como precursor, permitió formar una fase completamente pura de estructura identificada como marokita (Anexos B2, B3, B7, B9). La otra posibilidad, la cual considera que el proveedor nos ofreció garantía sobre la pureza del reactivo, podría corresponder a un comportamiento térmico diferente de lo observado en la literatura por diferencia en la estructura del carbonato de manganeso utilizado. Privilegiando esta hipótesis, se trató de buscar por ensayo y error la real corrección que hay que aplicar para pesar de manera inequívoca el carbonato de manganeso. Para tal propósito se hicieron 2 pruebas adicionales caracterizadas en la preparación de los materiales de estequiometría  $\text{CaMn}_{2,1}\text{O}_4$  y  $\text{CaMn}_{2,05}\text{O}_4$ , utilizando  $\text{MnCO}_3$  como

precursor en una síntesis por el método al estado sólido. Como lo muestra la Figura 7, en la cual se comparan los patrones de las dos muestras con aquellos diagramas de los materiales LM-4 (presentando la fase impura  $\text{CaMnO}_3$ ) y LM-OX2 (completamente pura), se puede observar la progresiva desaparición de la fase impura, a medida que va aumentando la razón Ca/Mn.

**Figura 7.** DRX Muestras LM-C21 y LM-C205 vs. LM-4



#### Comparación síntesis al estado sólido vs. síntesis sol-gel

Aunque no fue posible comparar perfectamente los dos métodos de síntesis, por la razón que se comentó antes respecto al precursor de manganeso, es decir no se pudo hacer síntesis a más bajas temperaturas con el método sol-gel para comprobar el interés de usar esta técnica más potente que el método al estado sólido. Podemos observar en la Tabla 2 que ambos métodos de síntesis son efectivos para formar la fase marokita  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  tanto el método el estado sólido como el método de síntesis sol-gel, concluyendo que ambos métodos llevan al mismo resultado. La diferencia entre ellos radicaría en que dos calcinaciones a  $1300^\circ\text{C}$  fue suficiente en el caso del método sol-gel y de 2 calcinaciones a  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  y  $1300^\circ\text{C}$  durante 16 h cada una, en el caso del método al estado sólido. Eso consiste ya en una ganancia del punto de vista del material. El próximo paso, una vez encontrado la manera de pesar sin error el carbonato de

manganeso, sería disminuir la temperatura de síntesis en el caso del método sol-gel para tratar de disminuir al máximo el tamaño del grano, conservando la pureza cristalina del material.

### Análisis de los datos de difracción de las fases puras

Uno de los objetivos de este trabajo era estudiar cuál de las dos estructuras  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  o  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  se formaba en la familia  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0.1, 0.2$ ). De lo que se reporta en el estudio de la familia  $\text{Ca}_{1-\delta}\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  ( $0.44 \leq x \leq 2$ ) en la cual la subestequiometría en calcio era más importante ( $\delta \sim 0.25$  en el caso de  $x=2$ ), podemos comprobar que no se forma la estructura  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  en nuestros casos, pero si una fase de tipo marokita.

Todos los datos de DRX de las fases puras fueron estudiados por el método de Rietveld (mas precisamente en modo Whole Pattern Matching tipo Le Bail en lo cual solo se considera el perfil de los picos y su posición, sin tener consideración del contenido de la celda, es decir de las posiciones atómicas), de manera a extraer los parámetros de red de los materiales obtenidos de la forma más precisa posible.

En la Tabla 3 se encuentran consignados los parámetros de red y los factores de ajuste de todas las muestras estudiadas.

**Tabla 3.** Parámetros de la celda y factores de convergencia de las muestras que únicamente presentaron la fase  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ .

PÁRAMETROS DE LA CELDA Y FACTORES DE CONVERGENCIA	REFERENCIA DE LA MUESTRA							DATOS DE LA LITERATURA PARA $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ [4]
	LM-D1	LM-DD1	LM-SGD2	LM-SGDD2	LM-OX2	LM-OXD1	LM-OXDD1	
a (Å)	3,15428(16)	3,15082(14)	3,15410(14)	3,15308(10)	3,15762(4)	3,15100(12)	3,14602(8)	3,15886(8)
b (Å)	9,98712(50)	9,98249(46)	9,98844(45)	9,98708(34)	9,99273(14)	9,98329(35)	9,97584(28)	9,9958(2)

Continuación tabla 3

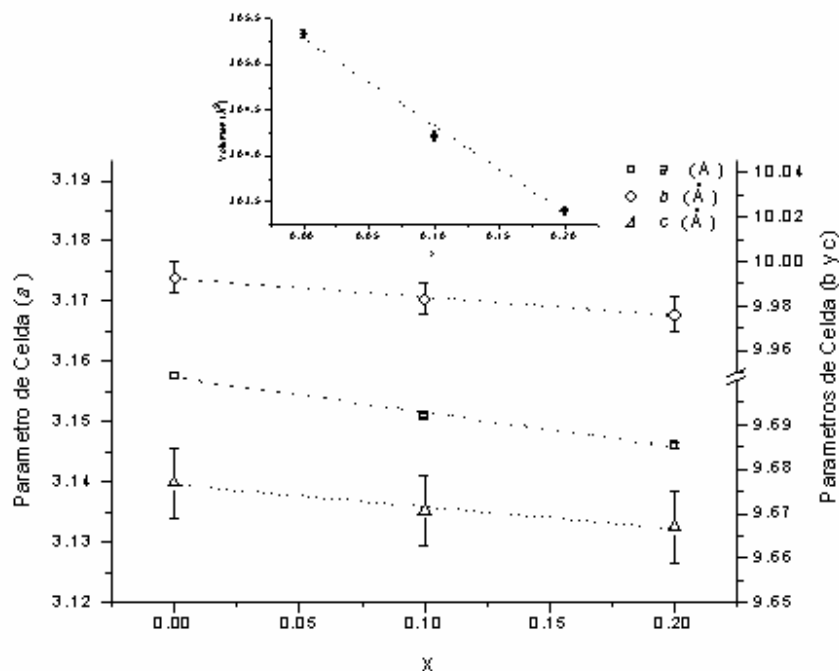
<b>c (Å)</b>	9,6729 1 (50)	9,66994 (46)	9,67526 (44)	9,67508 (28)	9,676 92 (9)	9,67073 (35)	9,666 94 (26)	9,6776(2)
<b>V (Å)<sup>3</sup></b>	304,71 8 (13)	304,149 (24)	304,814 (24)	304,669 (16)	305,3 38 (6)	304,216 (18)	303,4 10 (14)	305,573(64)
<b>Rp</b>	3,15	2,85	2,4	2,35	1,75	2,09	1,82	7,72
<b>Rwp</b>	4,11	3,66	3,22	3,16	2,23	2,97	2,38	12,55
<b>Rexp</b>	3,37	3,2	2,61	2,58	2	1,99	1,98	-----
<b>χ<sup>2</sup></b>	1,49	1,31	1,51	1,50	1,24	2,24	1,5	1,121

Datos usados inicialmente para determinar los parámetros de celda: G.E Pbcm.

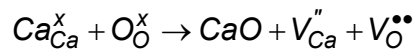
Ortorrónica.  $a = 3.15886(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.9958(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.6776(2) \text{ \AA}$ .

En la Figura 8 se encuentra la evolución de los parámetros de celda de las muestras sintetizadas por el método de síntesis al estado sólido, usando como precursor  $\text{MnO}_2$  (LM\_OX2, LM\_OXD1y LM\_OXDD1, de estequiometrías iniciales  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_2\text{O}_4$  y  $\text{Ca}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

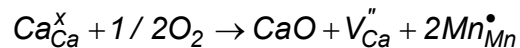
**Figura 8.** Evolución de los parámetros de celda ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $V$ ) vs  $x$  en la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ )



Como vemos en la Figura 8, cuando x aumenta, se puede observar la evolución lineal de los parámetros de red y del volumen, lo que corresponde a una evolución similar a la ley de Vegard, característica de las soluciones sólidas. A medida que x aumenta, todos los parámetros disminuyen, lo que puede corresponder a la desaparición del calcio de la estructura compensada por la formación de vacancias de oxígeno según la ecuación de Kröger y Vink siguiente:



o por el cambio de número de oxidación del manganeso (de +III a +IV), lo cual corresponde a una disminución del radio promedio del manganeso ( $rMn^{4+} = 0.53$  pm contra  $rMn^{3+} = 0.645$  pm) [24]:



De las dos hipótesis, la segunda tiene mayor probabilidad, sobre todo en una atmósfera oxidante como el aire. De hecho, es lo que se produce en las manganitas de estructura perovskita de tipo  $LaMnO_3$  dopados con alcalinotérreos (Ca, Sr, Ba). En esos materiales, es lo que permite un aumento de la conductividad electrónica del material. Para confirmarlo, se necesita análisis adicionales tal como titulación química permitiendo determinar el número de oxidación del manganeso o un análisis por difracción de neutrones permitiendo detectar la presencia o no de vacancias de oxígeno, la cual sería en realidad interesante para que el material desarrolle conductividad iónica.

## 5. CONCLUSIONES

1. Se obtuvieron materiales de la familia  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  ( $x=0, 0.1$  y  $0.2$ ) por medio de la reacción en estado sólido, usando como precursores  $\text{MnO}_2$  y  $\text{CaCO}_3$ . No se observaron impurezas ni fases adicionales de acuerdo a la caracterización realizada por DRX. En el caso de  $x=0$ , los parámetros de red de las muestras están de acuerdo a los parámetros de las manganitas, reportadas en la literatura.
2. Los miembros de la familia  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  cuando  $x=0.1$  y  $0.2$ , fueron preparados por medio del método de síntesis al estado sólido y del método sol-gel, usando como precursores  $\text{MnCO}_3$  y  $\text{CaCO}_3$ . Al contrario, cuando  $x=0$  presenta una fase impura de  $\text{CaMnO}_3$ , por un problema de estequiometría relativo a falta de manganeso en la muestra.
3. Se analizó la familia de tipo  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  y se comprobó por medio de DRX, utilizando el método de Rietveld, que la fase es siempre de tipo marokita. El ajuste de los parámetros de red, permite concluir que a medida que  $x$  aumenta, dentro de un rango de  $0 \leq x \leq 0.2$ , existe una disminución de estos parámetros, el cual puede provenir de la oxidación del manganeso de  $\text{Mn}^{+3}$  a  $\text{Mn}^{+4}$ .
4. Se realizó la comparación entre el método de síntesis al estado sólido y el método de síntesis sol-gel para obtener estructuras de la familia  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$ , presentándose mayor homogeneidad en el método del estado sol-gel en los precursores, con menos probabilidad de contaminación de las muestras ya que se necesita de menos ciclos térmicos.

## 6. RECOMENDACIONES

1. Estudiar la estabilidad en medio reductor (anódico) de la familia  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  en un rango de temperaturas de 600-900°C, con el fin de evaluar su posible uso en celdas de combustible SOFC, así como estudiar la compatibilidad química de esos materiales con el electrólito óxido de zirconio dopado con itrio.
2. Realizar el estudio de la familia  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  ( $x > 0.2$ ) con el fin de determinar el límite de existencia de la fase marokita.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- [1] WHITE, D. SOUZA, J. CHIORESCU, C. NEUMEIER, C. COHN, J. Magnetic, transport, and thermodynamic properties of  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  single crystals. *Physical Review b* 79, 104427 (2009) 1-9.
- [2] ISHIHARA, T. *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*. Springer. ISBN 978-0-387-77707-8 (2009) 167-185.
- [3] SINGHAL, S. KENDALL, K. *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells*. Elsevier. ISBN 1856173879 (2003) 29-39.
- [4] LING, C. NEUMEIER, J. ARGYRIOU, D. Observation of Antiferromagnetism in Marokite  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ . *Journal of Solid State Chemistry* 160, 167-173 (2001) 167-173.
- [5] WHITE, B. DOSSANTOS, C. SOUZA, J. MACCLELLAN, K. NEUMEIER, J. Crystal growth and Characterization of Marokite  $\text{CaMn}_2\text{O}_{4+\delta}$ . *Journal of Solid State Chemistry* 310 (2008) 3325-3330.
- [6] ZOUARI, S. RANNO, L. CHEIKH-ROUHO, A. ISNARD, O. PERNET, M. WOLFERS, P. STROBEL, P. New model for the magnetic structure of the marokite-type oxide  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ . *Journal of Alloys Compounds* 353 (2003) 5-11.
- [7] SPOOREN, J. WALTON, R. Hydrothermal synthesis of the perovskite manganites  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  and  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  and alkali-earth manganese oxides  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ,  $4\text{H-SrMnO}_3$ , and  $2\text{H-BaMnO}_3$ . *Science Direct, Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 1683–1691.
- [8] AKIMOTOA, J. AWAKAA, J. KIJIMAA, N. TAKAHASHIA, Y. MARUTAB, Y. KAZ TOKIWAB, K. WATANABE, T. High-pressure synthesis and crystal structure analysis of  $\text{NaMn}_2\text{O}_4$  with the calcium ferrite-type structure. *Science Direct, Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 169–174.
- [9] IKEDO, Y. SUGIYAMA, J. OFER3, MANSSON, O. SAKURAI, H. TAKAYAMA-MUROMACHI, E. ANSALDO, BREWER, J. CHOW, K. Comparative  $\mu^+$  SR study

of the zigzag chain compounds  $\text{NaMn}_2\text{O}_4$  &  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *Journal of Physics: Conference Series* 225 (2010) 012017.

