

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LA SERIE $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ CON POTENCIAL
APLICACIÓN COMO ELECTRODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO
SÓLIDO (SOFC)**

**INGRID NATHALY RANGEL MUÑOZ
MARÍA CAMILA SILVA DÍAZ**

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

2016

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LA SERIE $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ CON POTENCIAL
APLICACIÓN COMO ELECTRODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO
SÓLIDO (SOFC)**

**INGRID NATHALY RANGEL MUÑOZ
MARÍA CAMILA SILVA DÍAZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de:
Ingeniero Químico**

Director:

Gilles Henri Gauthier

Ph.D. en Ingeniería Química

Co-Director:

Ing. Silvia Alejandra Durán

Ingeniera Química

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

2016

DEDICATORIA

A Dios, autor de mi vida, quien me concedió los dones y capacidades para llegar a este punto.

A mi madre Leonor Muñoz Muñoz por ser el mejor ejemplo de perseverancia y dedicación. Por ser las raíces y las hojas de mi vida. Gracias por los interminables consejos y por ser el motivo querer cada día llegar más lejos.

A mi padre Manuel Rangel Parada por enseñarme que en los sacrificios y el trabajo honesto se logran las verdaderas recompensas de la vida.

A mi hermanito Oscar. Que este sea el comienzo del siguiente logro.

A mi compañera, Cami, por ser el complemento entre mi temperamento y su ternura.

A la familia Muñoz Muñoz, tíos, tías y primas por ser el pilar sobre el cual construyo mis sueños y llego a mis metas. Son ustedes mi apoyo incondicional.

A mi abuelo Daniel Muñoz Calderón quien a pesar de su ausencia, dejó en mi la certeza de que las dificultades siempre tienen un punto final y de que “todo pasa”.

A mis amigos Laura, Juli, Hangie, JuanDi, Pedro, Santi, Wilson y Jorge con quienes llegué al final de esta etapa y con quienes deseo estar en las que se aproximan.

NATHALY RANGEL

DEDICATORIA

A mis papás por su amor y apoyo incondicional en cada etapa de mi vida, infinitas gracias a ellos por su ejemplo de constancia y dedicación, ustedes son mi mayor inspiración y motivo para salir adelante.

A mis hermanas quienes han sido un gran soporte, a quienes admiro y con quienes comparto el amor por el arte. Gracias a ellas por siempre creer y confiar en mí.

A mi tía yoya por ser como una segunda mamá y por siempre motivarme a ser una mejor persona.

A mi compañera de tesis Natha por su entrega y dedicación, sin duda una mujer inigualable.

A mi familia por apoyarme desinteresadamente y ayudarme a cumplir mis sueños.

A mis amigos por contribuir en mi formación integral, por complementar mis días y llenarlos de danza.

CAMILA SILVA

AGRADECIMIENTOS

En reconocimiento a su aporte para el buen término de este proyecto, los autores expresan sus más sinceros agradecimientos:

De manera muy especial a nuestro apreciado Prf. Gilles Henri Gauthier por brindarnos la oportunidad de hacer parte de su equipo de trabajo y por guiarnos con disposición y paciencia a lo largo de la ejecución de este proyecto hasta el último momento.

A nuestra co-directora, la Ing. Silvia Alejandra Durán Amaya, quien con sus conocimientos y recomendaciones fue una guía incondicional. Gracias nuevamente por hacer, desde el primer día, que la realización de este proyecto estuviera rodeada de confianza y compañerismo.

A la M.Sc. Mónica Viviana Sandoval por su disposición y asesorías complementarias para la finalización de nuestro trabajo.

Gracias al grupo de investigación INTERFASE por acogernos y guiarnos día a día durante nuestro trabajo en el laboratorio. Gracias a todos los miembros, desde profesores, estudiantes de posgrado y nuestros compañeros de pregrado por su sincera colaboración.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X por su generosa colaboración con los análisis de las muestras y por su excelente trabajo.

A la escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander y a todos los profesores que hicieron parte de nuestra formación profesional.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. MARCO TEÓRICO	17
2. METODOLOGÍA	28
2.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES A INVESTIGAR	28
2.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)	30
2.3. ESTABILIDAD EN MEDIO REDUCTOR	31
2.4. COMPATIBILIDAD CON EL ELECTROLITO	32
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	34
3.2. ESTABILIDAD EN MEDIO REDUCTOR (HIDRÓGENO DILUIDO HÚMEDO)	39
3.3. ESTUDIO DE REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO BCZY	43
4. CONCLUSIONES	47
5. RECOMENDACIONES	48
REFERENCAS BIBLIOGRAFICAS	49
BIBLIOGRAFÍA	54
ANEXOS	58

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema básico de una celda de combustible utilizando un electrodo conductor de iones oxido.	18
Figura 2. Estructuras de la perovskita: representación (a) poliédrica (b) laminar. .	22
Figura 3. Representación gráfica de la estructura cristalina de $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$	26
Figura 4. Esquema general de la metodología propuesta.	28
Figura 5. Representación gráfica del protocolo de síntesis y secado en plancha. .	30
Figura 6. Evolución de los perfiles de difracción en función de la concentración de Mn en la serie $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$	34
Figura 7. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld/Lebail para $\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{MnO}_{13\pm\delta}$	36
Figura 8. Evolución de los parámetros de red refinados en función de la composición de Mn en el sistema $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$	38

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Materiales más comunes de los componentes de una celda SOFC.	20
Tabla 2. Parámetros de red refinados para la serie $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$	36
Tabla 3. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld antes y después de la prueba de estabilidad en ambiente reductor para $\text{La}_4\text{BaCuMn}_4\text{O}_{13\pm\delta}$	42
Tabla 4. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld antes y después de la prueba de reactividad $\text{La}_4\text{BaMn}_5\text{O}_{13\pm\delta} + \text{BCZY}$	46

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA LA SÍNTESIS DE LA FASE $La_4BaCu_{5-x}Mn_xO_{13\pm\Delta}$	58
ANEXO B. GENERALIDADES DEL PROGRAMA FULLPROF	67
ANEXO C. RESULTADOS GRÁFICOS DE REFINAMIENTOS ESTRUCTURALES POR MÉTODO RIETVELD PARA LAS FASES PURAS	74
ANEXO D GRÁFICOS Y RESULTADOS COMPARATIVOS DE REFINAMIENTOS ESTRUCTURALES POR MÉTODO RIETVELD ANTES Y DESPUÉS DE PRUEBAS DE ESTABILIDAD EN MEDIO REDUCTOR.....	78
ANEXO E. GRÁFICOS Y RESULTADOS COMPARATIVOS DE REFINAMIENTOS ESTRUCTURALES POR MÉTODO RIETVELD ANTES Y DESPUÉS DE PRUEBAS DE REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO BCZY	82

LISTA DE ABREVIATURAS

CC	Celda de combustibl_
SOFC	Celda de combustible de Óxido Sólido
IT-SOFC	Celda de combustible de Óxido Sólido de temperatura intermedia
DRX	Difracción de Rayos X
YSZ	Zirconia estabilizada con Itrio
GDC	Ceria dopada con Gadolinio
GEI	Gases de Efecto Invernadero
MIEC	Mixed Ionic Electronic Conductor
CET	Coefficiente de Expansión Térmica
LSCM	Fase $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$
BCZY	Electrolito $\text{BaZr}_{0,7}\text{Ce}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$
LBCM	Fase $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$

RESUMEN

Título: SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LA SERIE $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO ELECTRODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)*.

Autores: RANGEL MUÑOZ, INGRID NATHALY;
SILVA DÍAZ, MARÍA CAMILA**.

Palabras Clave: SOFCs, caracterización estructural, perovskita, ordenada, desordenada, reducción, celdas simétricas, BCZY.

DESCRIPCIÓN:

Las celdas de combustibles de óxidos sólidos SOFC son dispositivos que basan su funcionamiento en la oxidación directa de combustibles para la producción de energía. Estas se han contemplado como posibles sustituyentes para las fuentes de energía con altas emisiones de gases efecto invernadero (GEI). Dos de las características principales que se buscan en las SOFCs modernas son la disminución de su temperatura de operación (600-700°C) así como la implementación del mismo material de electrodo tanto para ánodo y cátodo (celdas simétricas).

En este trabajo se presenta el estudio de la familia de tipo perovskita ordenada con estructura anisotrópica $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ (LBCM) ($x = 0, 1, 2, 3, 4$ y 5) fue preparada, evaluada y estudiada bajo una serie de análisis (estudio estructural, estabilidad en medio oxidante y reductor, y finalmente compatibilidad química) en función del aumento de la concentración de Mn dentro de la fase; esto con el fin de definir su posible aplicación como electrodo en SOFCs simétricas. El estudio del comportamiento estructural se realizó tomando como base una fase ordenada tetragonal ($P4/m$), dando como resultado al aumentar la concentración estructuras ordenadas de grupo espacial $P4/m$ ($0 \leq x \leq 1$) y desordenada $R-3c$ ($2 \leq x \leq 5$), lo que confirma su aplicación como cátodo a temperaturas cercanas a 950°C. Adicionalmente, para las muestras de altas concentraciones de Mn ($x \geq 3$) se comprueba la estabilidad en atmósfera reductora de 3% H_2/N_2 a 700°C durante 6 horas. Finalmente se verificó la compatibilidad del material con el electrolito BCZY luego de un tratamiento térmico a 1000°C sin presentar reacción alguna.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingeniería Físico-Química. Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD. Gilles Henri Gauthier; Codirector: Ing. Silvia Alejandra Durán Amaya.

ABSTRACT

Title: SYNTHESIS AND PRELIMINARY STUDY OF $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ AS POTENTIAL ELECTRODES IN SOLID OXIDE FUEL CELLS (SOFCs) .

Authors: RANGEL MUÑOZ, INGRID NATHALY;
SILVA DÍAZ, MARÍA CAMILA^{**†}

Key Words: SOFCs, Structural Characterization, Perovskite, Ordered, Disordered, Symmetric fuel cells, BCZY.

DESCRIPTION:

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) are devices based in direct fuels oxidation for the electrical energy production. These are seen as possible substituents for energy sources with high emissions of greenhouse gases (GHGs). Two of the main characteristics looked in modern SOFCs are the decrease of its operating temperature (600-700°C) and the implementation of the same electrode material for both anode and cathode (symmetric cells).

In this research, the family of ordered perovskite with anisotropic structure $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ (LBCM) ($x=0, 1, 2, 3, 4$ and 5) was prepared, evaluated and studied under a series of analysis (structural study, stability in oxidant and reducing atmosphere, and finally chemical compatibility) as a function of increasing concentration of Mn within the phase; this in order to define its possible application as an electrode in SOFCs symmetrical.

The study of the structural behavior was conducted based on an ordered phase tetragonal ($P4/m$), resulting structures by increasing the concentration was of orders structure space group $P4/m$ ($0 \leq x \leq 1$) and disorderly $R-3c$ ($2 \leq x \leq 5$), confirming its application as cathode at temperatures near 950°C. Additionally, for samples of high concentrations of Mn ($x \geq 3$) stability is checked in a reducing atmosphere of 3% H_2/N_2 at 700°C for 6 hours. Finally material compatibility was verified with the electrolyte BCZY after heat treatment at 1000°C without showing any reaction.

*

* Thesis

**

† Physicochemical Engineering Department. Chemical Engineering School. Advisor: Dr. Gilles H. Gauthier; Co-Advisor: Ing. Silvia Alejandra Durán Amaya.

INTRODUCCIÓN

En el marco del desarrollo humano y tecnológico alcanzado en la primera década del siglo XXI se encuentra la explotación de los recursos naturales como principales fuentes de producción energética, esto con el fin de dar abasto al consumo eléctrico mundial que crece constante y directamente con la actividad económica de las regiones, ya que según el Banco Internacional de Desarrollo “la sociedad moderna no ha podido romper el lazo entre el uso de energía y el crecimiento económico” [1]. Ahora bien, una de las principales metas a nivel tecnológico está en la disminución de dicho consumo de combustibles fósiles para ser reemplazados por fuentes renovables de energía como: Hídrica, Eólica, Solar y Biocombustibles. En América Latina, el desarrollo de tecnologías en energías renovables continúa en expansión, tanto así que se ha estimado un crecimiento cercano al 8,5% en el consumo de energía de fuentes renovables [1] [2].

En cuanto al panorama Colombiano, éste ha sumado grandes avances en la generación de energías renovables, especialmente la energía hidroeléctrica con más del 70% del consumo nacional [3]. Desafortunadamente, este panorama positivo se ve afectado debido a que la generación eléctrica disminuye en temporadas de extensas sequías y veranos, sumando a esto la existencia de regiones de difícil acceso de cableado eléctrico [4]. En aras de mitigar este problema, además de disminuir costos de instalación y puesta en marcha, se contemplan las Celdas de Combustible (CC) como posible fuente de energía alternativa renovable.

1. MARCO TEÓRICO

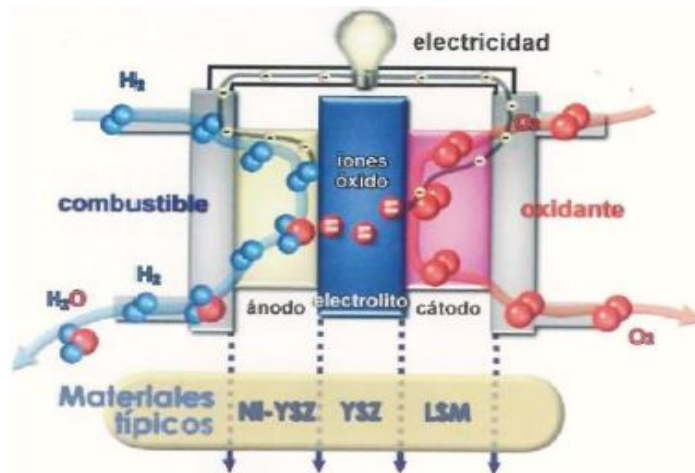
Las CC son dispositivos electroquímicos que basan su funcionamiento en la oxidación directa de combustibles, ya sean hidrocarburos o compuestos hidrogenados fácilmente oxidantes como alcoholes, amoniacos entre otros, sin la necesidad de llevar a cabo una combustión que genere emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), ni sufrir las pérdidas teóricas que ésta implica [5]. El dispositivo está compuesto de dos electrodos (ánodo y cátodo) donde ocurren las reacciones de oxidación del combustible y reducción de un agente oxidante, respectivamente, separados por un electrolito que permite el flujo de iones entre éstos produciendo externamente una corriente eléctrica en similitud a una batería comercial; tienen la ventaja de estar diseñadas para tener una fuente de alimento de combustible constante, característica que logra aumentar la eficiencia total del dispositivo entre un 40 y 60% [6]. Por estas y más razones, las CC se han convertido en el centro de atención de investigadores a nivel mundial, tanto así que existen diversos tipos de CC que suelen ser clasificadas fundamentalmente por el intervalo de la temperatura de trabajo y por la naturaleza del electrolito. Los cinco tipos clásicos de celdas son: de membrana polimérica (PEMFC), alcalinas (AFC), ácido fosfórico (PAFC), de carbonato fundido (MCFC) y las de óxidos sólidos (SOFC) [6].

De los diferentes tipos de celdas, las celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) llegan a ser las más eficientes y económicas en términos operativos que se conocen. Las SOFC están constituidas por los componentes principales de una CC; al no poseer partes móviles, no producen ruido ni presentan desgaste mecánico. Su diseño, generalmente planar, está compuesto de placas que conforman la celda y que facilitan el flujo de iones de un electrodo a otro a través del electrolito [7]. La SOFC puede conformarse de múltiples celdas unidas por

medio de un interconector por el que existe el flujo de electrones que protege al electrolito de la atmósfera reductora.

Los materiales que componen las SOFCs deben cumplir varios requisitos. El electrolito: (i) debe ser un material denso que pueda separar los compartimientos de aire y de combustible, (ii) Debe comportarse como un aislante electrónico con una alta conductividad iónica ($\sigma > 10^{-2}$ S/cm) con el fin de permitir la fácil migración de los aniones oxígeno, y (iii) Debe mantener estas propiedades en un rango amplio de $p(\text{O}_2)$, con una presión parcial de O_2 cambiando desde ~ 1 atm para el cátodo hasta $\sim 10^{-20}$ atm para el ánodo [8]. Este material de electrolito determina en gran medida la temperatura de operación en una SOFC, ya que debe alcanzarse una suficiente conductividad iónica del material.

Figura 1. Esquema básico de una celda de combustible utilizando un electrodo conductor de iones óxido.



Fuente: [5]

El material más común empleado como electrolito es la Zirconia estabilizada con 8% de óxido itrio (YSZ) y la Ceria dopada con 10% de gadolinio (GDC), siendo este último el más conductor, sin embargo, está limitado a utilización por debajo

de 700°C debido a la reducción de la Ceria a más alta temperatura, volviéndola conductora electrónica [9].

Así mismo, para que un material se desempeñe como un buen material de electrodo (ánodo y cátodo) debe presentar características primordiales para el cumplimiento de su función, entre las que están: (i) Presentar alta conductividad electrónica e iónica, y porosidad favorable para el flujo del compuesto oxidante, (ii) Los componentes no deben reaccionar entre sí a las condiciones de fabricación y trabajo (temperatura y presión parcial de oxígeno) para evitar la formación de posibles fases secundarias en la triple interfase, (iii) Su microestructura debe ser estable y constante en el tiempo a la temperatura de trabajo, (iv) Los materiales deben presentar coeficientes de expansión térmica (CET) semejantes para evitar roturas o fatiga mecánica, (v) Evitar la deposición de carbón, en el caso de ánodos, y por último pero no menos importante (vi) Los materiales deben ser de bajo costo y sencillos de producir para su replicación a gran escala [7][10].

El cátodo es, teóricamente, la región en la que el oxígeno se reduce a iones O^{2-} , y en celdas de combustible tipo SOFC puede limitar la resistencia de la celda debido a su elevado sobrepotencial, que es normalmente mucho mayor que el del ánodo. La eficiencia del cátodo depende directamente de la temperatura de operación de la celda [7]. Para éste, comúnmente se utilizan las Manganitas de Lantano sustituido con Sr (LSM) de fórmula general $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ y las ferritas (LSF) de fórmula general $La_{1-x}Sr_xFeO_3$, siendo LSM el material de cátodo más popular en celdas de alta temperatura. Éstos se caracterizan por presentar buena conductividad eléctrica a altas temperaturas (800°C) en atmósfera oxidante. A pesar de que ya se cuenta con varias opciones que puedan cumplir con la función catódica en la celda SOFC a altas temperaturas, se hace necesaria la búsqueda de materiales que operen a temperaturas medias y bajas ($T < 700^\circ C$), lo cual limitaría la degradación de la celda con el tiempo [7].

Por otro lado, el ánodo debe ser un excelente conductor electrónico para que favorezca el transporte de electrones desde el lugar de la reacción y ser estable en los ambientes reductores del combustible. El material más común empleado como ánodo en celdas SOFC es el cermet de Ni-YSZ debido al bajo costo del Ni en comparación del Co, Pt y otros metales nobles, y su compatibilidad con el electrolito YSZ. No obstante, el principal problema del cermet surge en el níquel, ya que no sólo es un excelente catalizador de la reacción de reformado de combustibles derivados de hidrocarburos, sino también de la reacción de craqueo catalítico de los mismos, lo que conduce a la formación de depósitos de carbono en el interior del ánodo causando rompimiento y desactivación a alta temperatura. Adicionalmente, este material se envenena fácilmente por trazas de azufre presentes en la mayoría de combustibles además de ser inestable a nivel microestructural ante ciclos redox [9]. De manera resumida, en la Tabla 1 se presentan algunos de los materiales usados para los distintos componentes de una celda SOFC.

Tabla 1. Materiales más comunes de los componentes de una celda SOFC.

COMPONENTE	MATERIALES
Electrolito	ZrO ₂ estabilizado con Y ₂ O ₃ (YSZ) CeO ₂ estabilizado con Gd ₂ O ₃ (GDC)
Cátodo	Conductor electrónico puro: La _x Sr _{1-x} MnO ₃ Conductor mixto: Ba _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃ , (La, Sr)(Fe, Co)O ₃
Ánodo	Cermet Ni/ZrO ₂ estabilizado con Y ₂ O ₃ Cermet Ni/CeO ₂ estabilizado con Gd ₂ O ₃

Fuente: [11]

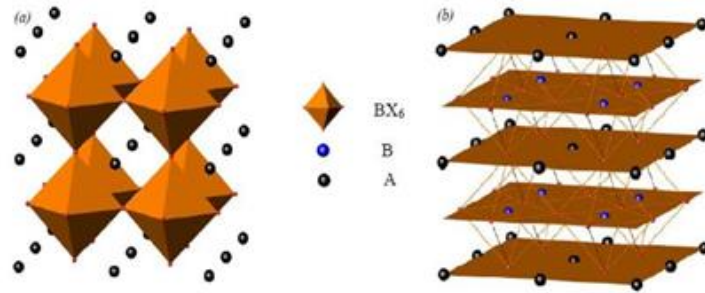
Expuestas las anteriores limitaciones y con el objetivo de mitigar inconvenientes que están directamente relacionados con el rendimiento de las celdas en sus mediciones electroquímicas (resistencia a la transferencia de masa, resistencia de área específica (ASR) y densidad de intercambio de corriente), se han estudiado los materiales tipo MIEC (Mixed Ionic and Electronic Conductors) [12], ya que son

especialmente llamativos para solucionar dichos inconvenientes gracias a su facultad de presentar conductividad iónica y electrónica, con lo que logran extender los sitios activos de reacción en las regiones de triple fase de la celda (TPBs, triple-phase boundaries, donde se une un conductor de iones O^{2-} , de electrones y un poro por donde entran/salen los gases) y a su vez permiten una reducción en la temperatura de operación [10]. Adicionalmente, los MIEC son relativamente insensibles al azufre y menos propicios a la formación de carbono por craqueo catalítico, lo que soluciona en general el envenenamiento presente principalmente en los materiales de ánodo. Una de sus aplicaciones más prometedoras está en la posibilidad de implementar un mismo material de tipo MIEC como electrodo (ánodo y cátodo) a ambos lados de la celda; a este sistema se le conoce como celdas simétricas [12], concepto que tiene ventajas a nivel de costo (de fabricación en particular) sobre las celdas SOFC tradicionales.

Considerando los avances reportados en la búsqueda de materiales de electrodo, uno de los principales desafíos a los que se enfrenta la nueva generación de SOFCs es la creación de nuevos materiales con composiciones y estructuras únicas que a su vez presenten defectos cristalinos que promuevan el transporte rápido de iones y electrones y que mejoren la tolerancia de los materiales a contaminantes a bajas temperaturas [13]. Para esto se ha incursionado en la implementación de materiales de estructura Perovskita (o derivada), de fórmula general ABX_3 , donde los cationes A son generalmente alcalinotérreos o iones lantánidos, los cationes B son esencialmente metales de transición y los aniones X pueden ser oxígeno o halogenuros; sin embargo, la mayoría de los elementos de la tabla periódica pueden ser encontrados en los compuestos variantes de esta estructura. El catión A es más grande que el catión B, y presentan un número de coordinación con el anión X de 12 y 6, respectivamente [10]. La perovskita puede ser descrita como un marco de octaedros BX_6 de esquinas compartidas, con los cationes A localizados en los intersticios y rodeados por 8 octaedros (Figura 2a). Otra forma de verla, la cual es muy útil para describir sus variantes, es

considerarla como un arreglo alternado de capas rock salt AX (como NaCl) y capas BX₂ (Figura 2b) [14].

Figura 2. Estructuras de la perovskita: representación (a) poliédrica (b) laminar.



Fuente: [15]

Todos los sitios A, B y X de ABX₃ pueden ser dopados con otros elementos, mientras que la estructura de perovskita se sigue manteniendo [10]. Las diferentes sustituciones catiónicas dan lugar a la presencia de defectos en la estructura cristalina como por ejemplo vacancias de oxígeno o defectos electrónicos. Estos defectos son fundamentales para las propiedades de transporte iónico y electrónico, las cuales son interesantes para las aplicaciones electroquímicas de estos materiales [11]. Este tipo de arreglos con ordenamiento de vacancias de oxígeno han despertado un gran interés en realizar dopajes de diversos elementos metálicos que puedan favorecer las propiedades electrónicas e iónicas de la estructura y el aumento de vacancias de iones O²⁻, y que a su vez se logren obtener por medio de una ruta de síntesis rápida y eficaz.

Materiales con esa estructura tienen mucho potencial para reemplazar a los cermets a base de Ni o a las manganitas LSM del lado anódico y catódico, respectivamente. Como ánodo, en particular, la cromomanganita de La/Sr presenta tolerancia en atmósfera reductora y oxidante y baja resistencia de polarización para la reacción de oxidación del combustible [15]. Del lado catódico, ciertas composiciones poseen una buena conductividad mixta, electrónica e

iónica, debido a la presencia de metales de transición $3d$ con capacidad de variar su valencia y esfera de coordinación; es el caso de las cobaltitas con abreviatura de fórmula general $REBaCo_2O_{5+\delta}$, material que exhibe una característica estructural interesante en el ordenamiento de sus vacancias de oxígeno. Pese a los avances alcanzados por medio de los MIEC, las celdas obtenidas continúan favoreciendo las altas temperaturas de operación de las SOFCs, luego es importante resaltar que las estructuras tipo $REBaCo_2O_{5+\delta}$ no solamente presentan una conductividad eléctrica alta en el rango de $100-850^\circ\text{C}$, sino que han demostrado que pueden operar como cátodo en los dispositivos IT-SOFCs (IT por "Intermediate Temperature", que funcionan en un rango de temperatura intermedio ($600-700^\circ\text{C}$)) [16]. Es el caso de materiales como el $LaBaCo_2O_{5+\delta}$ (LBCo) [17] o el $GdBaCuFeO_{5+\delta}$ [18].

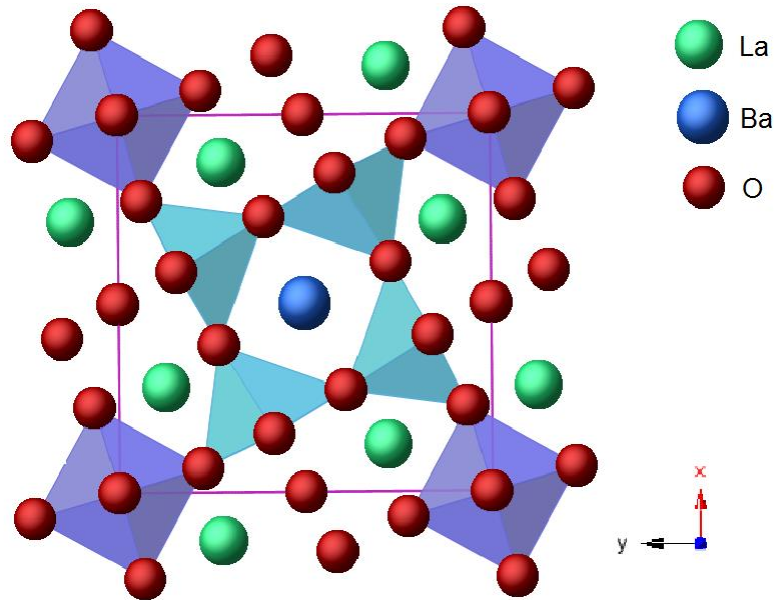
A pesar de la alta actividad electrocatalítica de la reacción de reducción de oxígeno de estos materiales y su alta conductividad eléctrica, los óxidos tipo perovskita a base de cobalto suelen mostrar gran coeficiente de expansión térmica (CET), presentan muy baja estabilidad química ante valores elevados de polarización y una fácil reducción de los iones de cobalto, además del elevado costo de síntesis del material a causa de este elemento. Es por esto que existe gran interés en el desarrollo de óxidos tipo perovskita libres de cobalto para su aplicación como cátodos para las IT-SOFCs; desafortunadamente, la mayoría de estos muestran una actividad electrocatalítica de la reacción de reducción de oxígeno inferior en comparación con los que son a base de cobalto [10] [19].

De ahí aparecen los cupratos de fórmula general $La_{1-x}Sr_xCuO_{2,5-\delta}$ (LSCu) para los cuales *Yu et al.* reportan que este material exhibe una excelente conductividad debido a la formación de una superestructura de grupo espacial $P4/mbm$ de estructura perovskita, la cual presenta alta cantidad de vacancias de oxígeno cercana al 16,67%; esto se debe a que el óxido de cobre y lantano con adición de iones divalentes de Ba y Sr generan dichas características en la fase [20] [21]. En

base a las propiedades que ofrecen los cupratos mencionados anteriormente y el interés actual que se tiene por estructuras de vacancias de oxígeno ordenadas, es que nuestro análisis bibliográfico nos dirige hacia el cuprato $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ [22] [21], el cual posee deficiencias de oxígeno en su estructura favorables para el transporte de electrones e iones O^{2-} y lo convierte en un excelente candidato como cátodo de celda SOFC [21]. Estudios previos demuestran que la fase LBCu es fácilmente sintetizada por el método de combustión gel citrato-nitrato [22] con algunas modificaciones de síntesis [18]. La red cristalina de ese material es de estructura tetragonal de grupo espacial $P4/m$, conformada por pirámides de base cuadrada de CuO_5 y octaedros alargados de CuO_6 de tal manera que cada octaedro se conecta a su vez con 4 pirámides y otros 2 octaedros a través de los vértices; cada pirámide está conectada a otras cuatro pirámides y un octaedro (ver Figura 3), mostrándose la formación de túneles que podrían ser caminos apropiados para la movilidad de iones O^{2-} , y de ahí su comportamiento como MIEC o con electrodo SOFC [21].

No obstante, el material LBCu no presenta una buena compatibilidad química con los electrolitos comerciales YSZ y GDC, lo que produce la descomposición del material dando como resultado la formación de fases como $(\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x)_2(\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x)\text{O}_{7-z}$, $(\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{5-z}$, $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-z}$ y CuO para el sistema LBCu/YSZ, al igual que $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_4\text{Cu}_6\text{O}_{18-z}$ para el sistema LBCu/GDC [21]. Sin embargo, recientemente *Macías et al.* reportaron que el material presenta una excelente compatibilidad química con BCZY (cerato de bario dopado con zirconio e ytrio) [21]. Si bien ese material puede presentar un interés como material de cátodo, es poco probable que él pueda resistir al medio reductor del ánodo. Por tal razón, y con la idea de usar el mismo material para ambos electrodos de la celda, se toma como base la celda simétrica de interés debido sus menores costos de fabricación y de mayor robustez termomecánica. De esta forma se plantea dopar de forma adecuada la matriz $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ para mejorar su estabilidad en medio reductor.

Figura 3. Representación gráfica de la estructura cristalina de $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$.



En pasados estudios, se ha demostrado que la familia de manganitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ suele presentar un ordenamiento de sus vacancias de oxígeno, generadas por una reducción en medio hidrógeno. En estos materiales bajo la composición $(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})_5\text{Mn}_5\text{O}_{13}$ ($x=0.1-0.3$), cuatro de cada cinco cationes Mn son Mn^{3+} , mientras que el quinto catión es $\text{Mn}^{(4-x)+}$, presentando así un comportamiento estructural idéntico al descrito en el material $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$, es decir contienen en su estructura cuatro pirámides Mn^{3+} ordenadas y un catión Mn octaédrico que cambia de carga desde Mn^{4+} para $x=0$ hasta Mn^{3+} en $x=0.3$, permitiendo la formación de túneles [23]. De este modo, lo que se busca aprovechar de la familia de las manganitas es precisamente su estabilidad en medio reductor descrito en la literatura.

Acoplando las dos ideas anteriores, es decir, la anisotropía estructural ofrecida por la familia de cupratos dopados y la estabilidad en medio reductor que brindan las manganitas mencionadas anteriormente, es que se propone entonces el estudio y síntesis del cuprato $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ por el método de Pechini modificado. Seguido de esto y con el objetivo de poder garantizar la estabilidad del material en

medio oxidante (cátodo) como reductor (anódico), se plantea realizar la síntesis del material en el aire, así como las respectivas pruebas de resistencia del material a la reducción en presencia de gas hidrógeno. Finalmente se procede a verificar la ausencia de reactividad con el material de electrolito BCZY por medio de un procedimiento de sinterización de los materiales a altas temperaturas que según experimentos previos y la literatura reportada por *Macías et al.* en su estudio preliminar es de 1000°C [21]. Éstos resultados son particularmente interesantes para probar la capacidad del material (o al menos de la estructura) para ser usado de forma simultánea en ambos lados de electrodo (ánodo y cátodo) de una celda SOFC.

2. METODOLOGÍA

En la Figura 4 se presenta un diagrama de flujo con el que se describen de manera general los pasos realizados para la síntesis y caracterización de la familia $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$.

Figura 4. Esquema general de la metodología propuesta.



A continuación, se describe detalladamente la metodología empleada para dar cumplimiento a los objetivos planteados.

2.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES A INVESTIGAR

Las muestras policristalinas de la familia $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ fueron preparadas empleando el método de síntesis de gel polimérico, derivado del método Pechini,

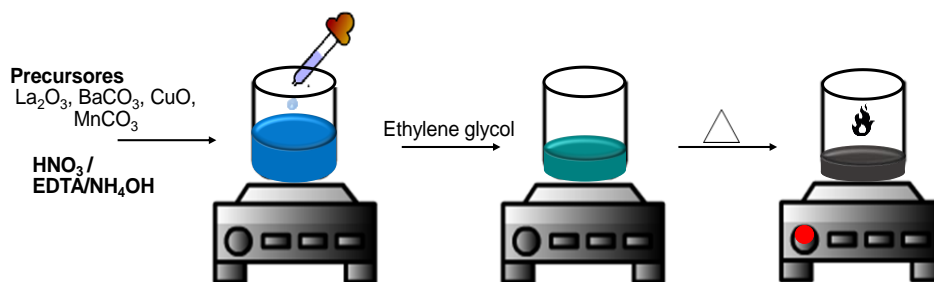
variando la composición x ($0 \leq x \leq 5$). Este método consiste en la formación de una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido (sol), seguido de hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). Tras la eliminación del disolvente, el gel deshidratado se calienta a la temperatura adecuada para obtener el producto deseado [24].

Para ello, se emplearán como precursores los respectivos óxidos o carbonatos de los iones metálicos especificados en la Tabla A1 del Anexo A. Las cantidades correspondientes a los precursores fueron calculadas de acuerdo a las relaciones estequiométricas presentes en el Anexo A, los cuales fueron previamente calcinados a $500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ (BaCO_3 , CuO) y $1000^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ (La_2O_3) para eliminar humedad y posibles carbonatos presentes (caso de La). Para el correcto cálculo de masa a utilizar de MnCO_3 , se realizó una prueba de pérdida de masa a $600^{\circ}\text{C}/5\text{h}$, este procedimiento se describe detalladamente en el Anexo A.

Inicialmente, se disuelve la cantidad estequiométrica de La_2O_3 en ácido nítrico ($\geq 65\%$ Merck), calculada según la cantidad de moles necesaria para cada uno de los precursores puestos en la reacción de conversión a nitratos más un exceso (el triple de la cantidad calculada), a 60°C en una placa calentadora con agitación durante 20 minutos. Posteriormente, se adicionan y se mezclan homogéneamente los precursores CuO y BaCO_3 ; pasados 10 min se adiciona a la mezcla el precursor MnCO_3 . Paralelamente, se prepara una solución acomplejante de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) ($\geq 99\%$ Alfa Aesar) en una relación molar de 1:1 EDTA/moles totales de cationes del compuesto, 5 mL de agua y 7 mL de hidróxido de Amonio ($\geq 25\%$ Merck), la cual se mantiene con agitación constante sin calentamiento. Después, esta solución es adicionada a la solución que contiene la mezcla de precursores manteniendo una agitación y un calentamiento constante (120°C) hasta obtener una solución translúcida y homogénea. Seguidamente, se agrega una solución de ácido cítrico en una relación molar de 1:1,5 EDTA/ácido cítrico, con el fin de garantizar una disolución completa de los precursores así como

de estabilizar la solución [18]. Al disminuir el volumen de la solución se agrega una cantidad de etilenglicol ($\geq 99\%$ Panreac) en relación 1,5 mL/g de producto final (ver Figura 5) que permite la formación del gel. Cabe resaltar que durante toda la síntesis se debe garantizar la homogeneidad, ya que durante el calentamiento se pueden presentar precipitaciones (tono opaco o lechoso); para ello se debe agregar hidróxido de amonio ($\geq 25\%$ Merck) lentamente hasta que la solución sea traslúcida y homogénea nuevamente.