[10] YANG, T. CROFT, M. IGNATOV, A. NOWIK, I. CONG, C. GREENBLATT, M. Stabilization of  $\text{Ca}_{1-6}\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  (0.44exe2) with  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ -Type Structure and  $\text{Ca}^{2+}$  Defects in One-Dimensional (1D) Channels. *American Chemical Society*. (2010), 22, 5876–5886.

[11] IDA, S. YAMADA, K. MATSUNAGA, T. HAGIWARA, H. MATSUMOTO, Y. ISHIHARA, T. Preparation of p-Type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  Photocathodes for Producing Hydrogen from Water. *American Chemical Society*. (2010), 132, 17343–17345.

[12] SHAHEEN, W. SELIM, M. Thermal decompositions of pure and mixed manganese carbonate and ammonium molybdate tetrahydrate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 59 (2000) 963.

[13] BIERNACKI, L. POKRZYWNICKI, S. Descomposition of Manganese Carbonate, *Chemistry of Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol 55 (1999). 230.

[14] YANG, L. ZHU A,Y. TONG, H. WANG, W. Submicrocubes and highly oriented assemblies of  $\text{MnCO}_3$  synthesized by ultrasound agitation method and their thermal transformation to nanoporous  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . *Science Direct., Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 259–265.

[15] PECHINI, M.P. US Patent No. 3,330,697 (11 July1967).

[16] OCHOA, Y. ORTEGÓN, Y. VARGAS, M. RODRÍGUEZ, J. Síntesis de  $\text{TiO}_2$ , fase anatasa, por el Método Pechini. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 2009; S1 (3): 931-937.

[17] POPA, M. KAKIHANA, M. Syntesis of Lanthanum cobaltite ( $\text{LaCoO}_3$ ) by the polyerizable complex route. *Solid State Ionis* 151 (2002) 251-257.

[18] PETRICK, S. CASTILLO, R. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. *Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería* (2004) 1-5.

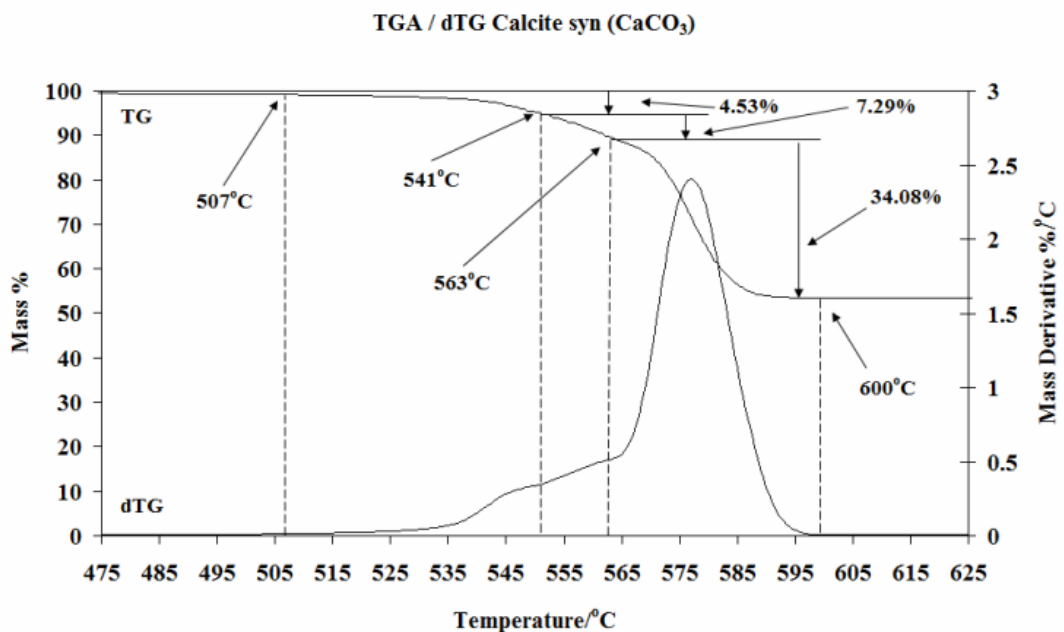
[19] GOODENOUGH, J. HUANG, Y. Alternative anode materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 173 (2007) 1 -10.

- [20] SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21 st century. *Catalysis Today* 77 (2002) 27-28.
- [21] SHIZUYA, M. ISOBE, M. Structure and properties of the  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ -type cobalt oxide  $\text{CaCo}_2\text{O}_4$  *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 2550–2557.
- [22] RÁMON, L. Introducción al Método de Rietveld. Centro de Investigación en Energía – Universidad Nacional Autónoma de México. 6-15.
- [23] Mazuelas, A. (1992). 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, 14.
- [24] R.D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Cryst. A*, vol. 32, pp. 751-767, 1976.
- [25] Frost, R. Martens, W. Hales, M. Thermogravimetric analysis of selected group II carbonate minerals – implication for the geosequestration of greenhouse gases. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 95(3). (2009) 999-1005.
- [26] Disponible en Internet: < [http://www.springerimages.com/Images/Chemistry/1-10.1007\\_s11581-007-0138-3-4](http://www.springerimages.com/Images/Chemistry/1-10.1007_s11581-007-0138-3-4)> citado [15 de Septiembre de 2011].
- [27] Giesber, H.G., Pennington, W.T, Kolis, J.W. *Acta Crystallogr, C*, 57 (2001) 329.

## 8. ANEXOS

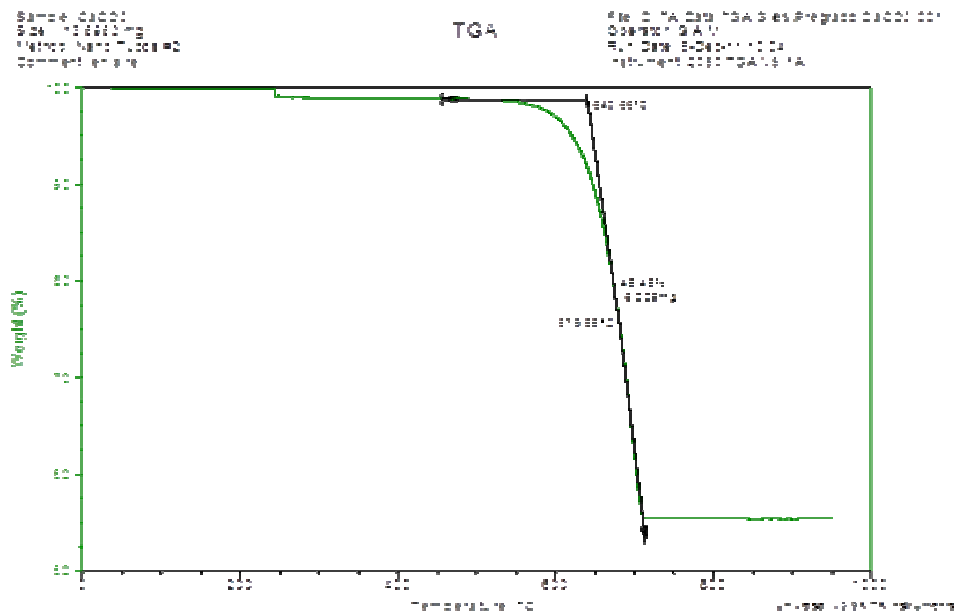
### Anexo A. Preparación de los precursores TGA Y DRX

#### Anexo A 1. Descomposición Térmica del $\text{CaCO}_3$ (TGA) literatura [25]



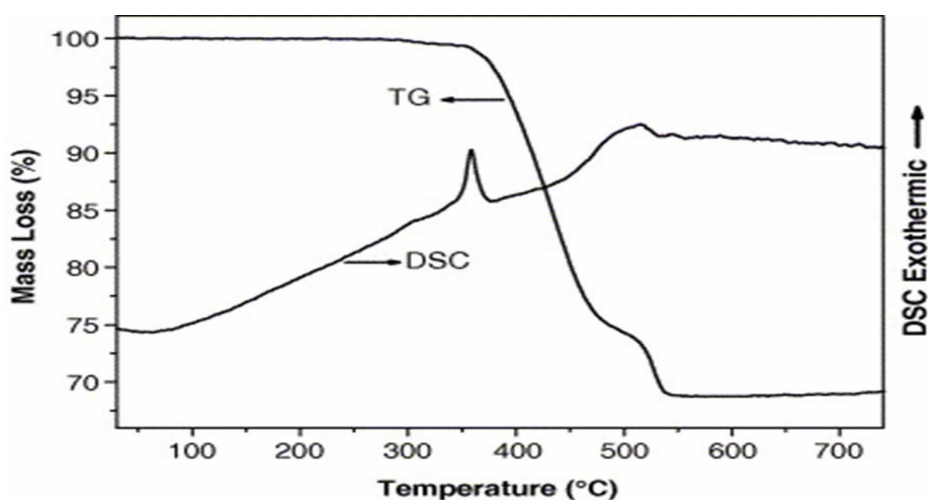
En el anexo A1 podemos observar que la pérdida total de la humedad de  $\text{CaCO}_3$  se da entre temperaturas de  $400^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$  sin que haya descomposición del  $\text{CaCO}_3$  esto según la literatura ahora experimentalmente medimos el carbonato  $\text{CaCO}_3$  usado este resultado aparece en el anexo A2 donde podemos observar que entre una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  a  $550^\circ\text{C}$  aproximadamente se pierde la humedad sin que haya descomposición del carbonato de calcio así que se decidió usar una temperatura de  $500^\circ\text{C}$  para calcinar el  $\text{CaCO}_3$ .

## Anexo A2. Descomposición Térmica del $\text{CaCO}_3$ (TGA) experimental.



Estos TGA fueron medidos con el equipo con referencia TA Instruments modelo 2050, flujo de aire de 50mL/min y temperaturas entre un rango de 50-900°C con una rampa de 10°C/min.

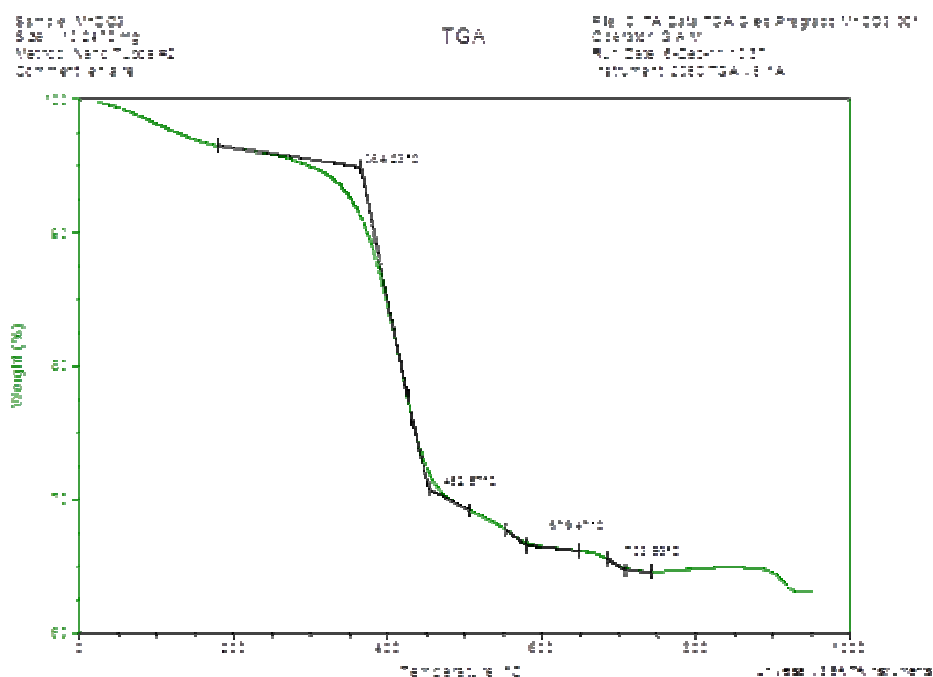
## Anexo A3. Descomposición Térmica del $\text{MnCO}_3$ (TGA) literatura [14].



Como vemos en el anexo A3, la descomposición térmica del  $\text{MnCO}_3$  nos indica que a partir de 550°C aproximadamente el compuesto deja de ser  $\text{MnCO}_3$  para ser

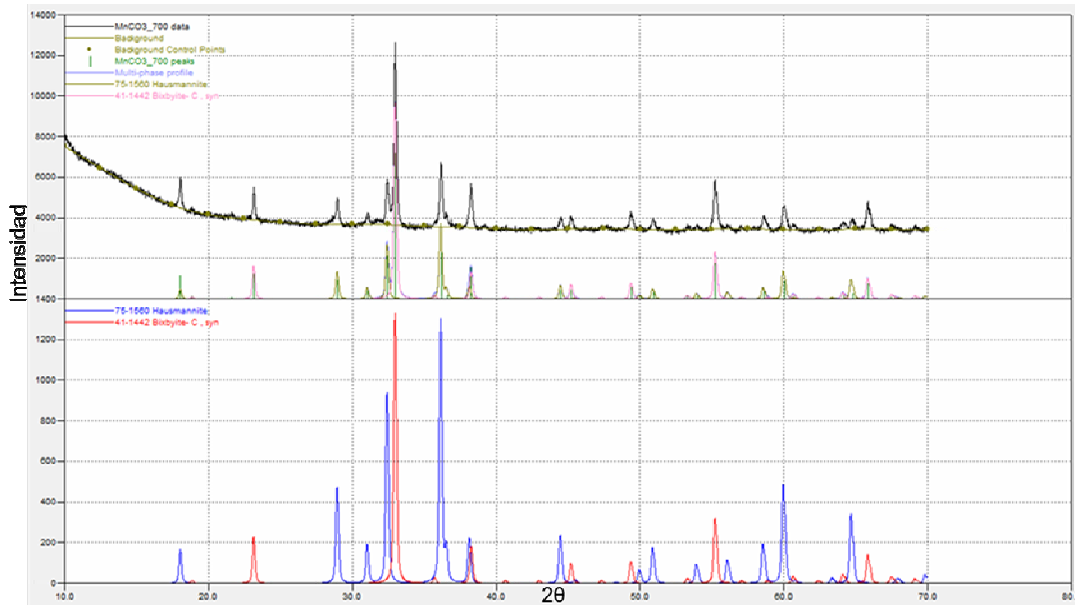
Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a la pérdida de CO<sub>2</sub> durante la calcinación. Por ello decidimos usar la estequiometría del Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que es el que realmente reacciona con el carbonato de calcio para formar la Marokita.

#### Anexo A4. Descomposición Térmica del MnCO<sub>3</sub> (TGA) experimental.



Observar detenidamente el análisis de TGA del precursor MnCO<sub>3</sub>, que con respecto a los encontrados en la literatura [12,13,14], se presenta de forma inusual a cualquiera consultado. Vemos como aquí de forma inusual se ven 3 cambios importantes, el primero una pérdida de humedad hasta 300°C aproximadamente luego una descomposición térmica a MnO<sub>2</sub> de 350°C-452,57°C aproximadamente. Cruzando resultados de ATG y DRX, las dos descomposiciones térmicas que siguen, serian formando el compuesto Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> hasta 600°C aproximadamente y finalmente a Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por encima de 700°C. Desafortunadamente, no parece tan evidente porque como lo muestra el anexo A5, el cual corresponde al diagrama de DRX del material tratado a 700°C en un horno mufla.

Anexo A5. DRX del precursor  $\text{MnCO}_3$  calcinado a  $700^\circ\text{C}$ .



Aunque, según el ATG, deberíamos formar solamente  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Bixbite) (y asumiendo eso, son hechos los cálculos), vemos la presencia de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Anexo A6. Descomposición Térmica del  $\text{MnO}_2$  (TGA) literatura [26].

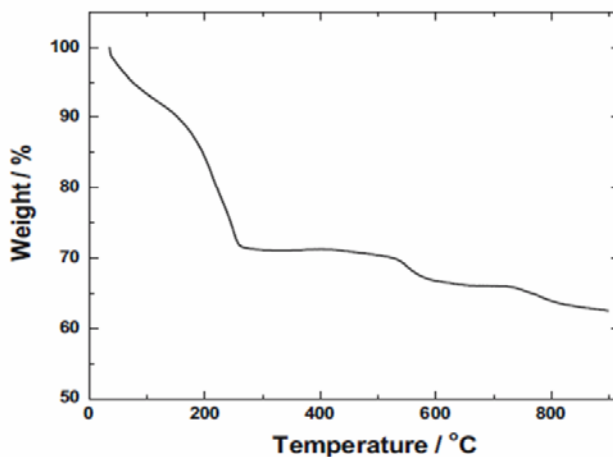
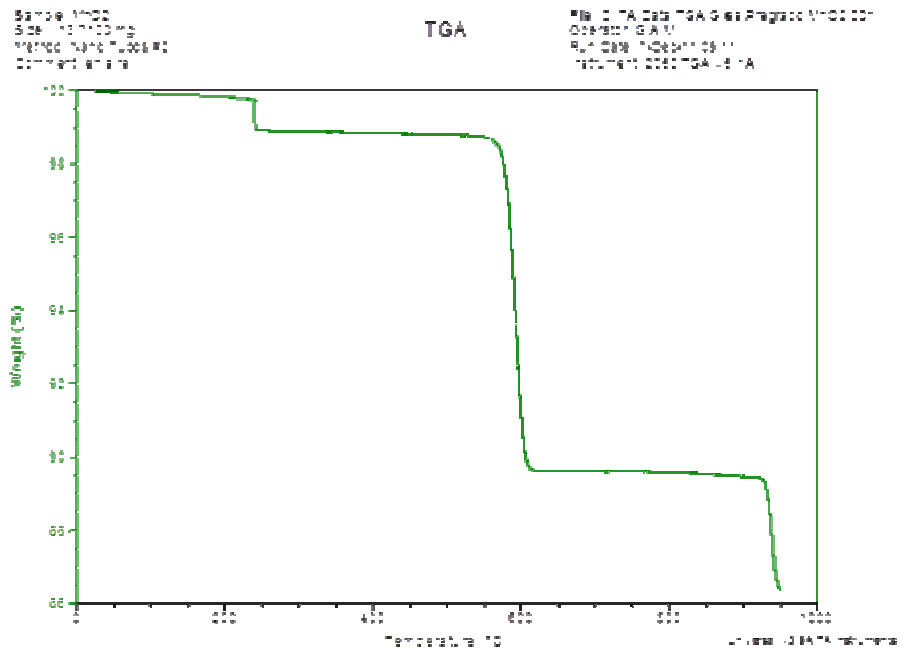


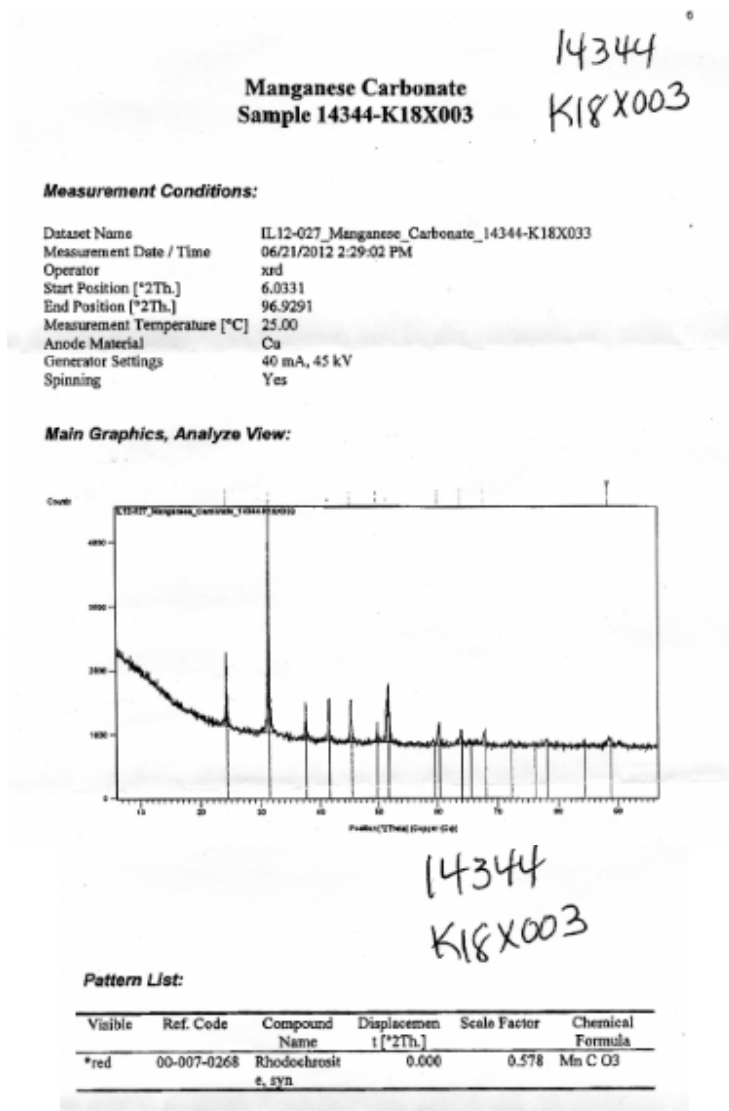
Fig. 4 TGA of nanopetal  $\alpha\text{-MnO}_2$  recorded in air at a heating rate of  $10^\circ\text{C min}^{-1}$

## Anexo A7. Descomposición Térmica del MnO<sub>2</sub> (TGA) Experimental.



Como podemos observar en el anexo A6 y A7 la descomposición encontrada en la literatura y experimental son las mismas este precursor se colocaba a 150°C para retirar su humedad durante 2 horas en un horno mufla TERRIGENO, modelo D8, Serie 2081, control automático de temperatura con 8 rampas.

Anexo A8. Resultados DRX de ALFA-AESAR MnCO<sub>3</sub>.