Figura 5. Representación gráfica del protocolo de síntesis y secado en plancha.



Una vez obtenido el gel, éste se somete a calentamiento a 180°C durante varias horas hasta que llegue a un aspecto sólido y semi-seco. Finalmente, se lleva lentamente a 300 y 500°C durante 3 horas para obtener cenizas, las cuales se maceran previamente en un mortero de ágata para así prensar el polvo en forma de pastillas de 1 cm de diámetro a aproximadamente 500 psi; en nuestro caso, se calcinaron a 950°C durante 5 horas con una rampa de calentamiento de $300^\circ\text{C}/\text{h}$.

2.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

A los materiales obtenidos se realizó una caracterización estructural a temperatura ambiente mediante Difracción de Rayos-X de muestras policristalinas (DRXP). La

toma de datos fue realizada en un difractor D8- ADVANCE (BRUKER) operando en geometría Bragg-Brentano, equipado con un tubo de rayos-X (radiación de Cu-K α 1, con $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, 40 kV y 40 mA) usando un filtro de níquel y un detector unidimensional LynxEye. La adquisición de datos se realizó en el rango de 5-70° (2 θ) con un paso de 0,015° (2 θ) y un tiempo de integración de 1 segundo por paso para análisis Rietveld.

Esta técnica se utilizó para realizar una identificación rápida de las fases luego del tratamiento térmico, lo cual permitió saber si el método utilizado era el adecuado para evitar fases secundarias y/o impurezas en las muestras sintetizadas, así mismo para analizar y/u observar la evolución de la estructura cristalina con el aumento de la composición x. Los análisis estructurales de las fases se realizaron considerando los modelos iso-estructurales a los ya reportados en la base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas (ICSD, *Inorganic Crystal Structure Database*), y una vez comprobada su pureza se procedió a realizar un refinamiento estructural mediante el método Rietveld/Lebail [25], usando para ello el programa Fullprof [26] (Ver Anexo B) con el que se determinaron los parámetros de red de la celda y los factores de ajuste; estos resultados fueron comparados con los reportados por otros autores y/o base de datos de la ICDD. El programa calcula un perfil predeterminado según el grupo espacial (en negro) que se ajusta al difractograma experimental (en rojo) obtenido de cada muestra. La calidad del refinamiento se puede estimar ya sea mediante la curva azul que indica la diferencia entre los datos experimentales y el perfil calculado, o a partir de los factores de ajuste R_p , R_{wp} y χ^2 (Anexo B).

2.3. ESTABILIDAD EN MEDIO REDUCTOR

Con los materiales obtenidos puros se procedió a realizar el estudio de la estabilidad en medio reductor. Inicialmente, se realizó una purga haciendo pasar

un flujo de 4L/h de N₂ puro durante 15 minutos. Acto seguido, se programó el horno a una temperatura de 700°C durante 6 horas, se abrió la válvula de hidrógeno diluido seco (H₂/N₂) y la válvula de paso del gas por agua, para crear con ello la atmósfera húmeda, durante las 3 horas en las que se demoraba en llegar el horno a la temperatura indicada se mantuvo un flujo de aproximadamente 0,15 L/h y cuando se alcanzó dicha temperatura se aumentó a 3 L/h. Una vez transcurridas las 6 horas el flujo se disminuyó nuevamente a 0,15 L/h y se mantuvo así hasta alcanzar una temperatura de 200°C. Por último, se extrajo la muestra y se realizó el respectivo análisis mediante DRX, con el fin de observar si existían variaciones estructurales en la muestra y así realizar el respectivo análisis.

2.4. COMPATIBILIDAD CON EL ELECTROLITO

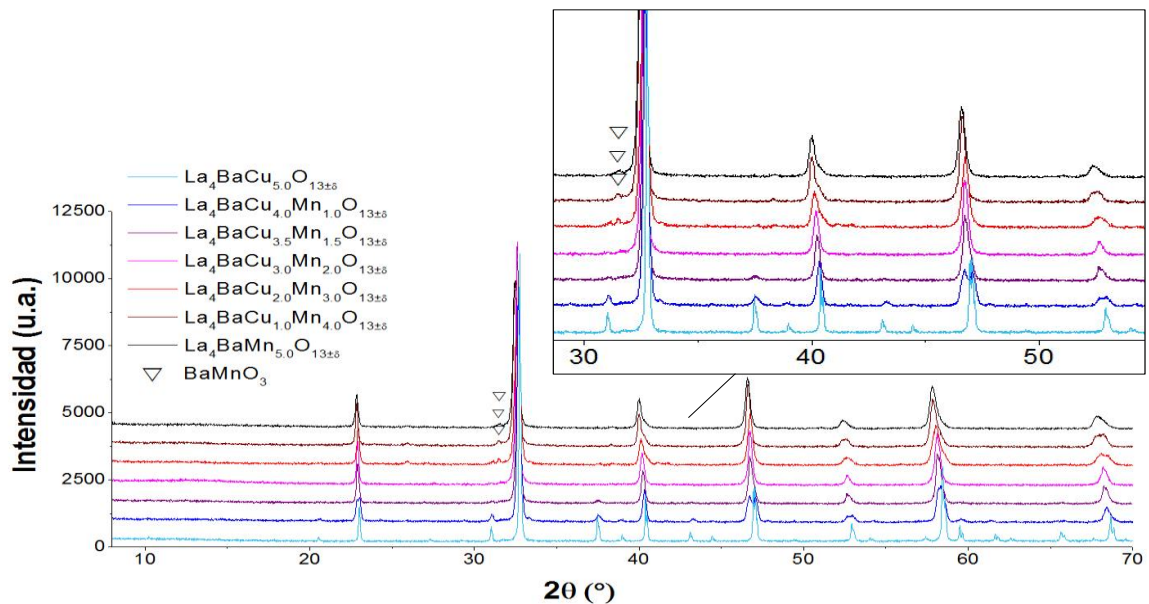
Según estudios previos a este, el material de electrodo LBCu es altamente reactivo con los electrolitos utilizados comercialmente en la fabricación de las SOFCs (YSZ y GDC) [21]. Por otra parte, se ha encontrado que para materiales con materiales similares a los de la fase LBCM, el electrolito BCZY (BaZr_{0,7}Ce_{0,2}Y_{0,1}) es compatible electroquímicamente [18], razón por la cual se estudió la compatibilidad del material sintetizado con este electrolito. Para el ensayo, se mezclaron cantidades iguales en masa del material de electrodo preparado y de electrolito y, en un mortero de ágata, la mezcla se maceró para asegurar su homogeneidad; esta se compactó en forma de pastillas a una presión de 500 psi y se calcinaron a la temperatura de máxima estabilidad del material reportada por *Macías et al.* [21](1000°C) durante 6 horas en aire (atmósfera oxidante) simulando un proceso de elaboración de celda SOFC. Posteriormente, las muestras se analizaron por difracción de rayos X antes y después de la calcinación para observar la posible formación de nuevas fases producto de la reacción entre los mismos o cambios estructurales en los materiales.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Realizada la síntesis por el método de Pechini modificado de los materiales correspondientes a la serie $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$. ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$), se procede a la comparación gráfica de los difractogramas correspondientes a cada valor de x (Figura 6).

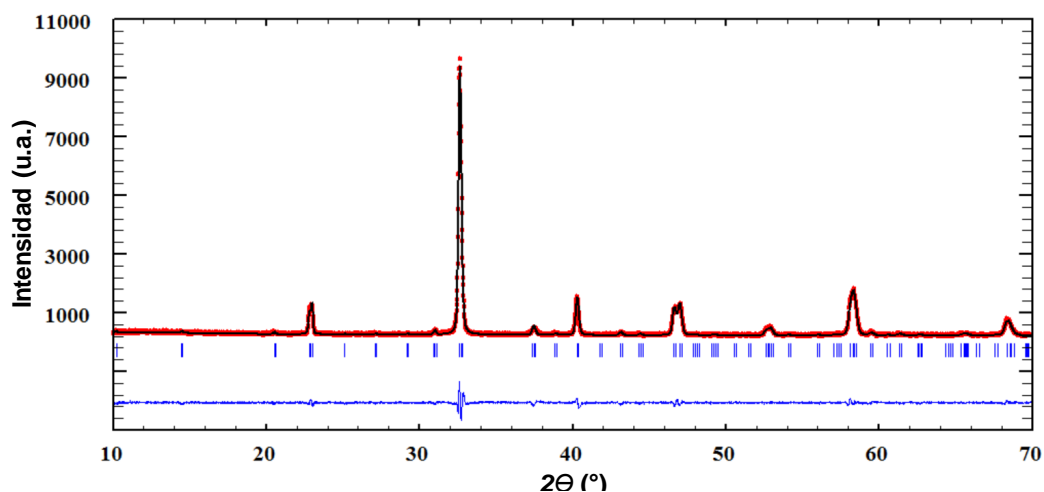
Figura 6. Evolución de los perfiles de difracción en función de la concentración de Mn en la serie $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$.



El estudio del comportamiento estructural con el aumento en la concentración de Mn se realizó tomando como base el compuesto $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\square}$ previamente analizado [13]. En la Figura 6 se observa la evolución de los difractogramas en función de la composición de Mn, y en el recuadro se muestra una ampliación de la evolución de algunos picos de mayor intensidad. Así mismo, se confirma la

pureza de las fases luego del tratamiento térmico en el aire a $T=950^{\circ}\text{C}/5\text{h}$, comparando el difractograma obtenido con el correspondiente al material base $\text{La}_4\text{BaCuO}_{13\pm\delta}$ reportado en la base de datos de la ICDD (Internacional Centre for Diffraction Data) [13]. La obtención de muestras completamente puras se da en las fases con $x=0, 1$ y 2 ; no obstante, para las composiciones de $x= 3, 4$ y 5 se observa la formación de una fracción muy pequeña de impureza de tipo BaMnO_3 , representada por dos picos situados aproximadamente a $2\theta=25,9^{\circ}$ y $31,4^{\circ}$ (Figura 6). Para confirmar lo anterior, se realizaron múltiples síntesis con el fin de verificar si se trataba de la formación de una fase paralela a causa de un error de tipo experimental. Sin embargo, al obtener los mismos resultados se concluyó que se trataba de un problema de condiciones de síntesis, ya que en medio oxidante a esa temperatura se favorecen las dos valencias Mn^{3+} y Mn^{4+} ; como la valencia más probable que posee el Mn dentro de la estructura de la impureza BaMnO_3 es Mn^{4+} , esta se forma en paralelo a la fase principal, siendo esta última de igual estequiometría pero de valencia principal del manganeso Mn^{3+} . Sin embargo, la presencia de esta impureza no tiene afectaciones posteriores para el estudio de la familia ni para comprobar la viabilidad en su uso como cátodo en celdas de combustible SOFC, a menos que se demuestre posteriormente su efecto destructivo. Se procedió a realizar el refinamiento estructural tipo Full Pattern Matching (FPM) de los materiales por el método Rietveld/Lebail [25], utilizando el programa FULLPROF [26] (Anexo B), que permitió la determinación de los parámetros de red reportados en la Tabla 2. Estos se compararon con los parámetros de red reportados previamente por *Michel et al.* [13] y *Macías et al.* [21] para el material de solo cobre. Un ejemplo de refinamiento se muestra en la Figura 7.

Figura 7. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld/Lebail para $\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{MnO}_{13\pm\delta}$.



El ajuste FPM se llevó a cabo usando una celda tetragonal (grupo espacial $P4/m$) para $x=0$ y 1 basados tanto en la comparación gráfica (Figura 7) como en la información reportada para la composición de partida $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ [13], ya que, por la secuencias de los picos de difracción, se observó que se mantenía el mismo grupo espacial hasta $x=1$. Por otra parte, estudios realizados por *Dhama et al.* [27] y *Trukhanov et al.* [28] sugieren que las familias ricas en La en la relación $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ poseen una estructura perovskita desordenada, con grupo espacial Romboédrico ($R-3c$), por lo que existe la probabilidad de una transición estructural de la fase ordenada tetragonal ($P4/m$) a una desordenada romboédrica ($R-3c$) en algún punto al aumentar las concentraciones con Mn.

Tabla 2. Parámetros de red refinados para la serie $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$

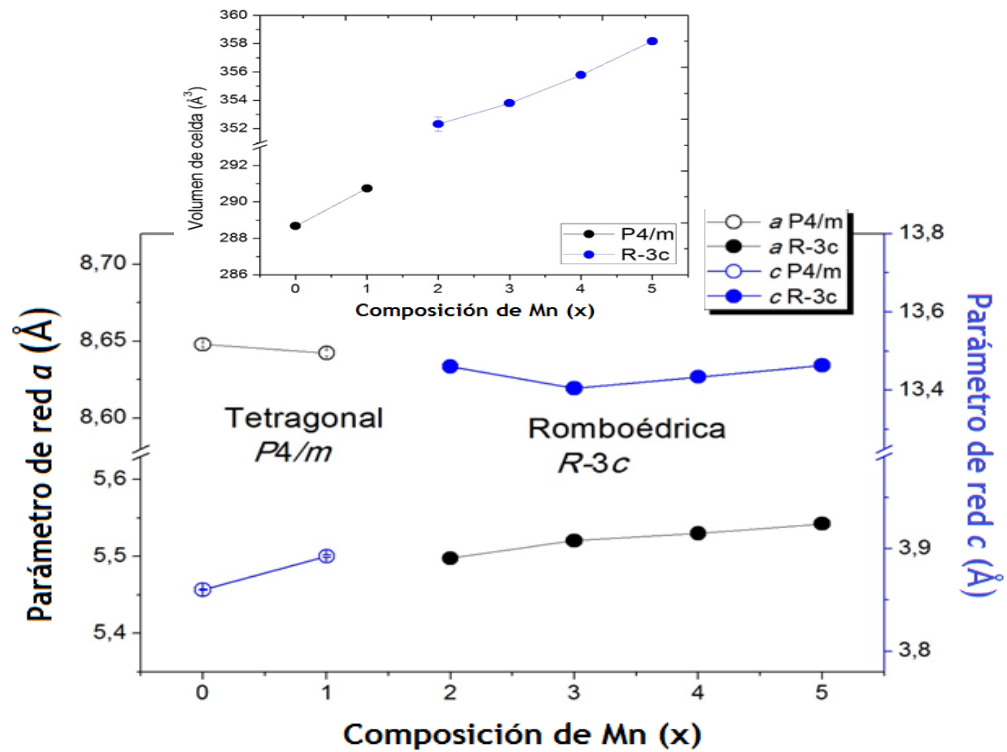
FAMILIA $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$								
x	Grupo espacial	a=b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	R _p	R _{wp}	R _{exp}	χ ²
0	$P4/m$	8,647(1)	3,8600(4)	288,67(4)	5,11	6,6	5,76	1,31
1	$P4/m$	8,642(2)	3,892(1)	290,74(14)	5,54	7,05	5,32	1,75
2	$R-3c$	5,497(4)	13,460(13)	352,31(50)	5,38	6,1	5,23	1,65

FAMILIA $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$								
x	Grupo espacial	a=b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	R _p	R _{wp}	R _{exp}	χ^2
3	<i>R-3c</i>	5,520(1)	13,404(1)	353,79(33)	4,7	6,53	5,23	1,54
	<i>P6₃/mmc</i>	5,700(3)	4,822(7)	135,88(23)				
4	<i>R-3c</i>	5,530(1)	13,433(5)	355,78(18)	4,95	6,4	5,26	1,48
	<i>P6₃/mmc</i>	5,692(7)	4,806(8)	134,87(33)				
5	<i>R-3c</i>	5,542(1)	13,463(4)	358,17(17)	4,93	6,34	5,53	1,31
	<i>P6₃/mmc</i>	5,704(4)	4,813(12)	135,652(37)				

Lo anterior cobra veracidad para las fases de composición $x=2, 3, 4$ y 5 , las cuales exhiben una estructura de tipo perovskita romboédrica desordenada con grupo espacial *R-3c*. En la Figura 6, se observa dicha transición al ver la desaparición de los picos menos intensos característicos de la estructura perovskita ordenada $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$. Para el caso de $x>3$, en los refinamientos también se tuvo en cuenta la fase de la impureza BaMnO_3 de estructura perovskita hexagonal de grupo espacial *P6₃/mmc* y parámetros de red $a = b = 5,7041 \text{ \AA}$ y $c = 4,8128 \text{ \AA}$ en la cual los octaedros MnO_6 se unen por sus caras y no por sus esquinas como en la fase de interés [29]. Cabe aclarar que en el momento en que la estructura se desordena, la nomenclatura de la fase debería pasar a ser de la forma $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$. No obstante, con el fin de evitar confusiones, se conservará la nomenclatura utilizada hasta este momento $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$, ya que no cambia la relación estequiométrica.

En la Figura 8 se observa la evolución de los parámetros de red en función de la composición de Mn (x) para ambas fases ordenada y desordenada.

Figura 8. Evolución de los parámetros de red refinados en función de la composición de Mn en el sistema $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$.



En el rango de $0 \leq x \leq 1$ cuando la fase es ordenada, los valores del parámetro a tienden a disminuir levemente y el parámetro c tiende a crecer a medida que la concentración de Mn aumenta en la estructura. Por otro lado, en el rango $2 \leq x \leq 5$ donde la fase es desordenada, los valores del parámetro a son menores a los de la fase ordenada y presentan un comportamiento de crecimiento. Por otra parte, el parámetro c no presenta un comportamiento totalmente constante, ya que este inicialmente disminuye para posteriormente aumentar hasta la máxima concentración de Mn ($x=5$). Este comportamiento puede estar influenciado por la presencia de la fase de la impureza BaMnO_3 .