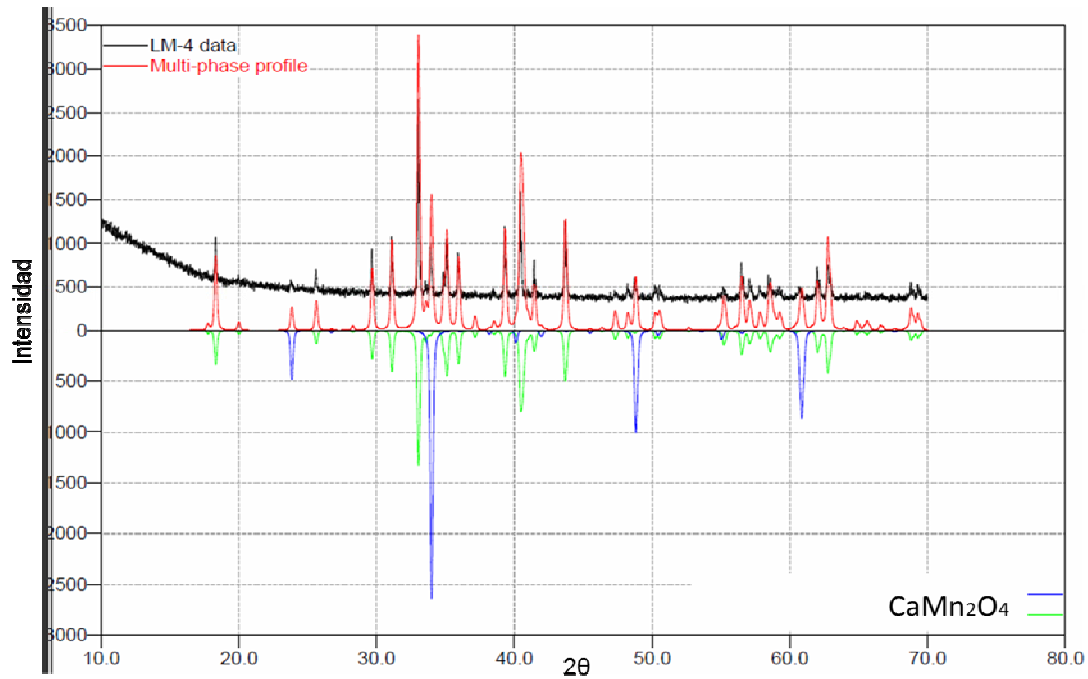


**Results:**

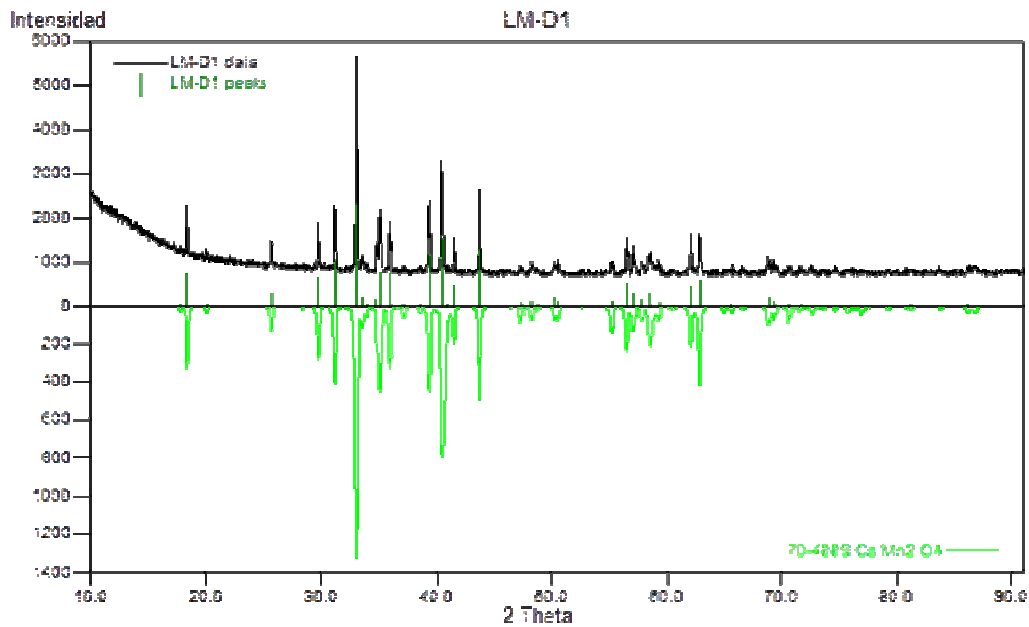
Results indicate the presence of a single phase of Manganese Carbonate. All peaks have been assigned.

## Anexo B. Resultados de DRX de las diferentes muestras

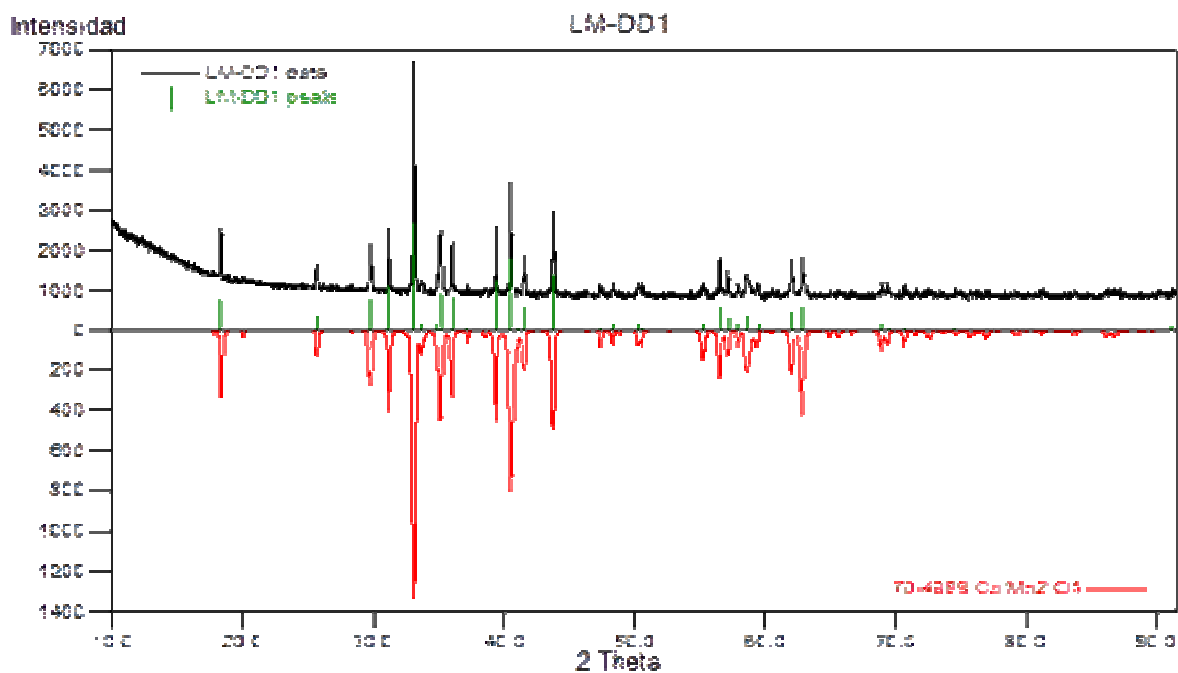
### Anexo B1. Resultados DRX de la Muestra LM-4.



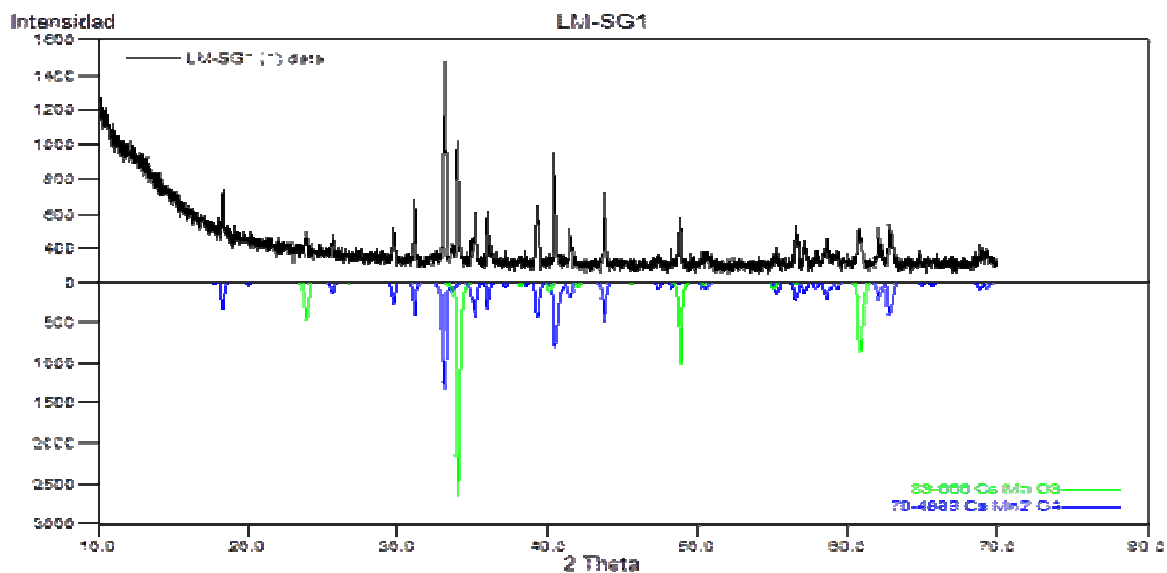
### Anexo B2. Resultados DRX de la muestra LM-D1.



### Anexo B3. Resultados DRX de la muestra LM-DD1.



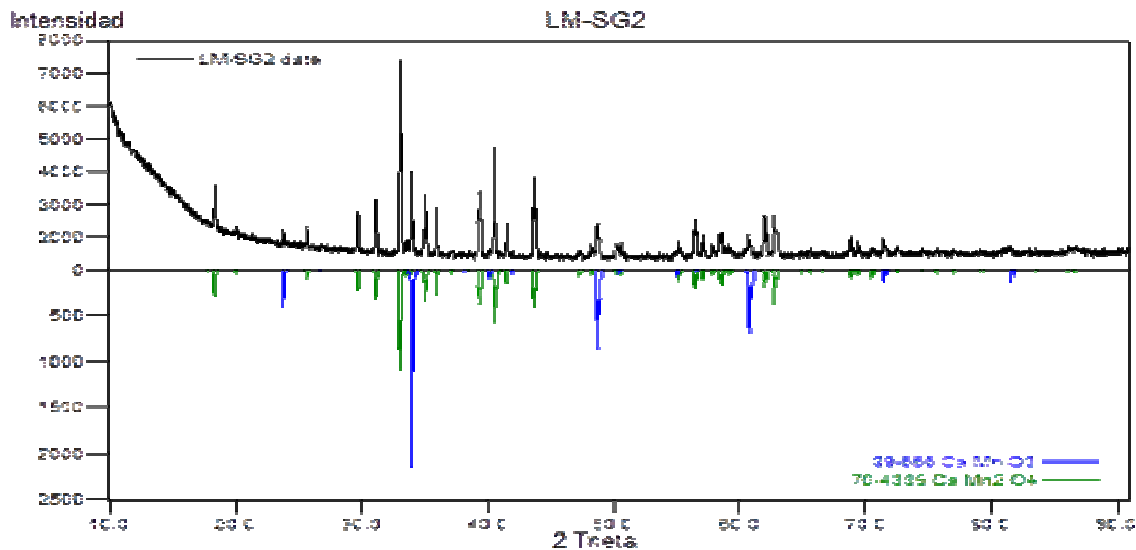
### Anexo B4. Resultados DRX de la muestra LM-SG1.



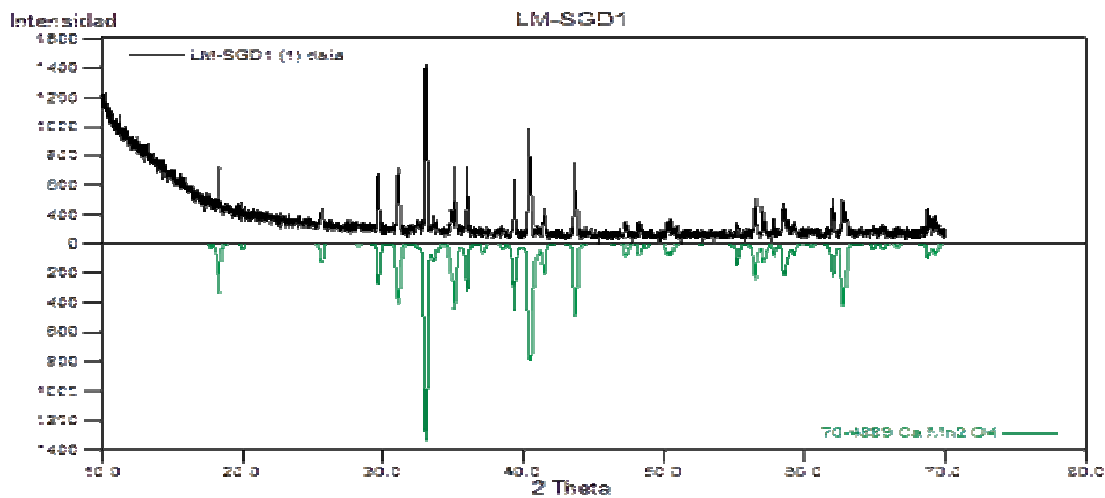
Existe una fase de  $\text{CaMnO}_3$  por lo cual se decide calcinar de nuevo a  $1300^\circ\text{C}$  por 16 horas más.

Anexo B5. Resultados DRX de la muestra LM-SG2.

Muestra LM-SG1 calcinada por 16 horas más a 1300°C.



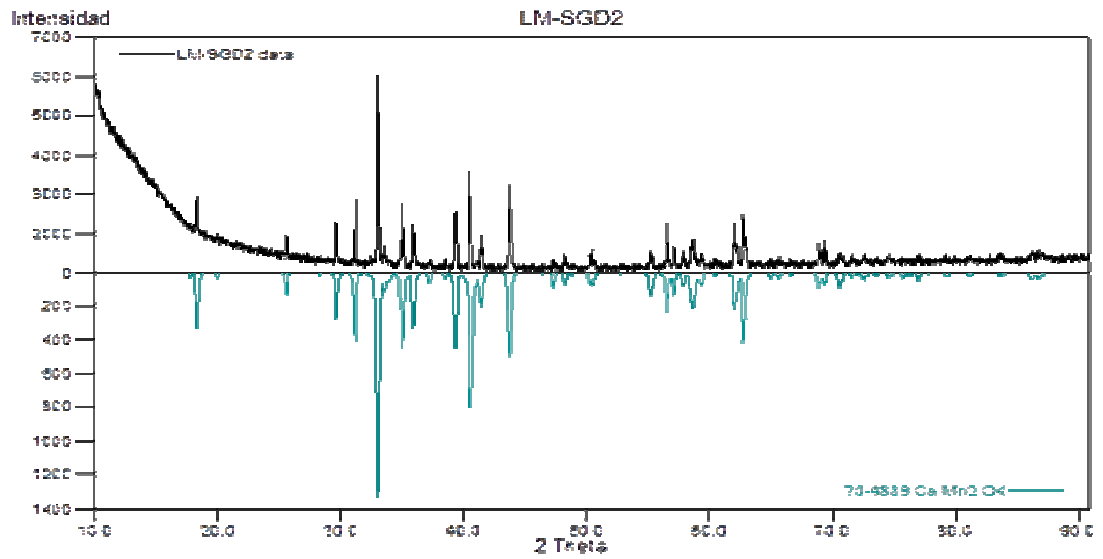
Anexo B6. Resultados DRX de la muestra LM-SGD1.