Igualmente, se puede observar en el recuadro de la figura 8 que la sustitución de Cu por Mn conduce a un aumento de volumen tanto para el rango en que la fase es ordenada como desordenada, lo cual se puede explicar por el hecho de que los

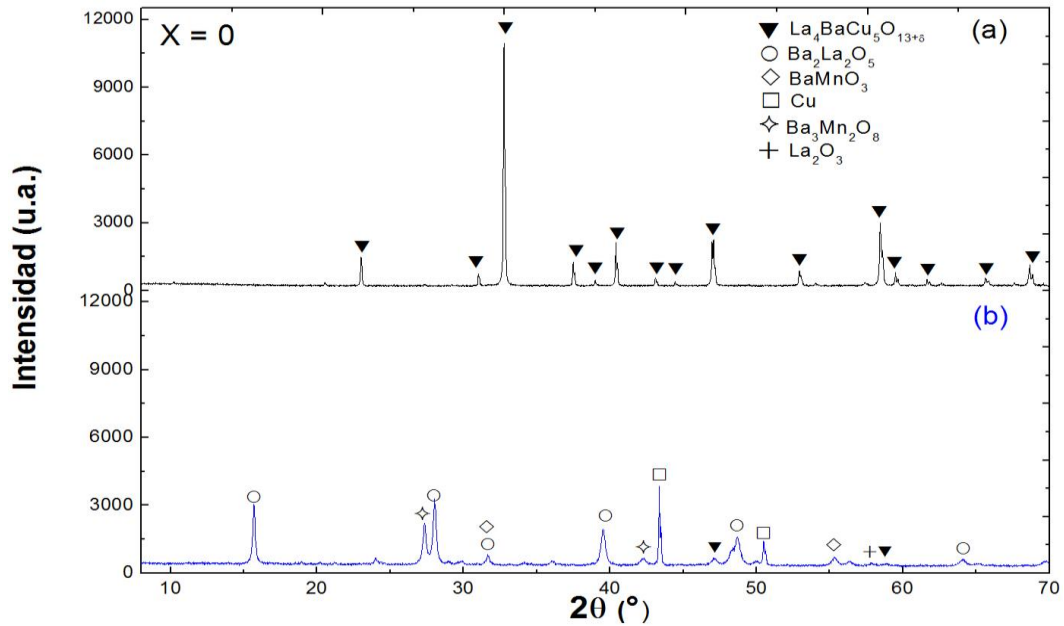
radios iónicos de los cationes Mn^{2+} y Mn^{3+} ($R_{Mn^{2+}}^{VI}=0.67 \text{ \AA}$ $R_{Mn^{3+}}^{VI}=0.58 \text{ \AA}$) son mayores que los radios iónicos que los del Cu^{3+} ($R_{Cu^{3+}}^{VI}=0.54 \text{ \AA}$) [30].

3.2. ESTABILIDAD EN MEDIO REDUCTOR (HIDRÓGENO DILUIDO HÚMEDO)

La evaluación de los materiales frente a la prueba de estabilidad en medio reductor se realizó para las composiciones $x = 0, 1, 2, 3, 4$ y 5 con el fin de determinar la viabilidad del material como ánodo mediante la simulación de un ambiente reductor compuesto por gas $3\%H_2/N_2$ a $700^\circ C$ en atmósfera húmeda durante 6 horas. Estas condiciones son las establecidas para el funcionamiento de una IT-SOFC en medio anódico [17].

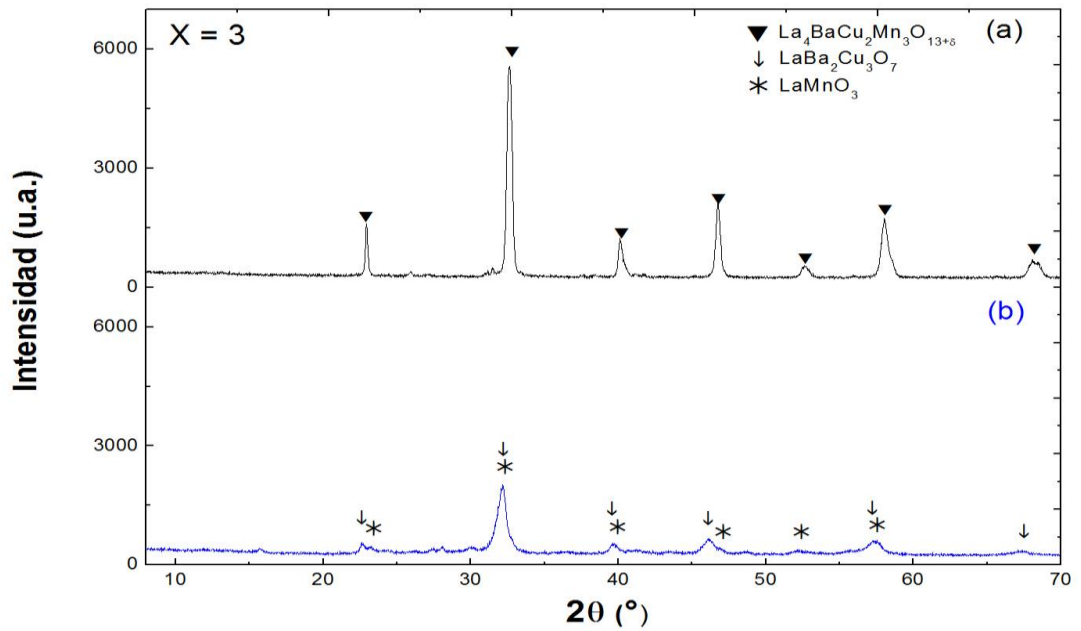
Los materiales de la serie $La_4BaCu_{5-x}Mn_xO_{13\pm\delta}$ presentan diferentes comportamientos ante dicho ambiente según la concentración de Mn en el material. En el rango de $0 \leq x \leq 2$ el material se descompone ante la exposición a la atmósfera reductora. Como muestra de esto, en la Figura 9 se representa la comparación de los difractogramas antes y después de la prueba de estabilidad en atmósfera reductora para la muestra $La_4BaCu_5O_{13\pm\delta}$. En el patrón de difracción es posible identificar claramente Cu metálico, La_2O_3 (precursores del material) y otras fases que se pudieron haber formado durante el calentamiento en hidrógeno. Este mismo comportamiento se presenta para las muestras de $x= 1$ y 2 (Figura D1 y D2, Anexo D)

Figura 9. Patrones de DRX de $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ (a) antes y (b) después de la prueba de estabilidad en atmósfera reductora.



En el caso de la fase $\text{La}_4\text{BaCu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{13\pm\delta}$ (Figura 10), el comportamiento empieza a ser diferente al mencionado anteriormente, ya que se observa que en este punto la fase tiende a mantener en gran parte su estructura, no obstante los picos del difractograma se ven alterados (más anchos) demostrando que la estructura ha perdido su cristalinidad; se observa también desdoblamiento de varios picos, correspondientes a la coexistencia de 2 fases de tipo perovskita luego de su reducción. En este caso entonces, y aunque no se evidencia la presencia de Cu metálico (sin embargo se ve que las secciones continuas no son del todo rectas y deben existir otras fases en el material), podemos concluir que estamos cerca del límite de estabilidad en medio reductor; en este caso el manganeso confiere al material un cierto grado de estabilidad, sin embargo no es lo suficiente para contrarrestar el efecto inestable del Cu en la fase.

Figura 10. Patrones de DRX de $\text{La}_4\text{BaCu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{13\pm\delta}$ (a) antes y (b) después de la prueba de estabilidad en atmósfera reductora.

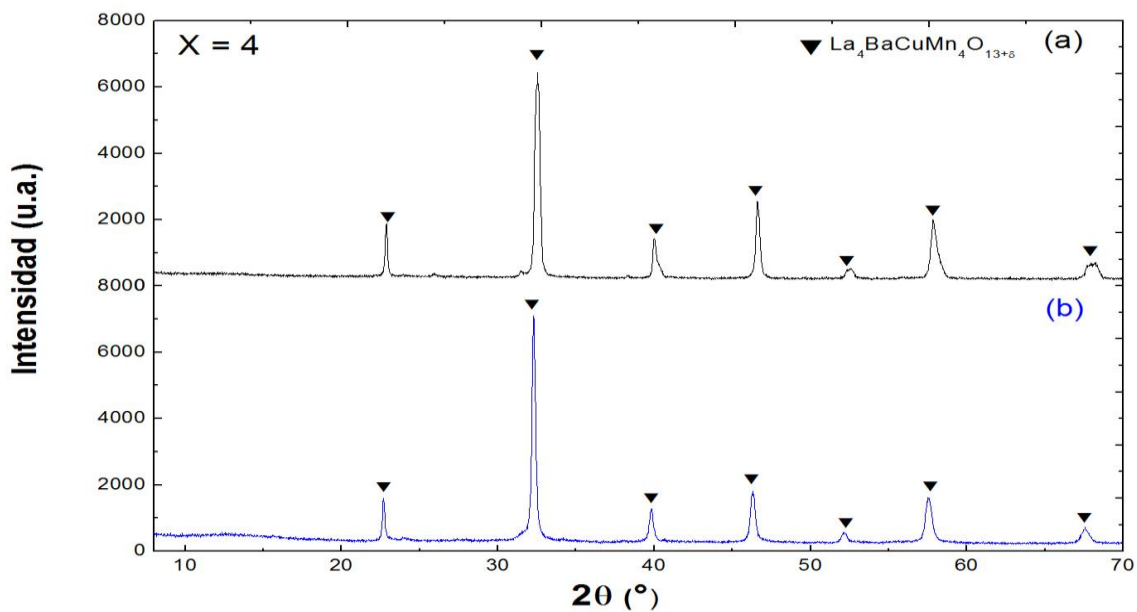


Por otro lado, al analizar los resultados para la fase de composición $x=4$, se observa que los difractogramas antes y después de la prueba son muy similares, lo que permite concluir que el material para esta composición es estable en medio reductor. Con el fin de verificar si se presentó un ordenamiento de la fase con el medio reductor se realizó el refinamiento Rietveld con la fase tetragonal ordenada $P4/m$, sin embargo se observó que no aparecían los picos correspondientes a esta fase, luego se hizo el mismo procedimiento con la fase romboédrica $R-3c$ que existía antes de la prueba. El refinamiento Rietveld (Figura C8, Anexo C) confirma este resultado, ya que al igual que en el caso de la fase en atmósfera oxidante, fue posible refinar la estructura utilizando una celda romboédrica (grupo espacial $R-3c$) y hexagonal $P6_3/mmc$ de la impureza BaMnO_3 , que después de la prueba no se logra apreciar tan fácilmente debido a la reducción del Mn^{4+} (Tabla 3). De este modo se puede afirmar que en medio de estas dos concentraciones ($x=3$ y 4) se encuentra el límite de estabilidad de la serie $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$.

Tabla 3. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld antes y después de la prueba de estabilidad en ambiente reductor para $\text{La}_4\text{BaCuMn}_4\text{O}_{13\pm\delta}$.

	Antes de prueba de H_2		Después de prueba de H_2	
	$\text{La}_4\text{BaCuMn}_4\text{O}_{13\pm\delta}$		$\text{La}_4\text{BaCuMn}_4\text{O}_{13\pm\delta}$	
Sistema Cristalino	Romboédrica	Hexagonal	Romboédrica	Hexagonal
Grupo espacial	$R-3c$	$P63/mmc$	$R-3c$	$P63/mmc$
a= b (Å)	5,530(1)	5,692(1)	5,547(3)	5,675(6)
c(Å)	13,433(5)	4,806(8)	13,583(16)	4,790(22)
Vol. (Å³)	355,78(18)	134,87(33)	361,96(57)	133,619(7)
χ^2		1,48		1,71
R_p		4,95		5,03
R_{wp}		6,4		6,53
R_{EXP}		5,26		4,99

Figura 11. Patrones de DRX de $\text{La}_4\text{BaCuMn}_4\text{O}_{13\pm\delta}$ (a) antes y (b) después de la prueba de estabilidad en atmósfera reductora.



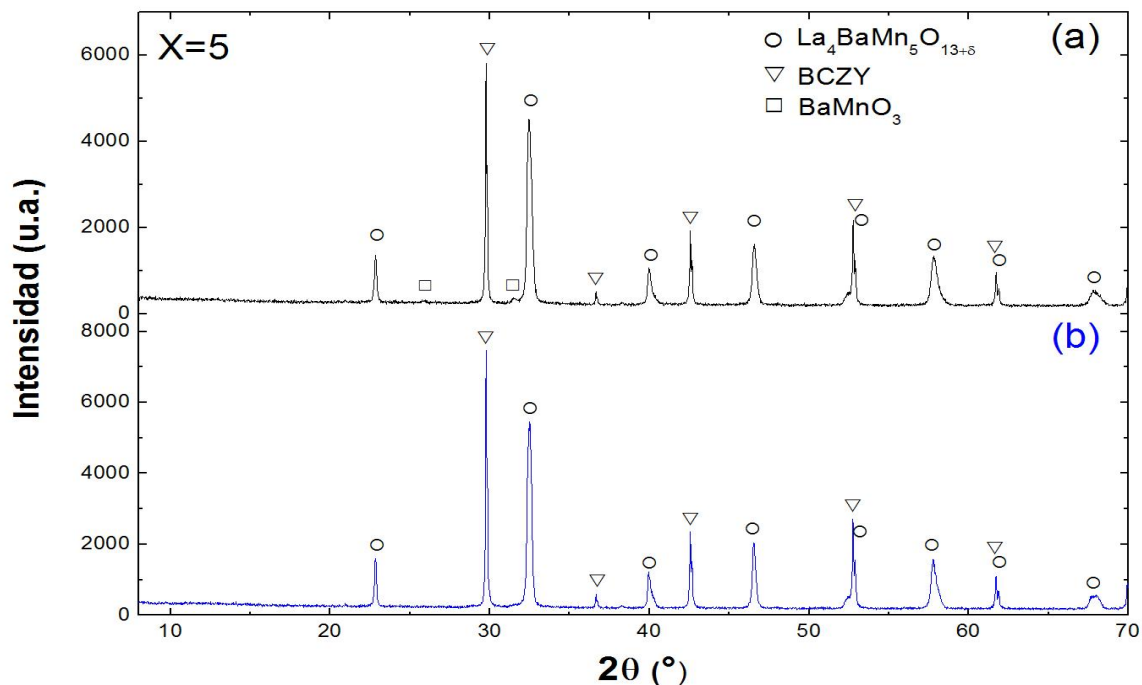
Siguiendo esta tendencia, el comportamiento de estabilidad se observa de igual forma para la composición $x=5$ (Figura D3, Anexo D) para la cual los difractogramas conservan los mismos picos característicos de la fase pura. Dicho comportamiento da la capacidad al material de ser usado como posible material de ánodo (además de cátodo) en una celda de combustible simétrica.

Los resultados favorables de esta prueba para $x \geq 3$ son consecuencia de la sustitución del Cu por Mn dentro de la estructura, este último debe tomar una valencia similar a la del Cu dentro de la fase, la cual es aproximadamente +2,44 [21]. Lo anterior no es del todo posible para el Mn, ya que su estado de oxidación más probable en medio oxidante está entre Mn^{3+}/Mn^{4+} , es por esto que el Mn tiende a trabajar con su valencia más cercana a la del Cu dentro de la estructura ($\sim Mn^{3+}$). Gracias a esto, el Mn le concede a la estructura un grado de oxidación global mayor que el Cu y por ende un potencial redox menor. Es por esto que cuando se somete la muestra de sólo Cu ($x=0$) a la prueba, ésta se destruye totalmente a causa de la reducción total del Cu, obteniendo Cu metálico dentro de la estructura; diferente a los resultados de las muestras de Mn $x=3, 4$ y 5 , donde si bien el manganeso puede que se reduzca, este no llegará a valencias menores a Mn^{2+} , con lo cual la muestra aún se mantiene estable. Cabe resaltar que para este análisis no se conoce el verdadero estado de oxidación del Mn de la fase dado que éste está directamente relacionado con el valor de δ , que se define por el porcentaje de vacancias de oxígeno dentro de la estructura y se determina con métodos de análisis como ATG en medio reductor y difracción de neutrones (*Neutron Powder Diffraction*) [31], lo cual no está contemplado dentro del alcance de este proyecto.

3.3. ESTUDIO DE REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO BCZY

El estudio de la reactividad de los materiales $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13}$ $0 \leq x \leq 5$ con el material de electrolito BCZY se realizó en atmósfera oxidante a más alta temperatura que la de síntesis, de manera a evaluar la compatibilidad química entre ellos usando las condiciones de elaboración de la capa de electrodo de una SOFC. Realizada la prueba para cada mezcla a 1000°C por 6 horas [21], los resultados demuestran que no existe una reactividad destructiva entre el electrolito BCZY y el material $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13 \pm \delta}$, ya que los difractogramas no presentan picos adicionales que indiquen la formación de nuevas fases (Figuras D4 a D8, Anexo D). En particular, se puede apreciar con más detalle el resultado de la reactividad de los materiales $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13 \pm \delta}$ ($x=0, 1$ y 2) + BCZY a partir de los resultados de los refinamientos por el método Rietveld (Figura C10 a C15, Anexo C); esos comprueban que el material $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13 \pm \delta}$ ($x=0, 1$ y 2) no reacciona con el electrolito BCZY dado que ambos juegos de parámetros de red son similares antes y después de la calcinación (Tabla D2 a D4, Anexo D). Por otro lado, las fases con composición $x=3, 4$ y 5 presentaron un comportamiento particularmente interesante. Si bien en estas muestras tampoco se encuentra ninguna evidencia de reacción entre el material y el electrolito, se puede apreciar que la fase que corresponde a la impureza nombrada anteriormente BaMnO_3 ya no existe después de someterse al tratamiento térmico, tal como se muestra en la Figura 12 para $x=5$.

Figura 12. Patrones de DRX de $\text{La}_4\text{BaMn}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ (a) antes y (b) después del tratamiento térmico a $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$.



Dicho comportamiento sugiere que la desaparición de esta impureza está directamente influenciada por la temperatura del tratamiento térmico de la reactividad [27] [33] la cual al ser aumentada disminuye el estado de oxidación del Manganese Mn^{3+} , favoreciendo así únicamente la formación de la fase de interés o su disolución en la fase perovskita. Es posible también que la fase se haya sencillamente disuelto en la perovskita BCZY. En base a lo anterior y con el fin de verificar la conservación de los parámetros de red, se realizó el refinamiento estructural de las muestras por el método Rietveld (Figuras C16 a C21, Anexo C). Los resultados del refinamiento para $x=5$ se encuentran en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld antes y después de la prueba de reactividad $\text{La}_4\text{BaMn}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ + BCZY

	Mezcla sin calcinar			Mezcla calcinada	
	$\text{La}_4\text{BaMn}_5\text{O}_{13\pm\delta}$	BaMnO_3	BCZY	$\text{La}_4\text{BaMn}_5\text{O}_{13\pm\delta}$	BCZY
Sistema Cristalino	Rombo	Hexagonal	Cúbico	Rombo	Cúbico
Grupo espacial	<i>R-3c</i>	<i>P36/mmc</i>	<i>Pm3m</i>	<i>R-3c</i>	<i>Pm3m</i>
a = b (Å)	5,512(3)	5,717(6)	4,251(1)	5,518(1)	4,253(1)
c(Å)	13,569(1)	5,717(6)	4,221 (1)	13,584(9)	4,253(1)
Vol. (Å³)	357,13(33)	136,93(15)	76,84(3)	358,22(33)	76,98(3)
χ^2		2,14		2,4	
R_p		8,09		6,29	
R_{wp}		5,53		8,46	
R_{EXP}		2,14		5,47	

Los parámetros de red para $x = 3, 4$ y 5 presentan una variación en sus magnitudes; para el caso de la muestra de composición $x=5$ en la fase romboédrica *R-3c* los parámetros de red poseen un leve crecimiento después de la calcinación pasando de $a= 5,512(3)$ Å a $a=5,518(1)$ Å y $c=13,569(1)$ Å a $c=13,584(9)$ Å; de igual forma, se observó un aumento del volumen de celda. Esto puede ser consecuencia de la interdifusión catiónica que se podría presentar entre los iones del material de electrodo y el electrolito. En este caso existe la posibilidad de que algunos iones de Ce^{4+} , Zr^{4+} o Y^{4+} ($R_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{VI}}=0.87$ Å, $R_{\text{Zr}^{4+}}^{\text{VI}}=0.72$ Å $R_{\text{Y}^{4+}}^{\text{VI}}=0.9$ Å) tomen la posición del Mn^{3+} y Mn^{4+} ($R_{\text{Mn}^{3+}}^{\text{VI}}=0,58$ Å, $R_{\text{Mn}^{4+}}^{\text{VI}}=0.53$ Å), por lo que al presentar radios iónicos mayores que los del Mn en la estructura se dé esta variación en los parámetros y aumento del volumen de celda [30][32].

4. CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar las muestras de la serie $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ para valores de $x = 0, 1, 2, 3, 4$ y 5 a 950°C mediante el método sol-gel comprobando la pureza de las fases $x = 0, 1$ y 2 e identificando una impureza de BaMnO_3 en $x = 3, 4$ y 5 la cual no afecta el desempeño del material como electrodo en SOFCs.

Se identificó una transición de la estructura ordenada tetragonal de grupo espacial $P4/m$ a desordenada romboédrica de grupo espacial $R-3c$ con el aumento de la concentración de Mn en la serie para las muestras de composiciones $x \geq 2$

La sustitución limitada de Mn en el sitio del Cu en la estructura, para las composiciones $x < 3$ no confiere estabilidad al material en atmósfera reductora descartando su posible aplicación como material de electrodo de celda simétrica. Sin embargo, al alcanzar composiciones de $x \geq 3$, el material presenta la estabilidad en este medio y por ende se comprueba la posibilidad de aplicación como material de electrodo en celdas de combustible simétricas para estas composiciones.

Ninguno de los materiales preparados presenta reactividad química mezclándolos con el electrolito BCZY en atmósfera oxidante, luego de someterse a un tratamiento térmico de 1000°C durante 6 horas. Esto es un requisito importante para que se pueda usar como material de electrodo de celda SOFC, ya que necesita pasar por una etapa de elaboración a una temperatura un poco superior a la temperatura de síntesis.

5. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar la síntesis de la familia $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ para $x = 3, 4$ y 5 a temperaturas mayores a 950°C para comprobar la influencia de la temperatura en la desaparición de la fase BaMnO_3 ; de manera alterna, se podría sintetizar en medio inerte para evitar la formación de dicha impureza.

Se sugiere realizar la prueba de estabilidad en medio reductor de los materiales correspondientes a composiciones $x = 3, 4$ y 5 en gas hidrógeno diluido seco y a temperatura de 800°C para comprobar la resistencia de estos materiales a ambientes más agresivos. De igual forma se plantea aumentar el tiempo de exposición del material al medio reductor para verificar su aplicación para una celda en operación.

Se recomienda utilizar técnicas de titulación yodométrica para determinar los números de oxidación de los metales de transición Cu y Mn en la fase y así conocer la estequiometría real del oxígeno δ .

Se recomienda la realización de un análisis microestructural por medio de técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) o Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para confirmar la ausencia de reactividad química, puesto que la técnica de DRX no es suficientemente sensible para la identificación de muy baja cantidad de impurezas.

REFERENCAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] L. H. Balza, R. Espinasa, y T. Serebrisky, «¿Luces Encendidas? Necesidades de Energía para América Latina y el Caribe al 2040», 2015.
- [2] T. Foley, K. Thornton, R. Hinrichs-rahlfes, S. Sawyer, M. Sander, R. Taylor, S. Teske, H. Lehmann, M. Alers, y D. Hales, «Renewables 2015 Global status report», Paris, 2015.
- [3] H. García, A. Corredor, L. Calderón, y M. Gómez, «Análisis costo beneficio de energías renovables no convencionales en Colombia», 2013.
- [4] UPME y BID, «Integración de las energías renovables no convencionales en Colombia», Bogotá, 2015.
- [5] J. M. Smith, H. C. Van Ness, y M. M. Abbott, *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química*. McGraw Hill, 2005.
- [6] J. C. Ruiz Morales, J. Canales Vázquez, D. Marero López, J. Peña Martínez, D. Pérez Coll, P. Núñez, C. Rodríguez Placeres, B. Ballesteros, y C. Savaniu, *Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC)*. Tenerife, España: Gráficas Tenerife S.A., 2008.
- [7] J. Alvarado-Flores y L. Ávalos-Rodríguez, «Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)», *Rev. Mex. Física*, vol. 59, pp. 66-87, 2013.

- [8] C. Sun y U. Stimming, «Recent anode advances in solid oxide fuel cells», *J. Power Sources*, vol. 171, n.º 2, pp. 247-260, 2007.
- [9] M. A. Murcia y J. D. García, «La_{0,5}Sr_{1,5}MnO₄ como potencial material de electrodo en SOFC- Síntesis, Caracterización y Desempeño electroquímico», Universidad Industrial de Santander, 2014.
- [10] L. Zhu, R. Ran, M. Tadé, W. Wang, y Z. Shao, «Perovskite materials in energy storage and conversion», *Asia-Pacific J. Chem. Eng.*, n.º August, 2016.
- [11] D. A. Garcés y L. V. Mogni, «Estudio de perovskitas LaBaCo₂O_{6-δ}: Propiedades de alta temperatura y su evaluación como potenciales materiales para celdas de combustible o electrolíticas de óxido sólido.», Universidad Nacional de Cuyo.
- [12] M. Liu, M. E. Lynch, K. Blinn, F. M. Alamgir, y Y. Choi, «Rational SOFC material design: New advances and tools», *Mater. Today*, vol. 14, n.º 11, pp. 534-546, 2011.
- [13] C. Michel, L. Er-Rakho, y B. Raveau, «The oxygen defect perovskite La₄BaCu₅O_{13+δ}, a metallic conductor», *Mater. Res. Bull.*, vol. 20, n.º 6, pp. 667-671, 1985.
- [14] H. Z. I. El-Shinawi, «Synthesis and characterization of cobalt-containing perovskite-type oxides», 2010.
- [15] W. Z. Zhu y S. C. Deevi, «A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 362, n.º 1-2, pp. 228-239, 2003.

- [16] H. Yokokawa, «Overview of Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells», en *Fuel Cells and Hydrogen Energy*, n.º 5, T. Ishihara, Ed. Japan, 2009, pp. 17-47.
- [17] S. Pang, X. Jiang, X. Li, Z. Su, H. Xu, Q. Xu, y C. Chen, «Characterization of cation-ordered perovskite oxide $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathode of intermediate-temperature solid oxide fuel cells», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, n.º 8, pp. 6836-6843, 2012.
- [18] X. Zhang, J. Zhou, y Y. Wang, «Novel layered perovskite GdBaCuFeO_{5+x} as a potential cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells», *Ionics (Kiel)*, vol. 19, n.º 6, pp. 941-945, 2013.
- [19] J. Lu, Y. M. Yin, J. Li, L. Xu, y Z. F. Ma, «A cobalt-free electrode material $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for symmetrical solid oxide fuel cells», *Electrochem. commun.*, vol. 61, n.º July 2016, pp. 18-22, 2015.
- [20] H. Yu y K. Fung, « $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ as new cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells», *Mater. Res. Bull.*, vol. 38, pp. 231-239, 2003.
- [21] M. A. Macias, M. V. Sandoval, N. G. Martinez, S. Vázquez-Cuadriello, L. Suescun, P. Roussel, K. Świerczek, y G. H. Gauthier, «Synthesis and preliminary study of $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ and $\text{La}_{6.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Cu}_8\text{O}_{20\pm\delta}$ ordered perovskites as SOFC/PCFC electrode materials», *Solid State Ionics*, pp. 1-8, 2015.
- [22] C. Shivakumara, «Rapid Synthesis and Characterization of an Oxygen-Deficient Defect Perovskite $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ Phase», *ISRN Ceram.*, vol. 2011,

n.º 3, pp. 1-4, 2011.

- [23] L. Suescun, B. Dabrowski, S. Remsen, y J. Mais, «Synthesis and structural characterization of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{2.6+\delta}$ ($0.1 < x < 0.4$) compounds displaying compressed octahedral coordination of $\text{Mn}_{(4-5x)}$ », *J. Solid State Chem.*, vol. 182, n.º 1, pp. 187-195, 2009.
- [24] N. K. A. K. Haghi, Ajesh K. Zachariah, *Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Applications*. 2013.
- [25] R. A. Young, *The Rietveld Method*. 1993.
- [26] J. Rodríguez-Carvajal, *An introduction to the program FullProf 2000*. France, 2001.
- [27] R. Dhama, C. Nayek, C. Thirnal, y P. Murugavel, «Enhanced magnetic properties in low doped $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x=0, 0.1$ and 0.2) nanoparticles», *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 364, pp. 125-128, 2014.
- [28] S. V. Trukhanov, «Magnetic and magnetotransport properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ perovskite manganites», *J. Mater. Chem.*, vol. 13, n.º 2, pp. 347-352, 2003.
- [29] S. Balamurugan, K. S. A. Mini, T. S. G. Raja, y P. Parthiban, «Mechano-Thermal Synthesis and Characterization of BaMnO_3 Nano-Needles», *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 15, n.º 8, pp. 5978-5986, 2015.
- [30] R. D. Shannon y C. T. Prewitt, «Effective ionic radii and crystal chemistry», *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 32, n.º 5, pp. 1427-1441, 1970.
- [31] R. M. Ibberson y W. I. F. David, «Neutron powder diffraction», *Struct.*

Determ. from powder Diffr. data, pp. 88-97, 2006.

- [32] N. Nasani, P. A. N. Dias, J. A. Saraiva, y D. P. Fagg, «Synthesis and conductivity of Ba(Ce,Zr,Y)O_{3-δ} electrolytes for PCFCs by new nitrate-free combustion method», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, n.º 20, pp. 8461-8470, 2013.

BIBLIOGRAFÍA

ALVARADO-FLORES J. y ÁVALOS-RODRIGUEZ L., «Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)», Rev. Mex. Física, vol. 59, pp. 66-87, 2013.

BALAMURUGAN S., MINI K. S. A., RAJA T. S. G., y PARTHIBAN P., «Mechano-Thermal Synthesis and Characterization of BaMnO₃ Nano-Needles», J. Nanosci. Nanotechnol., vol. 15, n.o 8, pp. 5978-5986, 2015.

BALZA. H., ESPINASA R., y SEREBRISKY T., «¿Luces Encendidas? Necesidades de Energía para América Latina y el Caribe al 2040», 2015.

DHAMA R., NAYEK C., THIRMAL C., y MURUGAVEL P., «Enhanced magnetic properties in low doped La_{1-x}Ba_xMnO_{3+δ} (x=0, 0.1 and 0.2) nanoparticles», J. Magn. Mater., vol. 364, pp. 125-128, 2014.

EL-SHINAWI H. Z. I., «Synthesis and characterization of cobalt-containing perovskite-type oxides», 2010.

FOLEY T., THORNTON K., HINRICHS-RAHLWES R., SAWYER S., SANDER M., TAYLOR R., TESKE S., LEHMANN H., ALERS M., y HALES D., «Renewables 2015 Global status report», Paris, 2015.

GARCÉS D. A. y MOGNI L. V., «Estudio de perovskitas LaBaCo₂O_{6-δ}: Propiedades de alta temperatura y su evaluación como potenciales materiales para celdas de combustible o electrolíticas de óxido sólido.», Universidad Nacional de Cuyo.

GARCÍA H., CORREODOR A., CALDERÓN L., y GÓMEZ M., «Análisis costo beneficio de energías renovables no convencionales en Colombia», 2013.

HAGHI N. K. A. K., ZACHARIAH Ajesh K., Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Applications. 2013.

IBBERSON R. M. y DAVID W. I. F., «Neutron powder diffraction», Struct. Determ. from powder Diffr. data, pp. 88-97, 2006.

LIU M., LYNCH M. E., BLINN K., ALAMGIR F. M., y CHOI Y., «Rational SOFC material design: New advances and tools», Mater. Today, vol. 14, n.o 11, pp. 534-546, 2011.

LU J., YIN Y. M., LI J., XU L., y MA Z. F., «A cobalt-free electrode material $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for symmetrical solid oxide fuel cells», Electrochem. commun., vol. 61, n.o July 2016, pp. 18-22, 2015.

MACIAS M. A., SANDOVAL M. V., MARTINEZ N. G., VÁZQUEZ-CUADRIELLO S., SUESCUN L., ROUSSEL P., ŚWIERCZEK K., y GAUTHIER G. H., «Synthesis and preliminary study of $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ and $\text{La}_{6.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Cu}_8\text{O}_{20\pm\delta}$ ordered perovskites as SOFC/PCFC electrode materials», Solid State Ionics, pp. 1-8, 2015.

MICHEL C., ER-RAKHO L., y RAVEAU B., «The oxygen defect perovskite $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$, a metallic conductor», Mater. Res. Bull., vol. 20, n.o 6, pp. 667-671, 1985.

MURCIA M. A. y GARCÍA J. D., « $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ como potencial material de electrodo en SOFC- Síntesis, Caracterización y Desempeño electroquímico», Universidad Industrial de Santander, 2014.

NASANI N., P. A. DIAS N., J. SARAIVA A., y FAGG D. P., «Synthesis and conductivity of $\text{Ba}(\text{Ce,Zr,Y})\text{O}_{3-\delta}$ electrolytes for PCFCs by new nitrate-free combustion method», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, n.o 20, pp. 8461-8470, 2013.

PANG S., JIANG X., LI X., SU Z., XU H., XU Q., y CHEN C., «Characterization of cation-ordered perovskite oxide $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathode of intermediate-temperature solid oxide fuel cells», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, n.o 8, pp. 6836-6843, 2012.

RODRÍGUEZ-CARVAJAL J., *An introduction to the program FullProf 2000*. France, 2001.

RUIZ MORALES J. C., CANALES VÁZQUEZ J., MARERO LÓPEZ D., PEÑA MARTINEZ J., PÉREZ COLL D., NÚÑEZ P., RODRIGUEZ PLACERES C., BALLESTEROS B., y SAVANIU C., *Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC)*. Tenerife, España: Gráficas Tenerife S.A., 2008.

SHANNON R. D. y PREWITT C. T., «Effective ionic radii and crystal chemistry», *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 32, n.o 5, pp. 1427-1441, 1970.

SHIVAKUMARA C., «Rapid Synthesis and Characterization of an Oxygen-Deficient Defect Perovskite $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ Phase», *ISRN Ceram.*, vol. 2011, n.o 3, pp. 1-4, 2011.

SMITH J. M., VAN NESS H. C., y ABBOTT M. M., *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química*. McGraw Hill, 2005.

SUESCUN L., DABROWSKI B., REMSEN S., y MAIS J., «Synthesis and structural characterization of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{2.6+\delta}$ ($0.1 < x < 0.4$) compounds displaying

compressed octahedral coordination of $Mn_{(4-5x)}$ », J. Solid State Chem., vol. 182, n.o 1, pp. 187-195, 2009.

SUN C. y STIMMING U., «Recent anode advances in solid oxide fuel cells», J. Power Sources, vol. 171, n.o 2, pp. 247-260, 2007.

TRUKHANOV S. V., «Magnetic and magnetotransport properties of $La_{1-x}Ba_xMnO_{3-x/2}$ perovskite manganites», J. Mater. Chem., vol. 13, n.o 2, pp. 347-352, 2003.

UPME y BID, «Integración de las energías renovables no convencionales en Colombia», Bogotá, 2015.

YOKOKAWA H., «Overview of Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells», en Fuel Cells and Hydrogen Energy, n.o 5, T. Ishihara, Ed. Japan, 2009, pp. 17-47.

YOUNG R. A., The Rietveld Method. 1993.

YU H. y FUNG K., « $La_{1-x}Sr_xCuO_{2.5-\delta}$ as new cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells», Mater. Res. Bull., vol. 38, pp. 231-239, 2003.

ZHANG X., ZHOU J., y WANG Y., «Novel layered perovskite $GdBaCuFeO_{5+x}$ as a potential cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells», Ionics (Kiel), vol. 19, n.o 6, pp. 941-945, 2013.

ZHU L., RAN R., TADÉ M., WANG W., y SHAO Z., «Perovskite materials in energy storage and conversion», Asia-Pacific J. Chem. Eng., n.o August, 2016.

ZHU W. Z. y DEEVI S. C., «A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells», Mater. Sci. Eng. A, vol. 362, n.o 1-2, pp. 228-239, 2003.