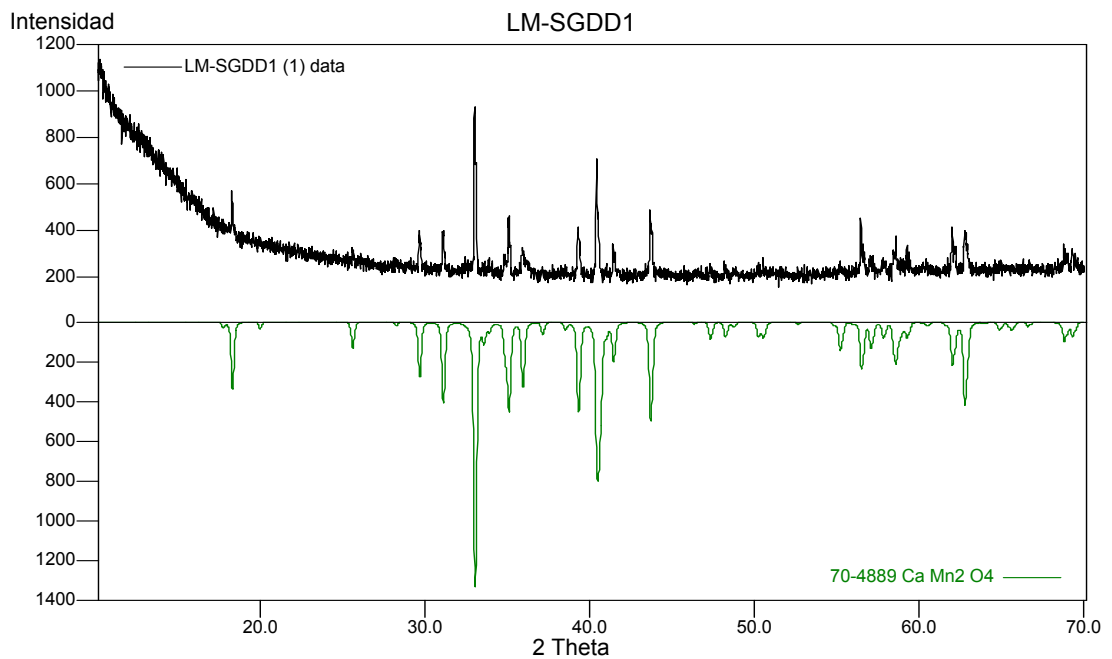
El pico en 29,60° no continúa. Por lo cual se decide calcar de nuevo a 1300°C por 16 horas.

Anexo B7. Resultados DRX de la muestra LM-SGD2.

Muestra LM-SGD1 calcinada por 16 horas más a 1300°C.



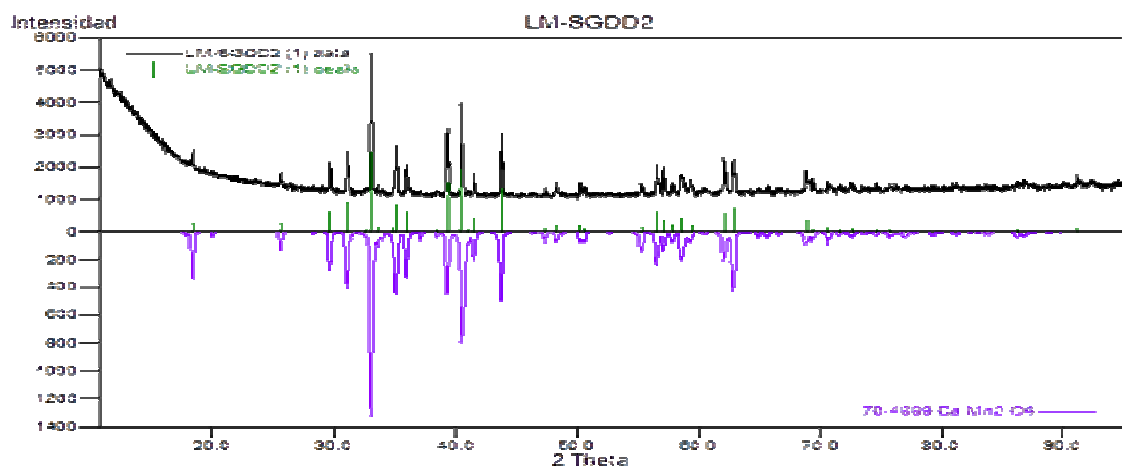
Anexo B8. Resultados DRX de la muestra LM-SGDD1.



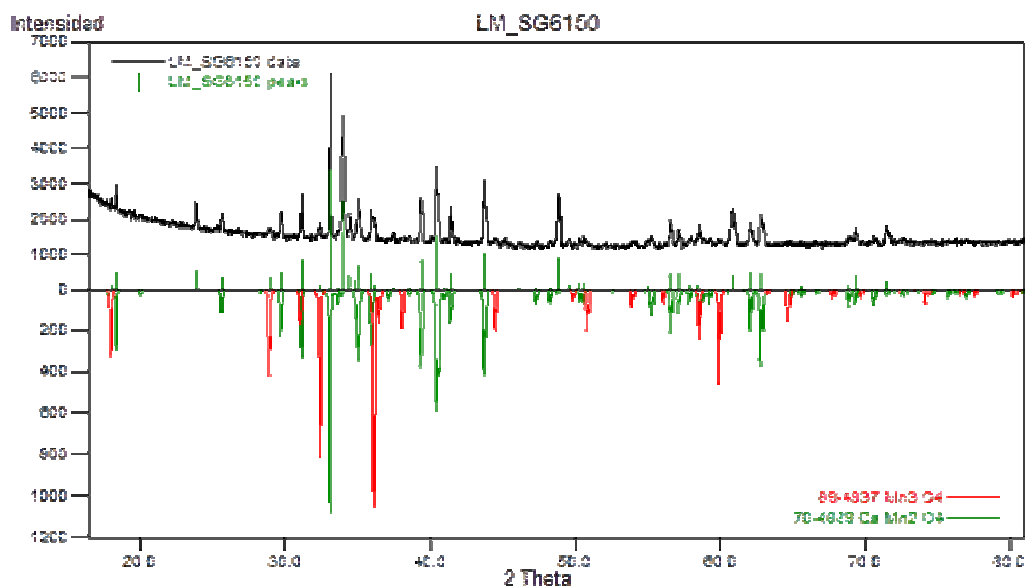
El pico en 29,70° no continúa. Por lo cual se decide calcinar de nuevo a 1300°C por 16 horas

Anexo B9. Resultados DRX de la muestra LM-SGDD2.

Muestra LM-SGDD1 calcinada por 16 horas más a 1300°C.

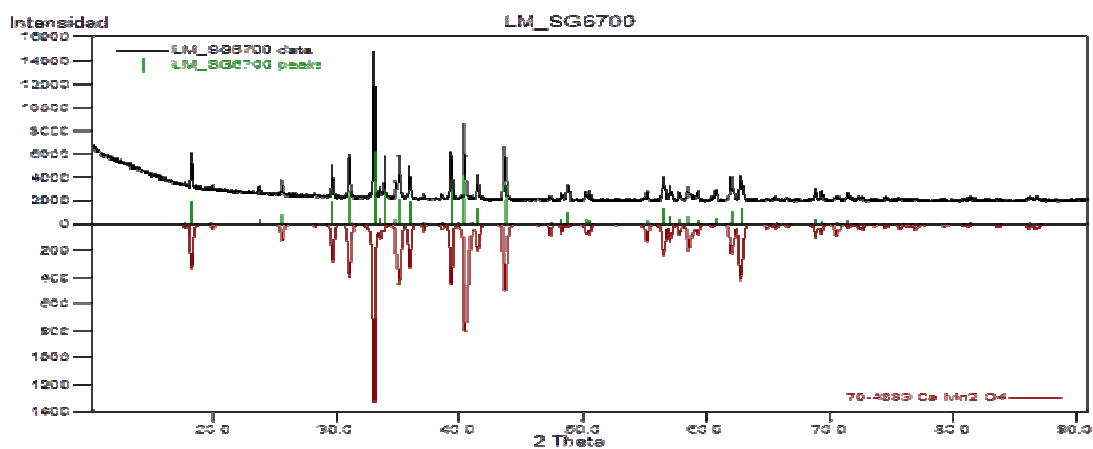


Anexo B10. Resultados DRX de la muestra LM-SG6150.



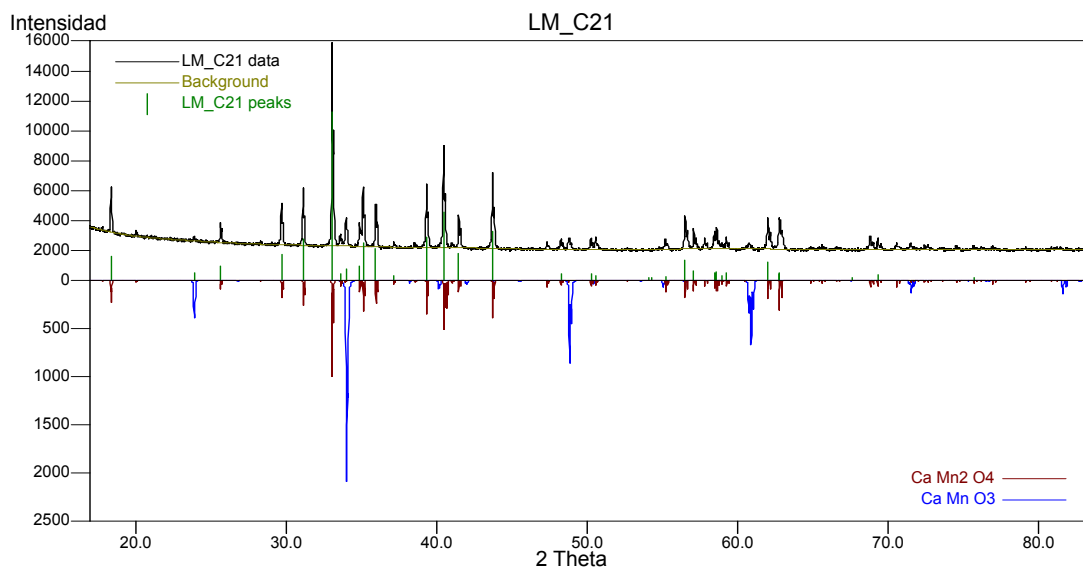
Muestra de Prueba  $MnCO_3$  como precursor calcinado a 150°C sintetizado por el método de síntesis sol-gel.

### Anexo B11. Resultados DRX de la muestra LM-SG6700.



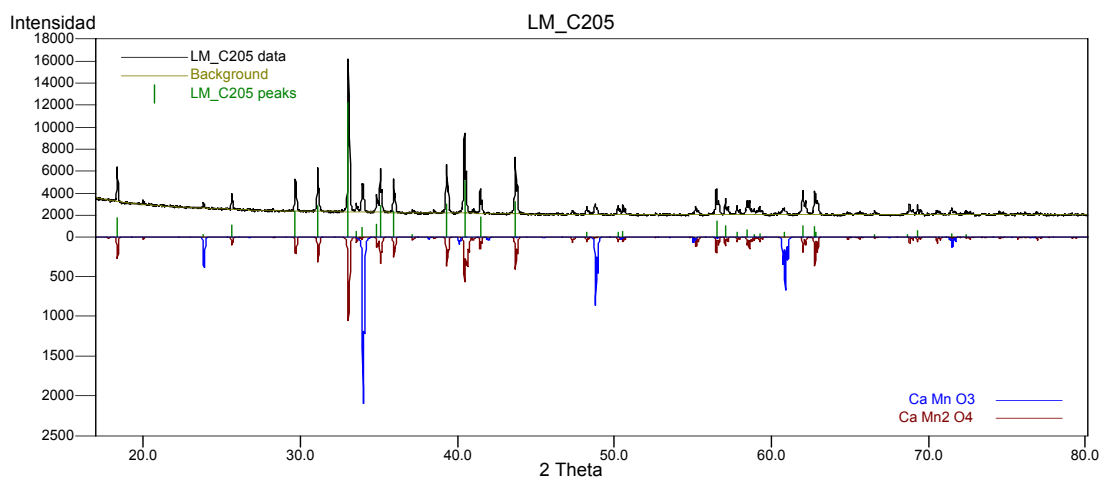
Muestra de prueba  $\text{MnCO}_3$  como precursor calcinado a  $700^\circ\text{C}$  sintetizado por el método de síntesis sol-gel.