ANEXOS

ANEXO A. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA LA SÍNTESIS DE LA FASE $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$

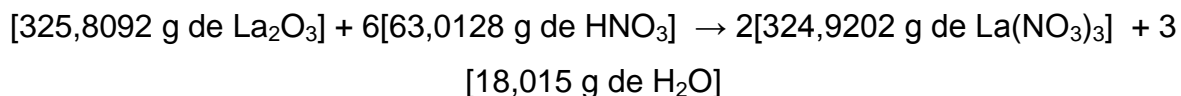
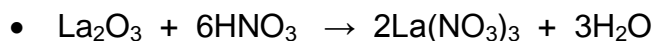
Consideraciones preliminares:

Los reactivos de partida son los siguientes:

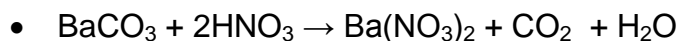
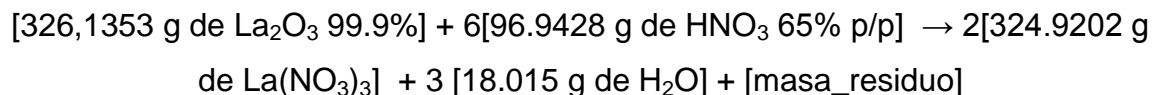
Tabla A1. Descripción de precursores utilizados.

PRECURSOR	FÓRMULA QUÍMICA	PUREZA	LABORATORIO
Óxido de Lantano	La_2O_3	99,90%	Alfa Aesar
Carbonato de Bario	BaCO_3	99,80%	Alfa Aesar
Óxido de Cobre	CuO	99,70%	Alfa Aesar
Carbonato de Manganeso	MnCO_3	99,90%	Sigma Aldrich

1. Descripción de las reacciones de los precursores con ácido nítrico:



Como los reactivos no son puros:



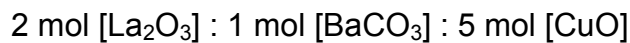
- $\text{CuO} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

2. Cálculos estequiométricos para la preparación de la fase $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{-xMn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$

Preparación de $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$

Relación molar: La:Ba:Cu \rightarrow 4:1:5

Entonces:



$$2*[325,8092 \text{ g de La}_2\text{O}_3] : [197,3489 \text{ g de BaCO}_3] : 5[79.5394 \text{ g de CuO}]$$

$$\text{Gramos de mezcla} = (2*325,8092) + (197,3489) + (5*79.5394)$$

$$\text{Gramos de mezcla} = 1246,6643\text{g}$$

Para preparar ~1,5 g de muestra:

$$1,5 \text{ g mezcla} * 2 * \frac{[325,8092\text{g de La}_2\text{O}_3 \text{ 99.9\%}]}{[1246,6643\text{g mezcla}]} = 0,7840 \text{ g de La}_2\text{O}_3$$

$$1,5 \text{ g mezcla} * \frac{[197,3489\text{g de BaCO}_3 \text{ de 99.8\%}]}{[1246,6643 \text{ g mezcla}]} = 0,2375 \text{ g de BaCO}_3$$

$$1,5 \text{ g mezcla} * 5 * \frac{[79.5394\text{g de CuO 99\%}]}{[1246,6643 \text{ g mezcla}]} = 0,4785 \text{ g de CuO}$$

Finalmente:

$$[0,7840 \text{ g de La}_2\text{O}_3] : [0,2375 \text{ g de BaCO}_3] : [0,4785 \text{ g de CuO}]$$

Preparación de $\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{MnO}_{13\pm 5}$

Relación molar: La:Ba:Cu:Mn \rightarrow 4:1:4:1

Entonces:

$$2 \text{ mol } [\text{La}_2\text{O}_3] : 1 \text{ mol } [\text{BaCO}_3] : 5 \text{ mol } [\text{CuO}] : 0,5 \text{ mol } [\text{Mn}_2\text{O}_3]$$

$$2*[325,8092 \text{ g de La}_2\text{O}_3] : [197,3489 \text{ g de BaCO}_3] : 4[79.5394 \text{ g de CuO}]$$

$$: 0,5 [157,8742\text{g de Mn}_2\text{O}_3]$$

$$\text{Gramos de mezcla} = (2*325,8092) + (197,3489) + (4*79.5394) + (0,5*157,8742)$$

$$\text{Gramos de mezcla} = 1246,0620 \text{ g}$$

Para preparar ~1,5 g de muestra:

$$1,5 \text{ g mezcla} * 2 \frac{[325,8092 \text{ g de La}_2\text{O}_3]}{[1246,0620 \text{ g mezcla}]} = 0,7844\text{g de La}_2\text{O}_3$$

$$1,5 \text{ g mezcla} * \frac{[197,3489\text{g de BaCO}_3]}{[1246,0620 \text{ g mezcla}]} = 0,2376\text{g de BaCO}_3$$

$$1,5 \text{ g mezcla} * 4 \frac{[79.5394\text{g de CuO}]}{[1246,0620 \text{ g mezcla}]} = 0,3830\text{g de CuO}$$

$$1,5 \text{ g mezcla} * 0,5 \frac{[157,8742 \text{ g de Mn}_2\text{O}_3]}{[1246,0620 \text{ g mezcla}]} = 0,0950\text{g de Mn}_2\text{O}_3$$

Con el fin de determinar los gramos necesarios de Carbonato de Manganeso se debe multiplicar los gramos de Oxido de manganeso calculados anteriormente con el factor de pérdida de peso del Carbonato de Manganeso, el cual fue estimado calcinando tres muestras de carbonato de manganeso a 600°C por 5 horas y haciendo una relación de sus pesos antes y después de la calcinación:

Tabla A2. Resultados por prueba pérdida de peso de MnCO₃.

	ANTES [g]	DESPUES [g]	RELACIÓN
Muestra 1	0,7010	0,472	1,4852
Muestra 2	0,5687	0,3833	1,4837
Muestra 3	0,8528	0,5749	1,4834
	Promedio		1,4841

$$PPMnCO_3 = 1,4841$$

Entonces:

$$\text{Gramos de MnCO}_3 = 1,4841 * 0,0950 = 0,1410 \text{ g}$$

De este modo:

$$[0,7844 \text{ g de La}_2\text{O}_3] : [0,2376 \text{ g de BaCO}_3] : [0,3830 \text{ g de CuO}] : [0,1410 \text{ g de MnCO}_3]$$

En la Tabla A3 se presenta un resumen de los gramos de precursores necesarios para la síntesis de cada fase:

Tabla A3. Masa de precursores necesarios para la síntesis por el método sol-gel de cada fase.

FASE	La ₂ O ₃ g	BaCO ₃ g	CuO g	MnCO ₃ g
La ₄ BaCu ₅ O _{13±δ}	0,7840	0,2375	0,4785	0
La ₄ BaCu _{4.0} Mn _{1.0} O _{13±δ}	0,7844	0,2376	0,3830	0,1410
La ₄ BaCu ₃ Mn ₂ O _{13±δ}	0,7848	0,2377	0,2874	0,2822
La ₄ BaCu ₂ Mn ₃ O _{13±δ}	0,7852	0,2378	0,1917	0,4235
La ₄ BaCuMn ₄ O _{13±δ}	0,7856	0,2379	0,0959	0,5649
La ₄ BaMn ₅ O _{13±δ}	0,7859	0,2380	0	0,7065

3. Determinación del volumen de Ácido Nítrico (HNO₃)

La cantidad de ácido nítrico se calcula con las moles de cada precursor puestas en la reacción de conversión a nitrato, esta cantidad molar se convierte a mililitros con la densidad del ácido nítrico:

Mezcla de precursores y ácido nítrico para la fase La₄BaCu_{4.0}Mn_{1.0}O_{13±δ}

[0,7844 g de La₂O₃ + 0,9102 g de HNO₃ (~ 0,6525 mL)]

[0,2376 g de BaCO₃ + 0,1517 g de HNO₃ (~ 0,1087 mL)]

[0,3830 g de CuO + 0,6068 g de HNO₃ (~ 0,4350 mL)]

[0,0950 g de Mn₂O₃ + 0,0758 g de HNO₃ (~ 0,0543 mL)]

Entonces:

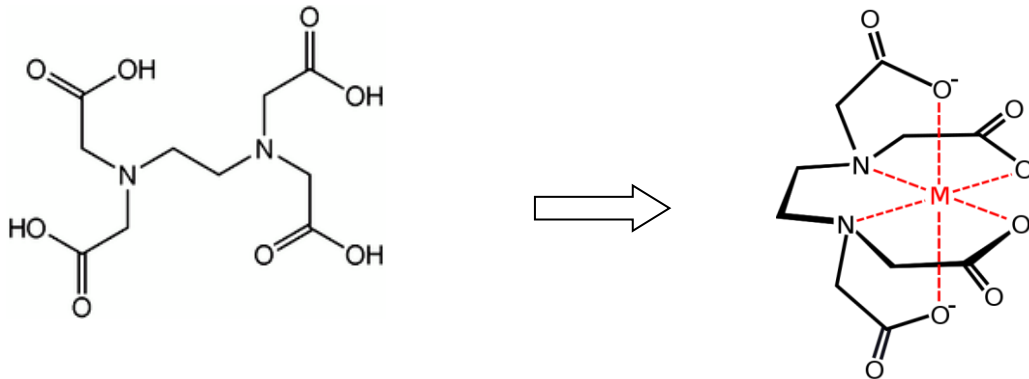
Ácido total = 1,2505 mL

Nota: Este mismo cálculo se realiza para cada una de las fases.

4. Determinación de la masa de EDTA:

Una molécula de EDTA coordina un catión, por lo tanto

Número de moles de EDTA = Moles de cationes totales.



Moles de Cationes Totales = [Moles de cationes de Lantano]

+ [Moles de cationes de Bario] + [Moles de cationes de Cobre]

+ [Moles de cationes de Manganeso]

Masa de EDTA para la fase $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$

$$\text{Moles de Cationes Totales} = \left[2 \cdot \frac{\text{g de La}_2\text{O}_3}{\text{PM de La}_2\text{O}_3} \right] + \left[\frac{\text{g de BaCO}_3}{\text{PM de BaCO}_3} \right] + \left[\frac{\text{g de CuO}}{\text{PM de CuO}} \right]$$

$$\begin{aligned} \text{Moles de Cationes Totales} = & \left[2 \cdot \frac{0,7840 \text{ g de La}_2\text{O}_3}{325,8092 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de La}_2\text{O}_3} \right] + \left[\frac{0,2375 \text{ g de BaCO}_3}{197,3498 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de BaCO}_3} \right] \\ & + \left[\frac{0,4785 \text{ g de CuO}}{79,5394 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ CuO}} \right] \end{aligned}$$

$$\text{Moles de Cationes Totales} = [0,0048 \text{ mol}] + [0,0012 \text{ mol}] + [0,0060 \text{ mol}] = 0,0120$$

Entonces:

$$\text{Moles de EDTA} = 0,0120 \text{ mol}$$

$$\text{Gramos de EDTA} = \text{Moles de EDTA} \times \text{PM del EDTA}$$

$$\text{Gramos de EDTA} = 0,0120 \text{ mol} \times 292,2420 \text{ g/mol} = 3,5163 \text{ g}$$

Utilizando un exceso del 25% se tiene:

$$\text{Gramos totales de EDTA} = 3,5163 \text{ g de EDTA} + (0,25 \times 3,5163) = 4,3954 \text{ g de EDTA}$$

Masa de EDTA para la fase $\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{Mn}_1\text{O}_{13+\delta}$

$$\text{Moles de Cationes Totales} = \left[2 \times \frac{\text{g de La}_2\text{O}_3}{\text{PM de La}_2\text{O}_3} \right] + \left[\frac{\text{g de BaCO}_3}{\text{PM de BaCO}_3} \right] + \left[\frac{\text{g de CuO}}{\text{PM de CuO}} \right]$$

$$\text{Moles de Cationes Totales} = \left[2 \times \frac{0,7844 \text{ g de La}_2\text{O}_3}{325,8092 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de La}_2\text{O}_3} \right] + \left[\frac{0,2376 \text{ g de BaCO}_3}{197,3498 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de BaCO}_3} \right] +$$

$$\left[\frac{0,3830 \text{ g de CuO}}{79,5394 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ CuO}} \right] + \left[2 \times \frac{0,0950 \text{ g de Mn}_2\text{O}_3}{157,8742 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ Mn}_2\text{O}_3} \right]$$

$$\text{Moles de Cationes Totales} = [0,0048 \text{ mol}] + [0,0012 \text{ mol}] + [0,0048 \text{ mol}]$$

$$+ [0,0012 \text{ mol}] = 0,0120$$

Entonces:

$$\text{Moles de EDTA} = 0,0120 \text{ mol}$$

$$\text{Gramos de EDTA} = \text{Moles de EDTA} \times \text{PM del EDTA}$$

$$\text{Gramos de EDTA} = 0,0120 \text{ mol} \times 292,2420 \text{ g/mol} = 3,5180 \text{ g}$$

Del mismo modo se realizan cálculos para conocer la cantidad de gramos de EDTA necesarios para las demás composiciones:

Tabla A4. Masa de EDTA necesaria para la síntesis por método sol-gel para cada fase

FASE	EDTA g
$\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$	4,3954
$\text{La}_4\text{BaCu}_{4.0}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_{13\pm\delta}$	4,3975
$\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Mn}_2\text{O}_{13\pm\delta}$	4,3996
$\text{La}_4\text{BaCu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{13\pm\delta}$	4,4017
$\text{La}_4\text{BaCuMn}_4\text{O}_{13\pm\delta}$	4,4039
$\text{La}_4\text{BaMn}_5\text{O}_{13\pm\delta}$	4,4060

5. Determinación de la masa de Ácido Cítrico:

Según el protocolo reportado por *Zhang et al.* [18] la relación de ácido cítrico agregada a la síntesis es de 1:1,5 en relación a los gramos de EDTA :Ácido Cítrico, y por ende a los cationes presentes en la solución.

ANEXO B. 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 METODO RIETVELD

El método de Rietveld [32] 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 influye 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. En esta tesis, los refinamientos fueron realizados usando el programa Fullprof [33] y su interfaz gráfica WinPLOTR. Los valores de desviaciones estándar fueron calculados tomando en cuenta la corrección de la Ecuación de Berar y Lelann.

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:

- 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, desplazamientos atómicos).
- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino medio y microtensiones, defectos estructurales).
- Parámetros de la muestra (orientación preferencial, estrés residual, excentricidad, grosor, transparencia, absorción y fracciones de fase). Los parámetros refinados fueron: función del background, posición zero point, factor de escala, parámetros de la celda unidad, contribución a la forma del pico, parámetros U, V, W y coeficientes asimétricos.

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:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1)$$

Donde; $w_i = \frac{1}{y_i}$, y_i es la intensidad experimental observada en el paso i-ésimo del difractograma y y_{ci} en la intensidad calculada para el paso i-ésimo. La definición matemática de y_{ci} se muestra en la ecuación (2), la cual incluye todos los datos que determinan la intensidad de una señal y que dependen de los parámetros refinados.

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{f=1}^N S_f \sum_{k=k1}^{k2} j_{fk} \cdot Lp_{fk} \cdot O_{fk} \cdot M \cdot |F_{fk}|^2 \cdot \Omega_{ifk} \quad (2)$$

Donde:

y_{bi} = representa la intensidad del *background* en el punto 2θ .

S_f = representa el factor de escala de la fase f.

j_{fk} = es el factor de Multiplicidad de la k-ésima reflexión.

Lp_{fk} = contiene los factores de corrección de Lorentz-Polarización.

O_{fk} = es un factor de corrección de absorción y/o microabsorción

$|F_{fk}|$ = es el factor de estructura correspondiente al pico k de la fase f

Ω_{ifk} = describe la función de forma de los picos

La primera sumatoria corresponde a todas las fases cristalinas presentes en la muestra y la segunda sumatoria a todas las reflexiones k_1 a k_2 que contribuyen al i-ésimo paso.

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 (3):

$$(FWHM)_G = H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (3)$$

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/>), la base de datos del Sistema Estructural de la Cambridge (*The Cambridge Structural Database System*) (ver www.ccdc.cam.ac.uk) y 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_{exp} (R-experimental), y el χ^2 cuyas expresiones se muestran a continuación:

$$R_p = \sum |y_i - y_{ci}| / \sum |y_i| \quad (4)$$

$$R_{wp} = [\sum w_i (y_i - y_{ci})^2 / \sum w_i y_i^2]^{1/2} \quad (5)$$

$$R_{exp} = [(N - P) / \sum w_i y_i^2]^{1/2} \quad (6)$$

$$\chi^2 = GOF = [S_y / (N - P)]^{1/2} \quad (7)$$

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.

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_{exp} 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).

$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum |I_o|} \quad (8)$$

$$R_F = \frac{\sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}|}{\sum |I_o^{1/2}|} \quad (9)$$

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_{ci} vs. 2θ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar, la curva de diferencia de intensidades $(y_i - y_{ci})$ 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. *

* SANDOVAL, Mónica V., Notas Personales (UIS, 2012).

ANEXO C. RESULTADOS GRÁFICOS DE REFINAMIENTOS ESTRUCTURALES POR MÉTODO RIETVELD PARA LAS FASES PURAS

En las figuras C1 a C7, los difractogramas experimentales están representados por una línea punteada roja, los calculados por una línea sólida negra y la diferencia por una línea azul. Estos corresponden a las fases puras sintetizadas mediante el método de Pechini modificado.

Figura C1. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld para la fase $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ sintetizada.

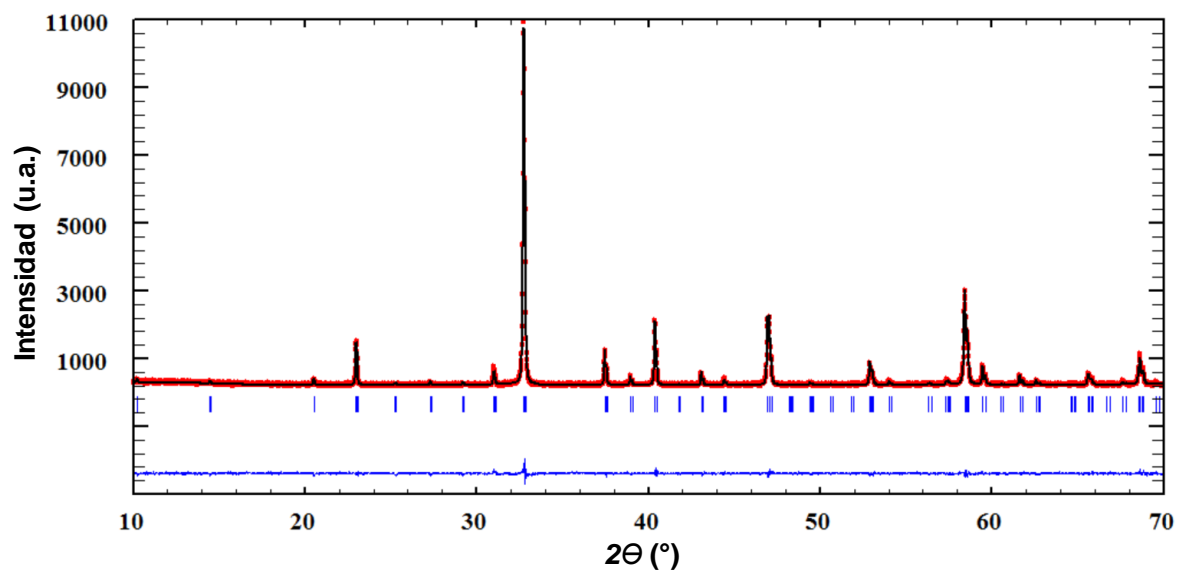


Figura C2. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld para la fase $\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{MnO}_{13\pm\delta}$ sintetizada.

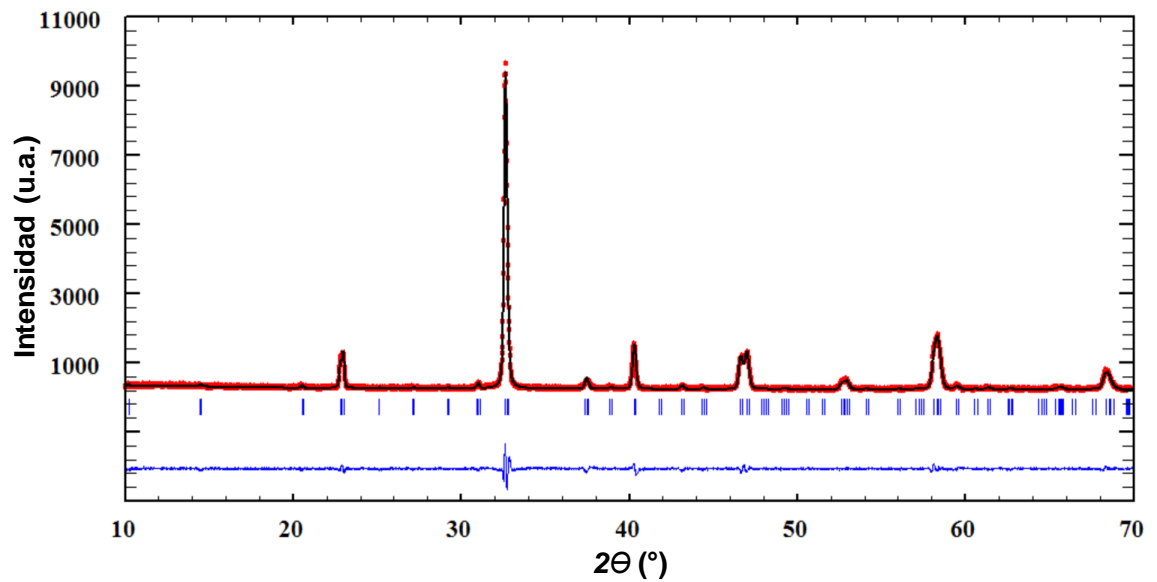


Figura C3. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld para la fase $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Mn}_2\text{O}_{13\pm\delta}$ sintetizada.

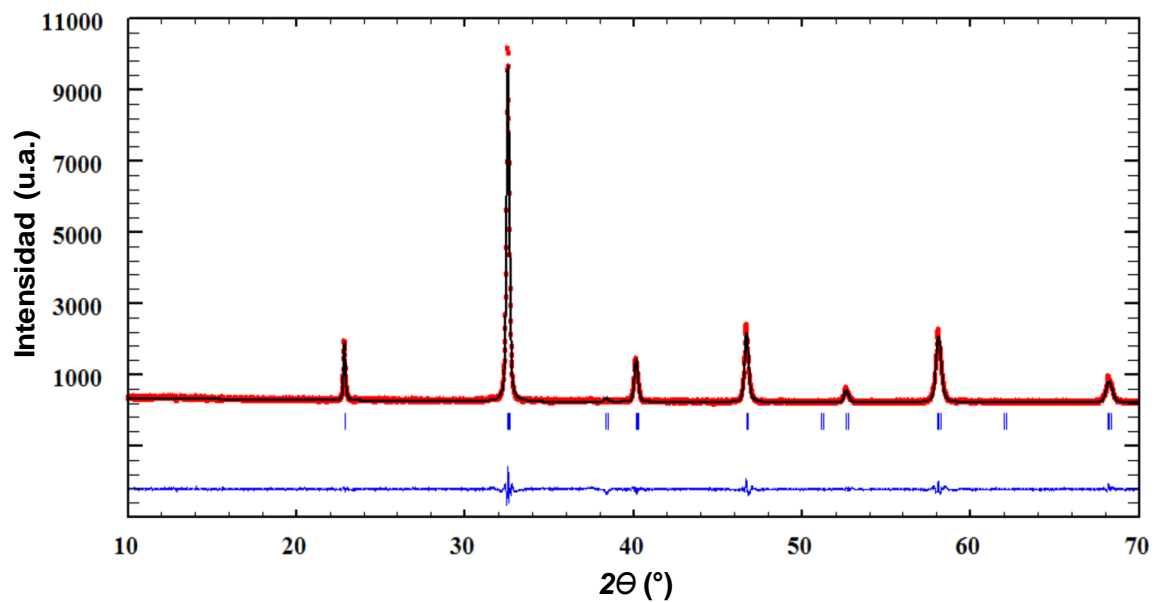


Figura C4. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld para la fase $\text{La}_4\text{BaCu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{13\pm\delta}$ sintetizada.

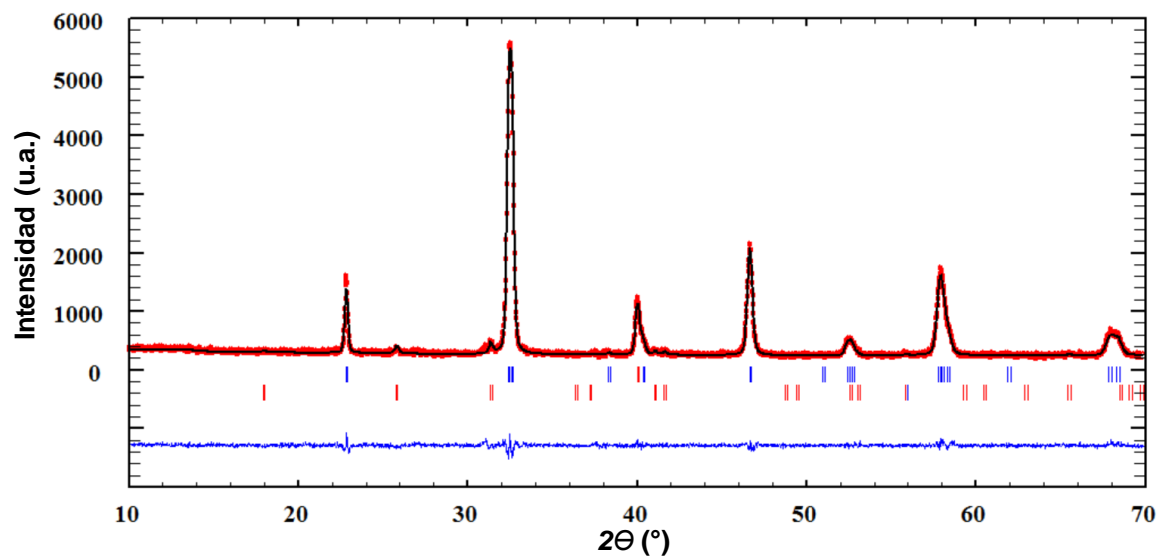


Figura C5. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld para la fase $\text{La}_4\text{BaCuMn}_4\text{O}_{13\pm\delta}$ sintetizada.

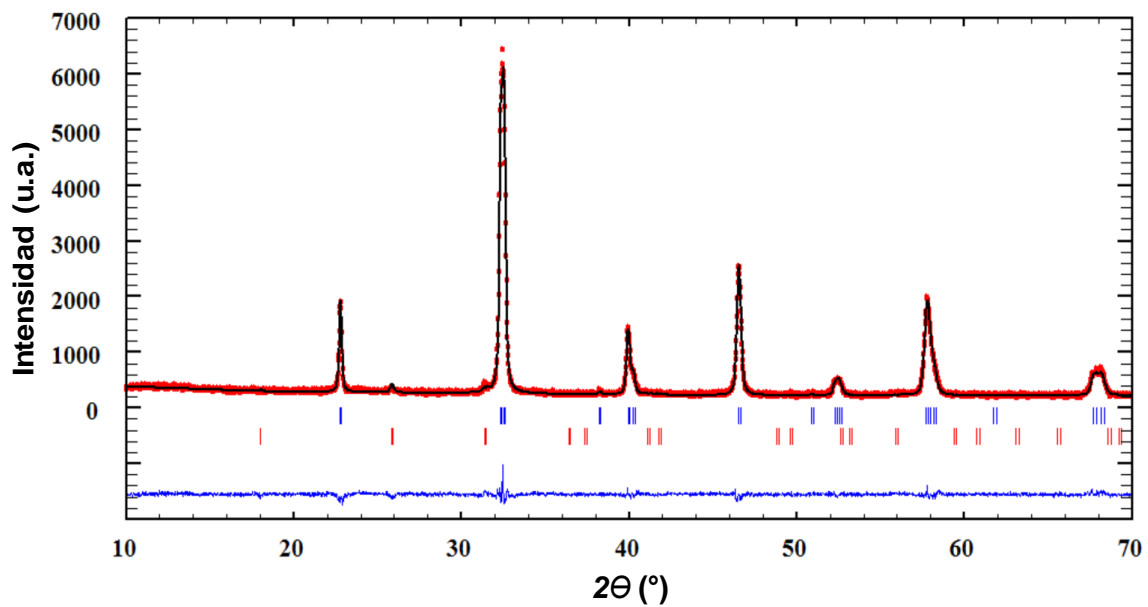
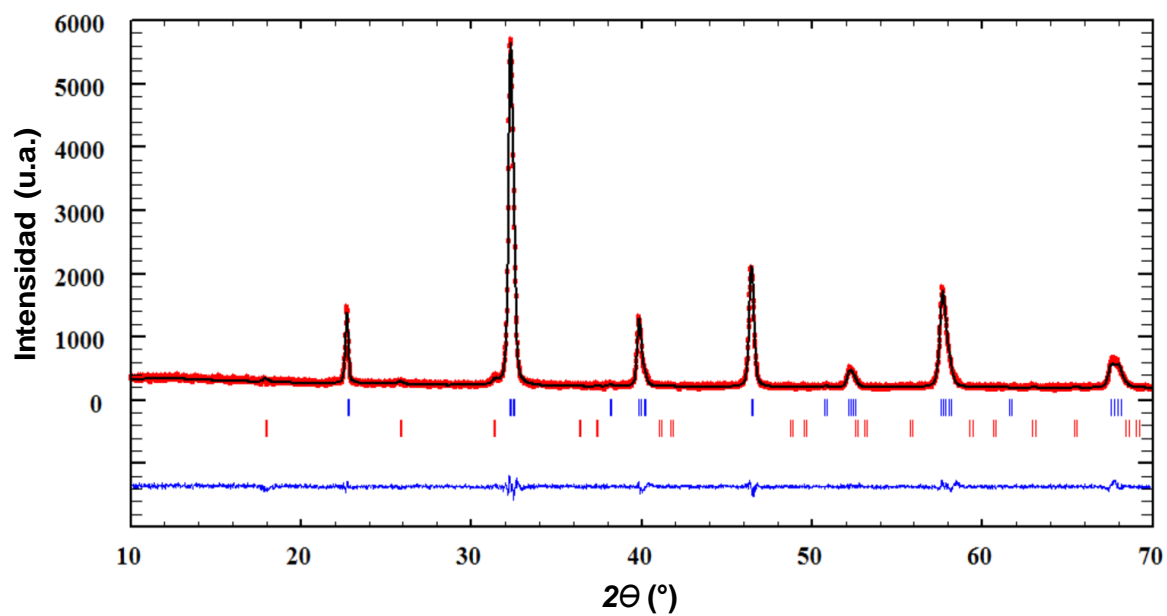


Figura C6. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld para la fase $\text{La}_4\text{BaMn}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ sintetizada.



**ANEXO D GRÁFICOS Y RESULTADOS COMPARATIVOS DE
REFINAMIENTOS ESTRUCTURALES POR MÉTODO RIETVELD ANTES Y
DESPUÉS DE PRUEBAS DE ESTABILIDAD EN MEDIO REDUCTOR**

En Las figuras D1 a D5, se hallan la comparación correspondiente a los difractogramas de las muestras de la familia $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ antes y después de la prueba de resistencia a medio reductor a 700°C por 6 horas. En La Tabla D1 se halla la comparación de los parámetros de red obtenidos

Figura D1. Comparación de los difractogramas de la muestra $\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{MnO}_{13\pm\delta}$ (a) antes y (b) después de la prueba de resistencia a ambiente reductor húmedo.

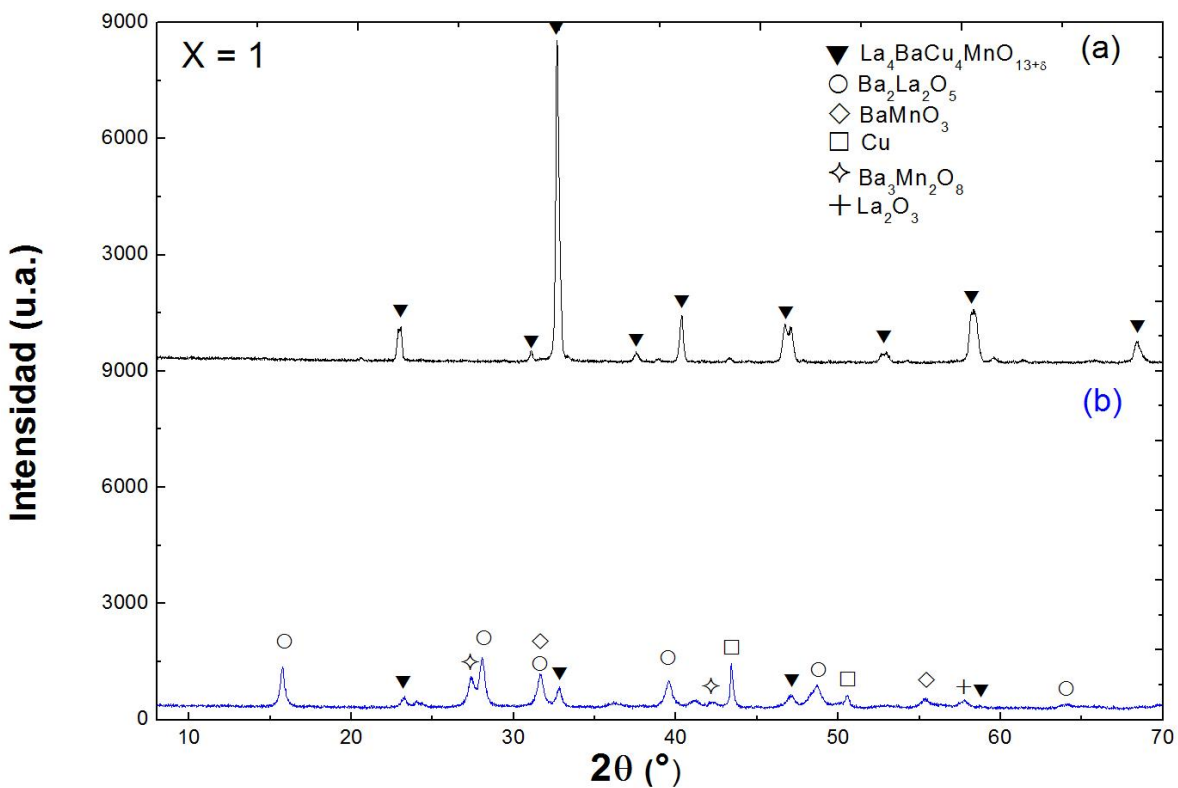


Figura D2. Comparación de los difractogramas de la muestra $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Mn}_2\text{O}_{13\pm\delta}$ (a) antes y (b) después de la prueba de resistencia a ambiente reductor húmedo.

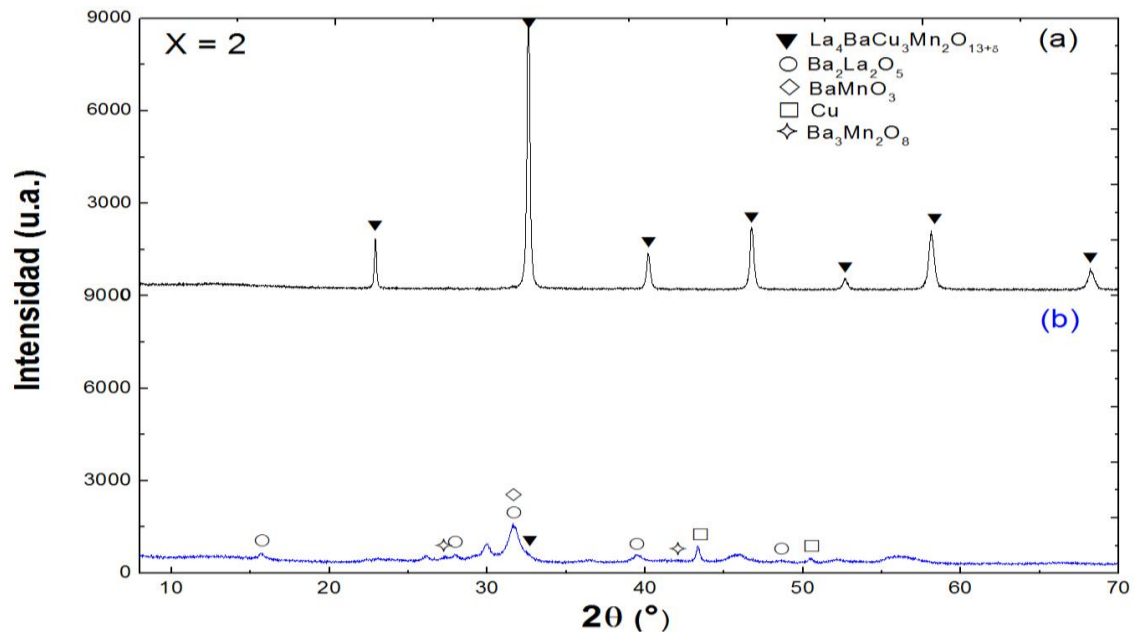


Figura D3. Comparación de los difractogramas de la muestra $\text{La}_4\text{BaMn}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ (a) antes y (b) después de la prueba de resistencia a ambiente reductor húmedo.