### Anexo B12. Resultados DRX de la muestra LM-C21.



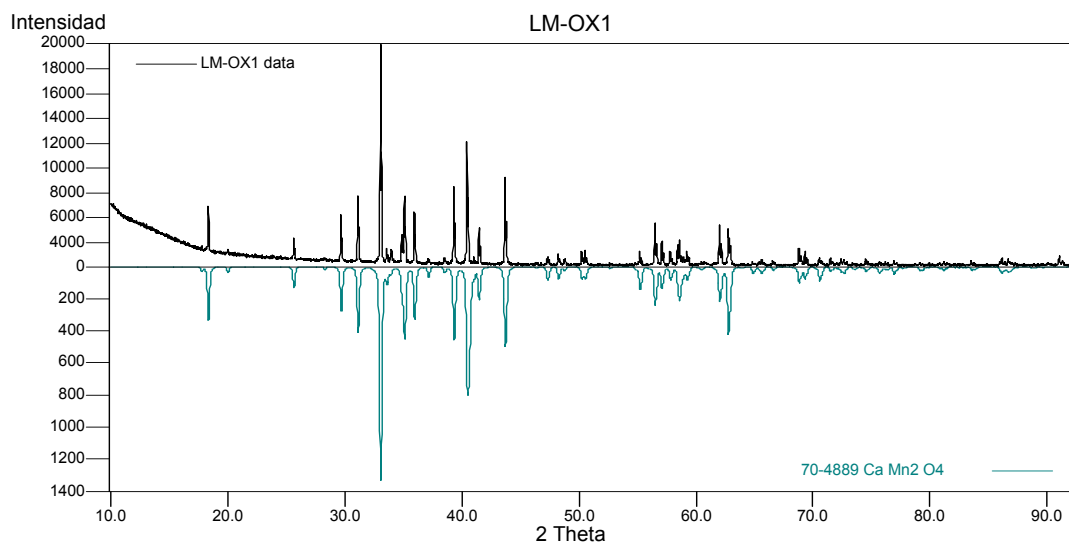
Muestra de Prueba  $\text{MnCO}_3$  como precursor calcinado de estequiometria  $\text{CaMn}_{2,1}\text{O}_4$  sintetizado por el método de síntesis al estado sólido.

### Anexo B13. Resultados DRX de la muestra LM-C205.



Muestra de prueba  $\text{MnCO}_3$  como precursor calcinado de estequiometria  $\text{CaMn}_{2,05}\text{O}_4$  sintetizado por el método de síntesis al estado sólido.

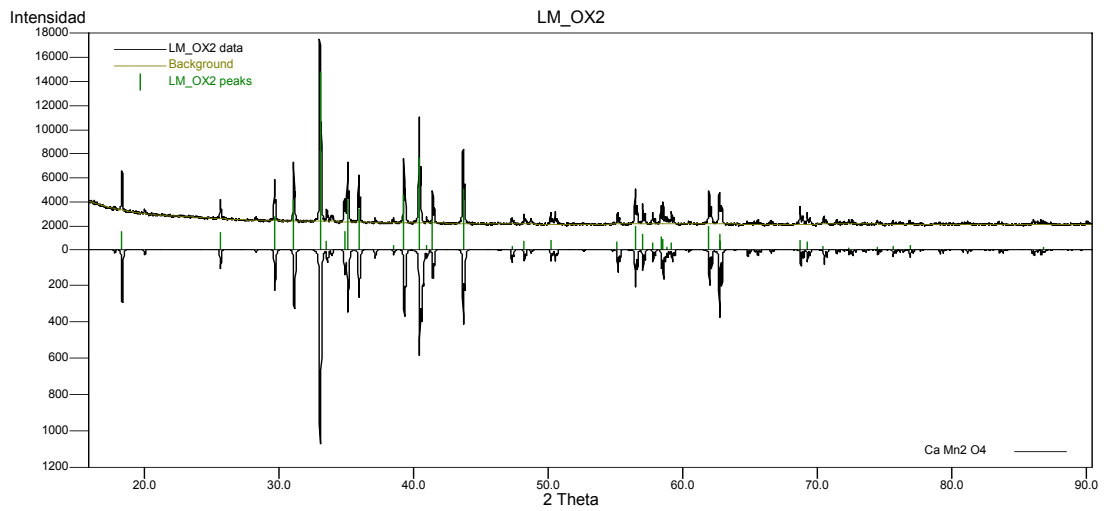
### Anexo B14. Resultados DRX de la muestra LM-OX1.



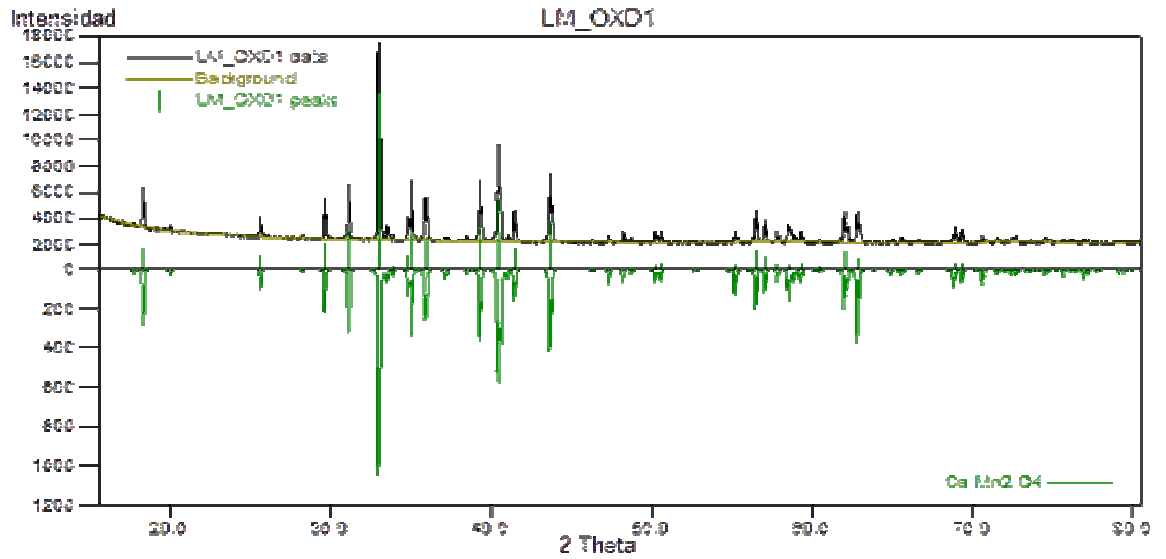
El pico en 29,62 no continúa. Por lo cual se decide calcinar de nuevo a  $1300^\circ\text{C}$  por 16 horas.

## Anexo B15. Resultados DRX de la muestra LM-OX2

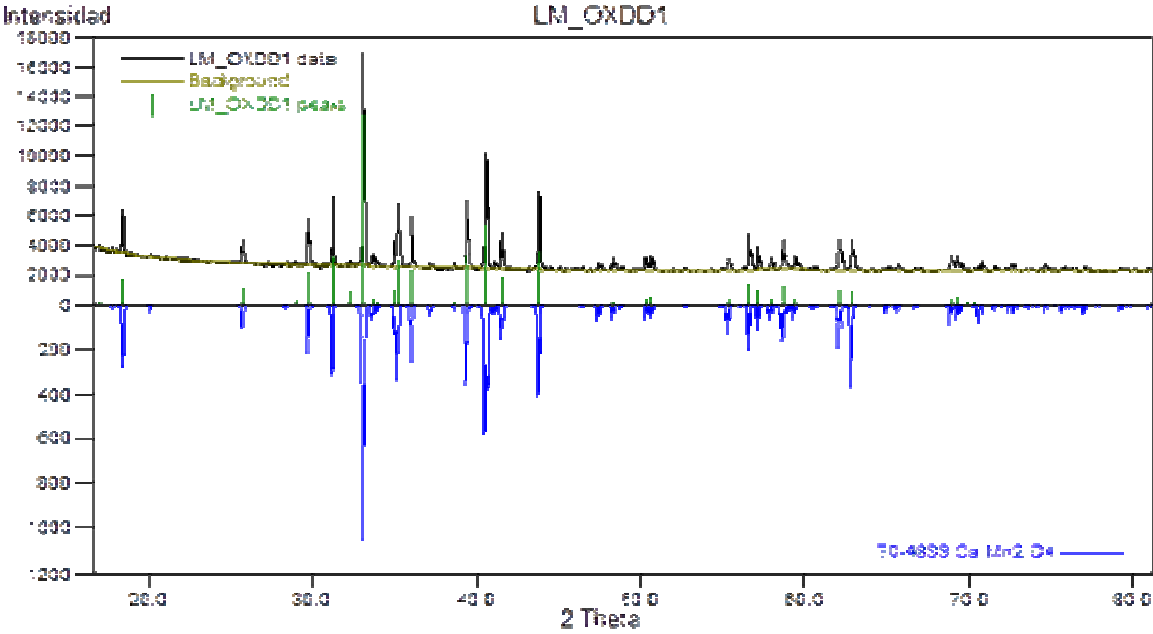
Muestra LM-OX1 calcinada por 16 horas más a 1300°C.



## Anexo B16. Resultados DRX de la muestra LM-OXD1



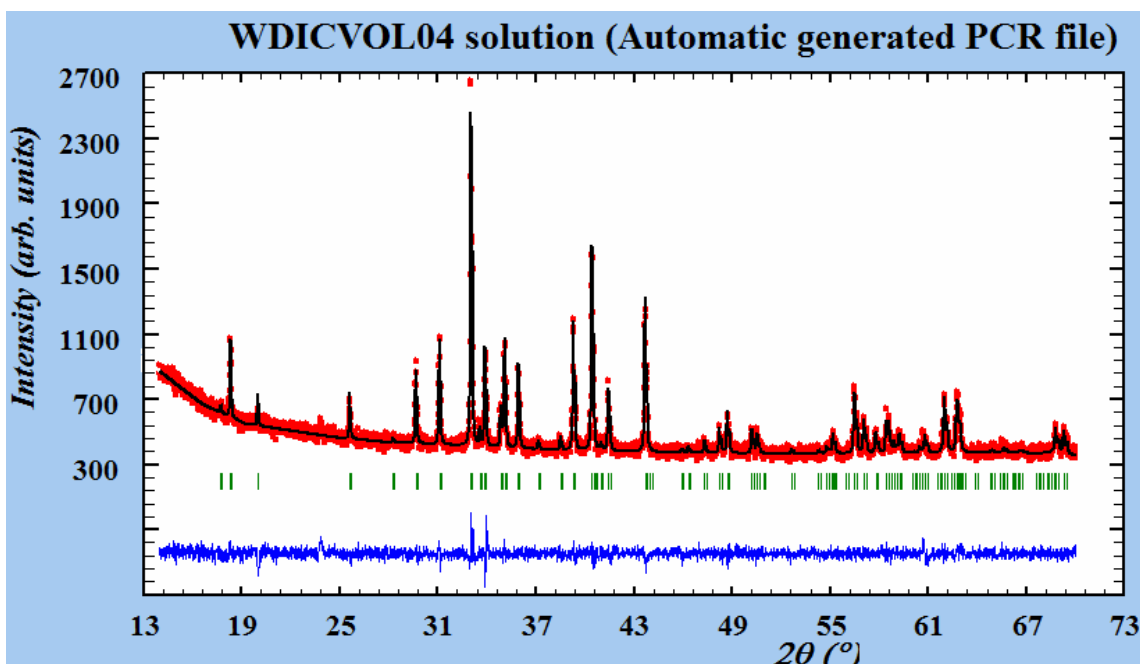
Anexo B17. Resultados DRX de la muestra LM-OXDD1.



## ANEXO C. Refinamientos.

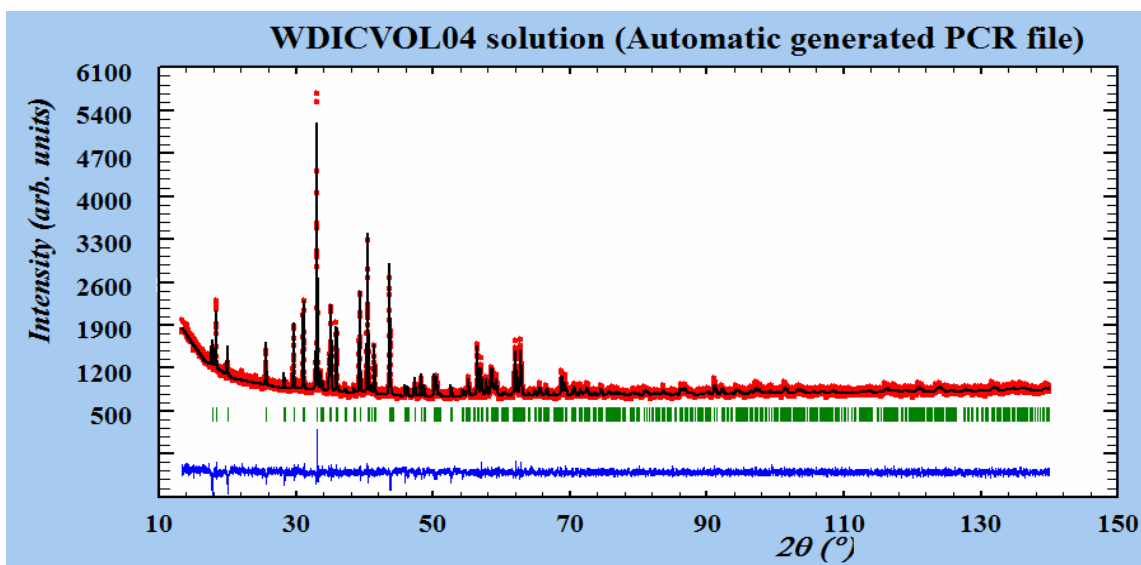
En el anexo C aparecen las imágenes de los refinamientos realizados, teniendo en cuenta una estructura cristalina tipo marokita con grupo espacial ortorrómbico Pbcm: (# 57), realizadas por el software FullProf Suite Program (2.05), revelando los patrones característicos de la fase y estructura de la manganita. Para explicar mejor lo que aparece en estos anexos, la nube de puntos rojos son el DRX sin refinar, la nube de puntos negros es el refinamiento de las muestras y la nube de puntos azules es el residuo; entre menos haya estos mismo (puntos azules), mejor fue el refinamiento. Hay que aclarar que esta nube de puntos azules, en su mayoría es ruido y cuando se observan picos altos, se determina un residuo real del refinamiento.

Anexo C1. Imagen del refinamiento de la muestra LM-4



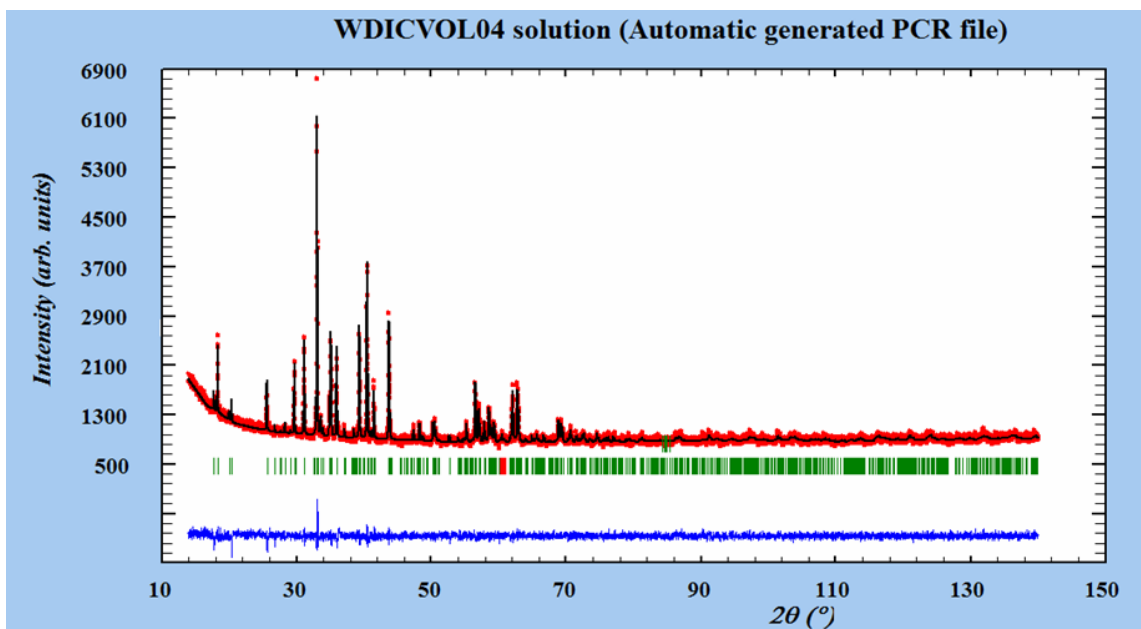
Ajuste mediante Método Rietveld del diagrama de difracción Rp:4,20; Rwp: 5,43; Rexp:4,71; Chi2:1,33.

Anexo C2. Imagen del refinamiento de la muestra LM-D1



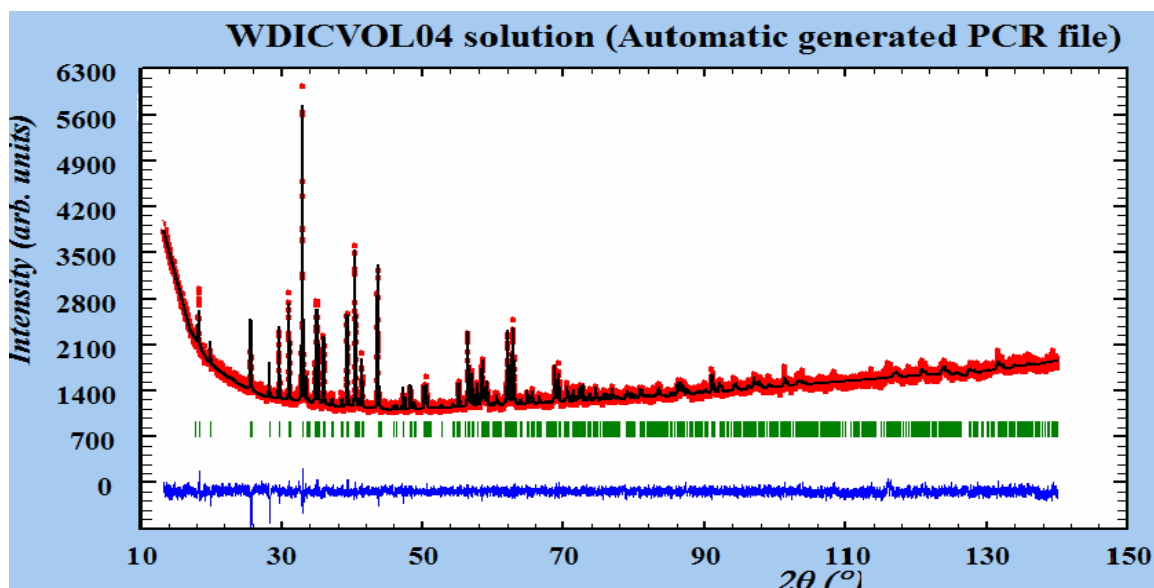
Ajuste mediante Método Rietveld del diagrama de difracción de  $\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_2\text{O}_4$   
Rp:3,16; Rwp: 4,15; Rexp:3,42; Chi2:1,47.

Anexo C3. Imagen del refinamiento de la muestra LM-DD1.



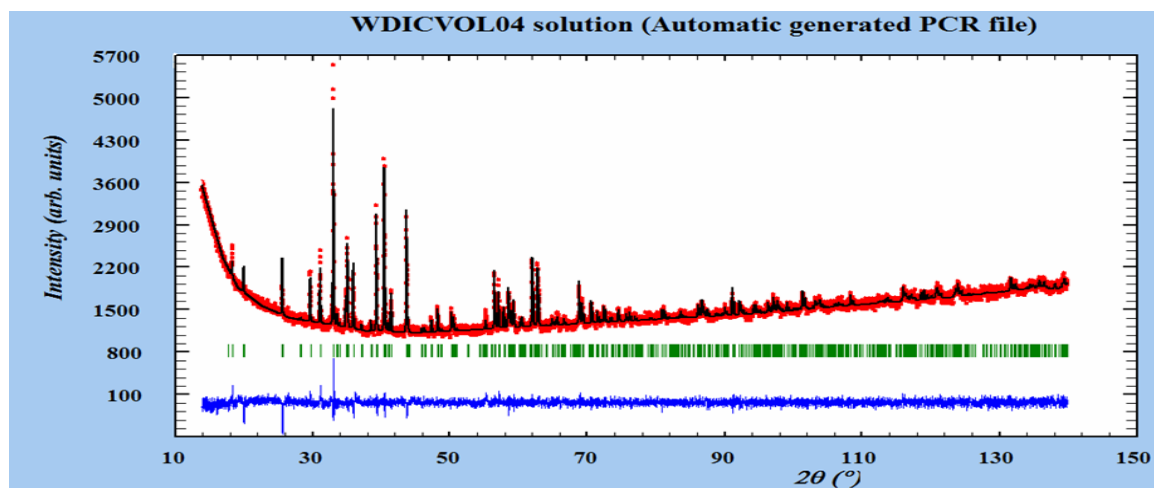
Ajuste mediante Método Rietveld del diagrama de difracción de  $\text{Ca}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$   
Rp:2,88; Rwp: 3,69; Rexp:3,23; Chi2:1,31.

Anexo C4. Imagen del refinamiento de la muestra LM-SGD2



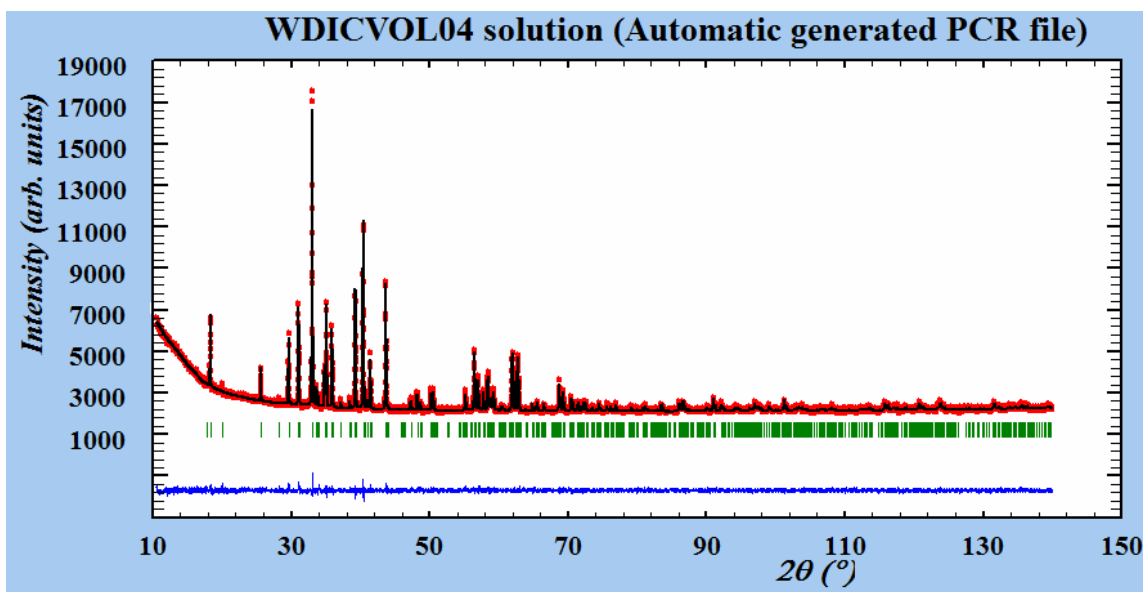
Ajuste mediante Método Rietveld del diagrama de difracción de  $\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_2\text{O}_4$   
Rp:2,40; Rwp: 3,22; Rexp:2,61; Chi2:1,52.

Anexo C5. Imagen del refinamiento de la muestra LM-SGDD2.



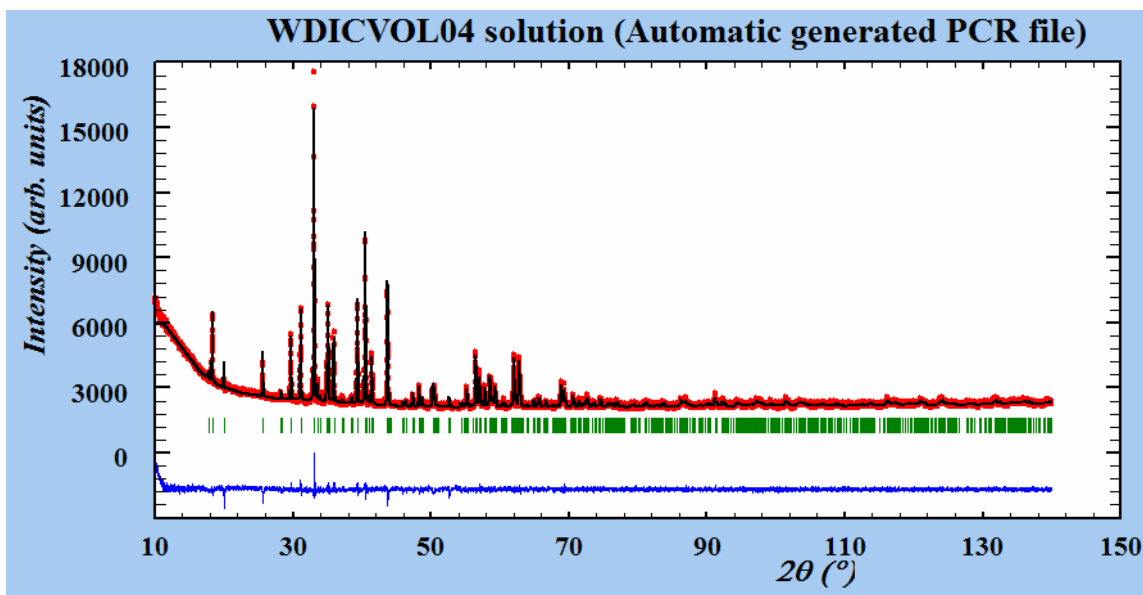
Ajuste mediante Método Rietveld del diagrama de difracción de  $\text{Ca}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$   
Rp:2,35; Rwp: 3,16; Rexp:2,58; Chi2:1,50.

Anexo C6. Imagen del refinamiento de la muestra LM-OX2.



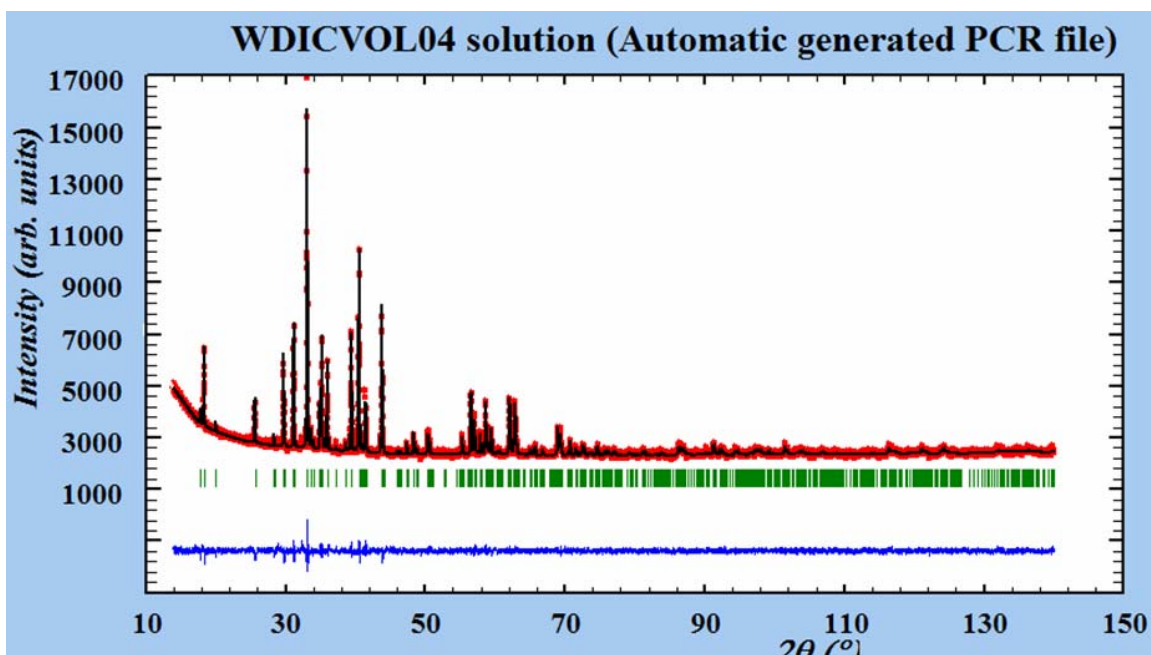
Ajuste mediante Método Rietveld del diagrama de difracción de  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  Rp:1,82; Rwp: 2,30; Rexp:2,06; Chi2:1,25.

Anexo C7. Imagen del refinamiento de la muestra LM-OXD1.



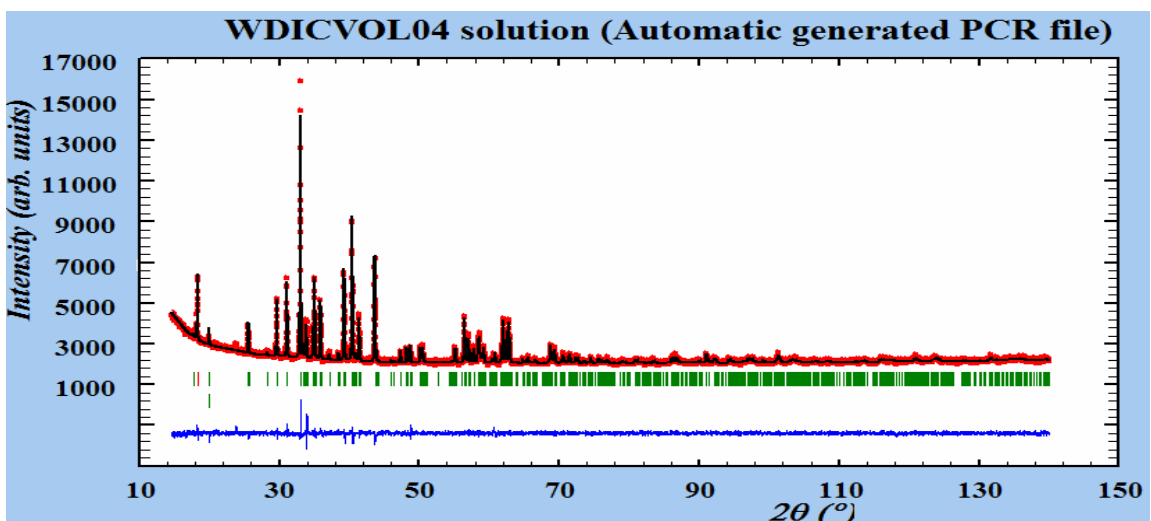
Ajuste mediante Método Rietveld del diagrama de difracción de  $\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_2\text{O}_4$  Rp:1,97; Rwp: 2,62; Rexp:2,05; Chi2:1,64.

Anexo C8. Imagen del refinamiento de la muestra LM-OXDD1.



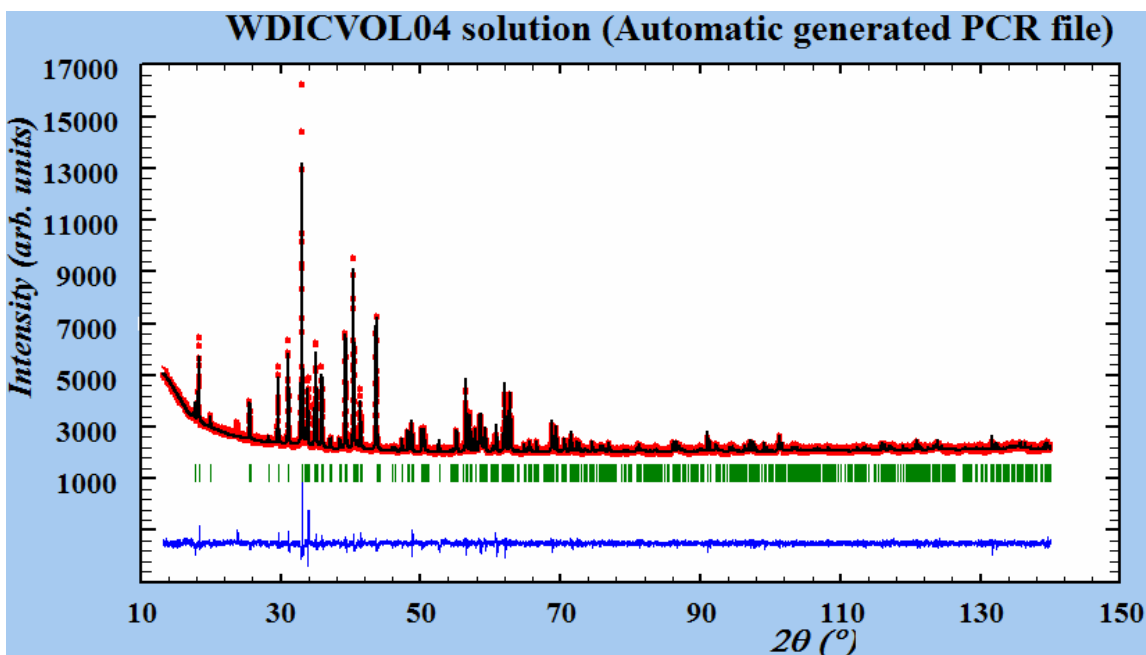
Ajuste mediante Método Rietveld del diagrama de difracción de  $\text{Ca}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$   
Rp:1,85; Rwp: 2,42; Rexp:1,98; Chi2:1,50.

Anexo C9. Imagen del refinamiento de la muestra LM-C21.



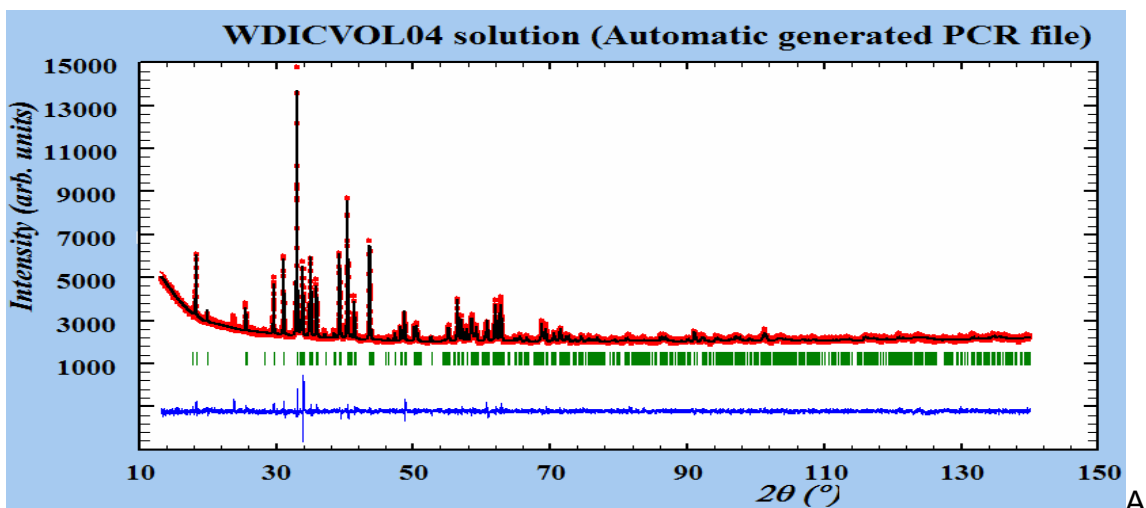
Ajuste mediante Método Rietveld del diagrama de difracción Rp:1,95; Rwp: 2,68;  
Rexp:2,09; Chi2:1,64.

Anexo C10. Imagen del refinamiento de la muestra LM-C205.



Ajuste mediante Método Rietveld del diagrama de difracción Rp:2,32; Rwp: 3,35; Rexp:2,09; Chi2:2,57.

Anexo C11. Imagen del refinamiento de la muestra LM-SG6700.



juste mediante Método Rietveld del diagrama de difracción Rp:2,09; Rwp: 3,12; Rexp:2,10; Chi2:2,21.