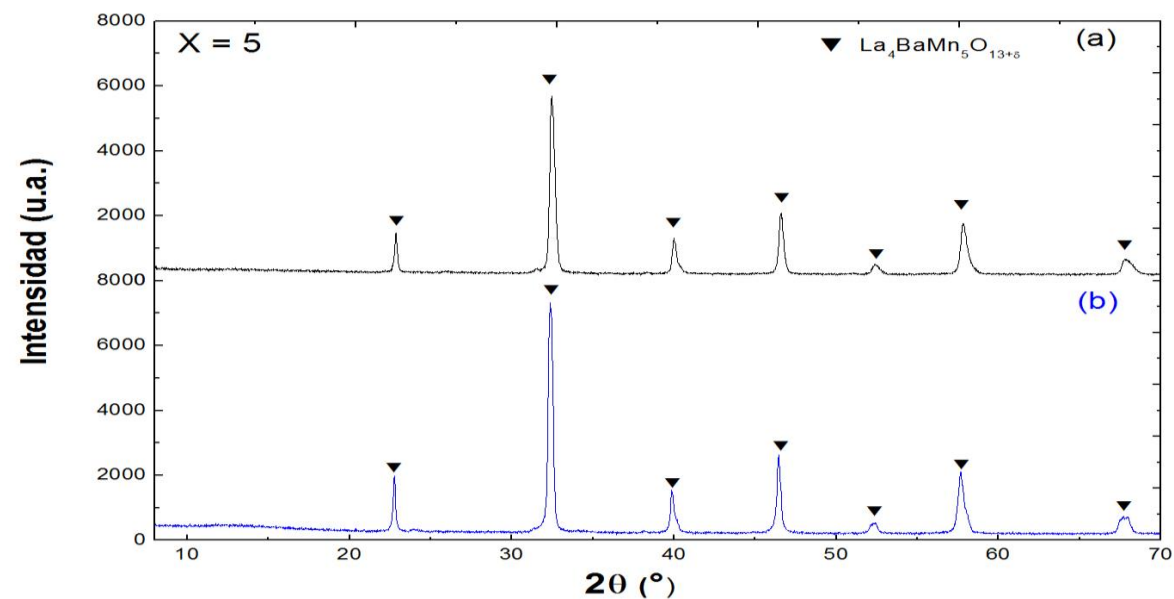


Figura D4. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld de la mezcla $\text{La}_4\text{BaCuMn}_4\text{O}_{13\pm\delta}$ luego de la prueba de resistencia en ambiente reductor húmedo.

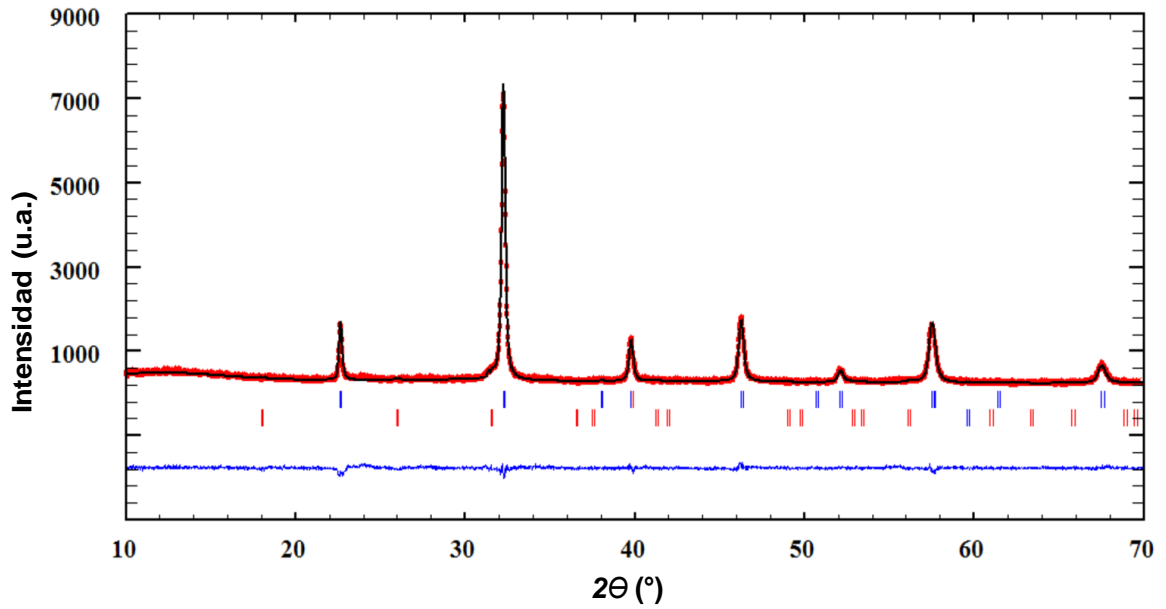


Figura D5. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld de la mezcla $\text{La}_4\text{BaMn}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ luego de la prueba de resistencia en ambiente reductor húmedo.

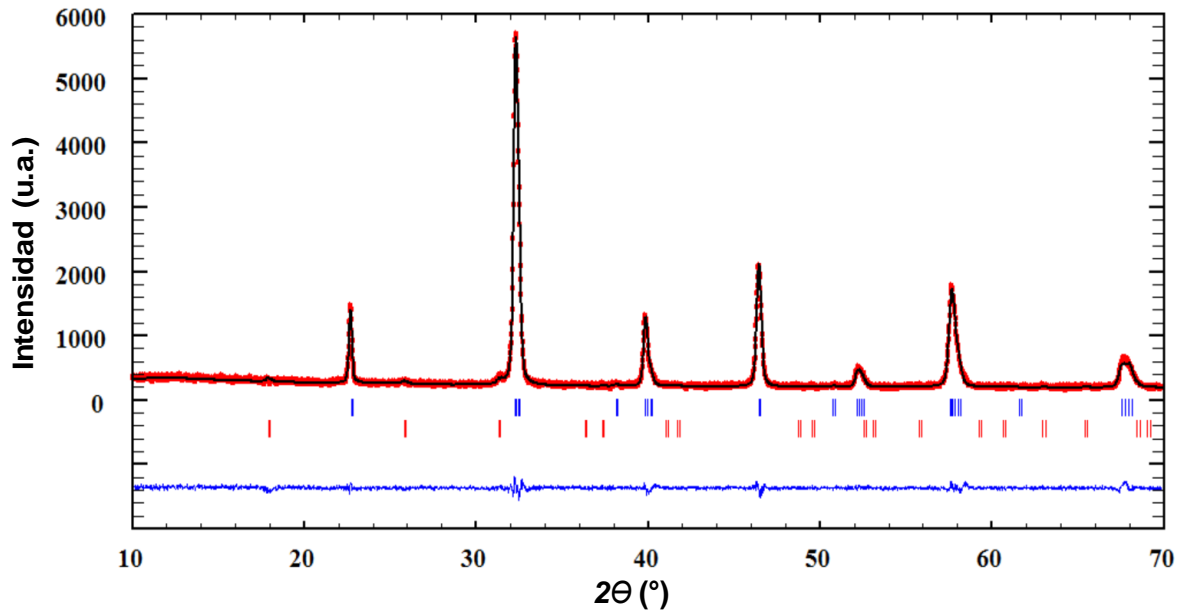


Tabla D1. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld antes y después de la prueba de estabilidad en ambiente reductor húmedo para



	Antes de prueba de H ₂		Después de prueba de H ₂	
	$\text{La}_4\text{BaMn}_5\text{O}_{13\pm\delta}$	BaMnO_3	$\text{La}_4\text{BaMn}_5\text{O}_{13\pm\delta}$	BaMnO_3
Sistema Cristalino	Romboédrica	Hexagonal	Romboédrica	Hexagonal
Grupo espacial	<i>R-3c</i>	<i>P3₆/mmc</i>	<i>R-3c</i>	<i>P3₆/mmc</i>
a = b (Å)	5,542(1)	5,704 (4)	5,524(3)	5,739 (39)
c(Å)	13,463(4)	4,813(12)	13,594(8)	4,692(39)
Vol. (Å³)	358,17(17)	135,65(37)	359,32 (50)	133,894(1)
χ^2		1,48		2,72
R_p		4,95		6,7
R_{wp}		6,4		8,72
R_{EXP}		5,26		5,29

**ANEXO E. GRÁFICOS Y RESULTADOS COMPARATIVOS DE
REFINAMIENTOS ESTRUCTURALES POR MÉTODO RIETVELD ANTES Y
DESPUÉS DE PRUEBAS DE REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO BCZY**

En Las figuras E1 a E5, se hallan la comparación correspondiente a los difractogramas de las muestras de la familia $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{-xMn}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ + BCZY antes y después de la prueba de reactividad con el electrolito a $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$. En Las Tablas E1 a E5 se hallan las comparaciones de los parámetros de red obtenidos.

Figura E1. Comparación gráfica de la mezcla $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ + BCZY (a) antes y (b) después de ser calcinada.

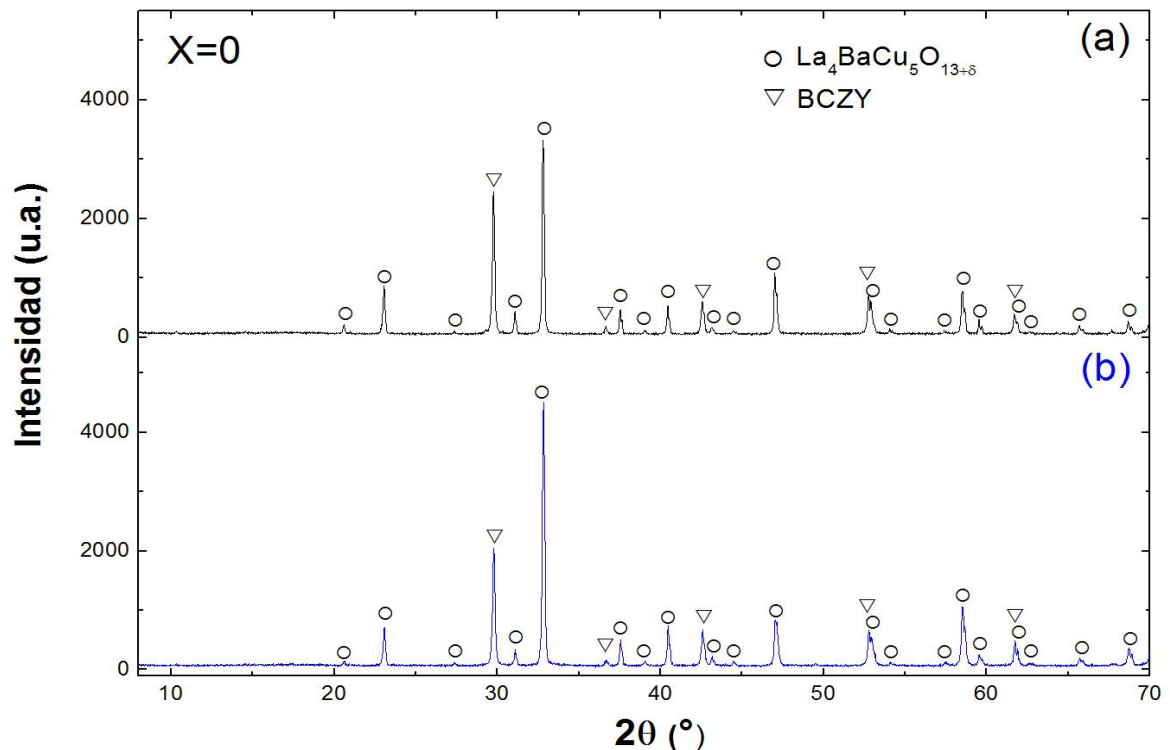


Figura E2. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld para la mezcla de $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ + BCZY antes de ser calcinada.

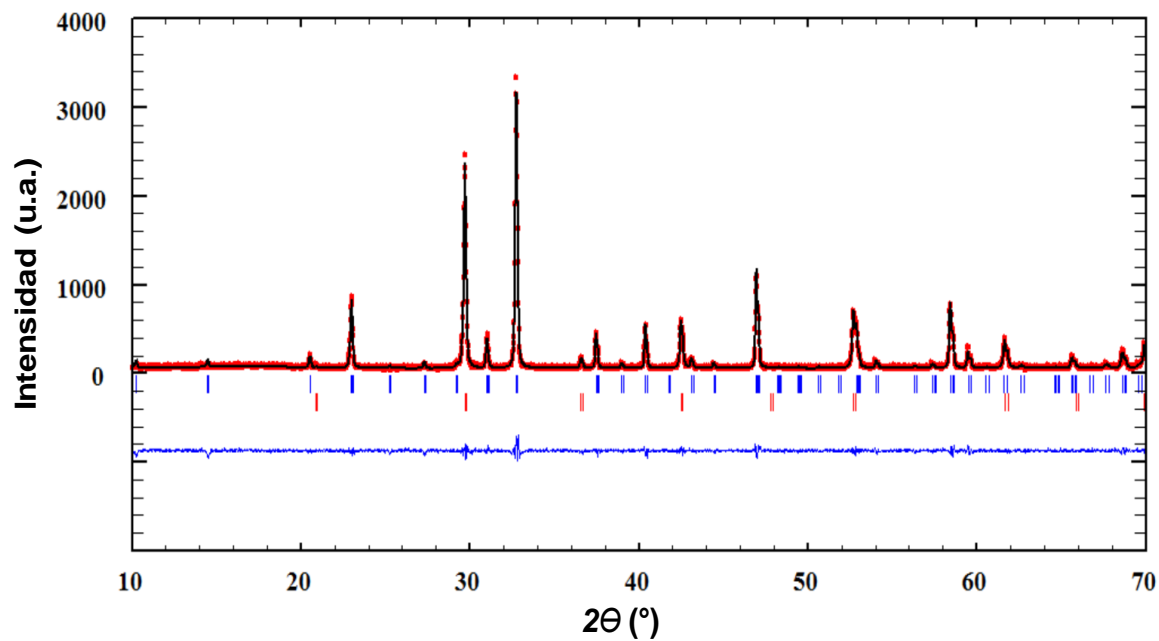


Figura E3. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld de la mezcla $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ + BCZY después de calcinarla a $950^\circ\text{C}/6\text{h}$

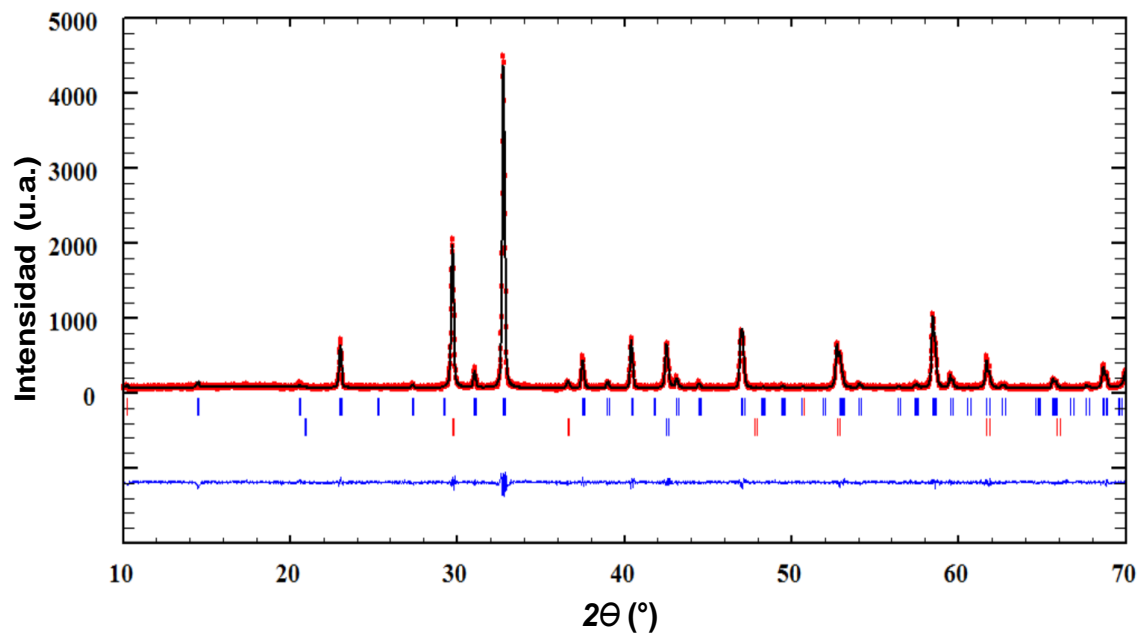


Tabla E1. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld antes y después de la prueba de reactividad $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ + BCZY

	Mezcla sin calcinar		Mezcla calcinada	
	$\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$	BCZY	$\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$	BCZY
Sistema Cristalino	Tetragonal	Cúbico	Tetragonal	Cúbico
Grupo espacial	$P4/m$	$Pm3m$	$P4/m$	$Pm3m$
a = b (Å)	8,645(2)	4,250(7)	8,644 (1)	4,249 (1)
c(Å)	3,861(1)	4,250(7)	3,858 (1)	4,249 (1)
Vol. (Å³)	288,65 (13)	76,81 (2)	288,31(1)	76,72(2)
χ^2		1,58		1,44
R_p		8,75		8,11
R_{wp}		12,2		11,0
R_{EXP}		9,69		9,14

Figura E4. Comparación gráfica de la mezcla $\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{MnO}_{13\pm\delta}$ + BCZY (a) antes y (b) después de ser calcinada.

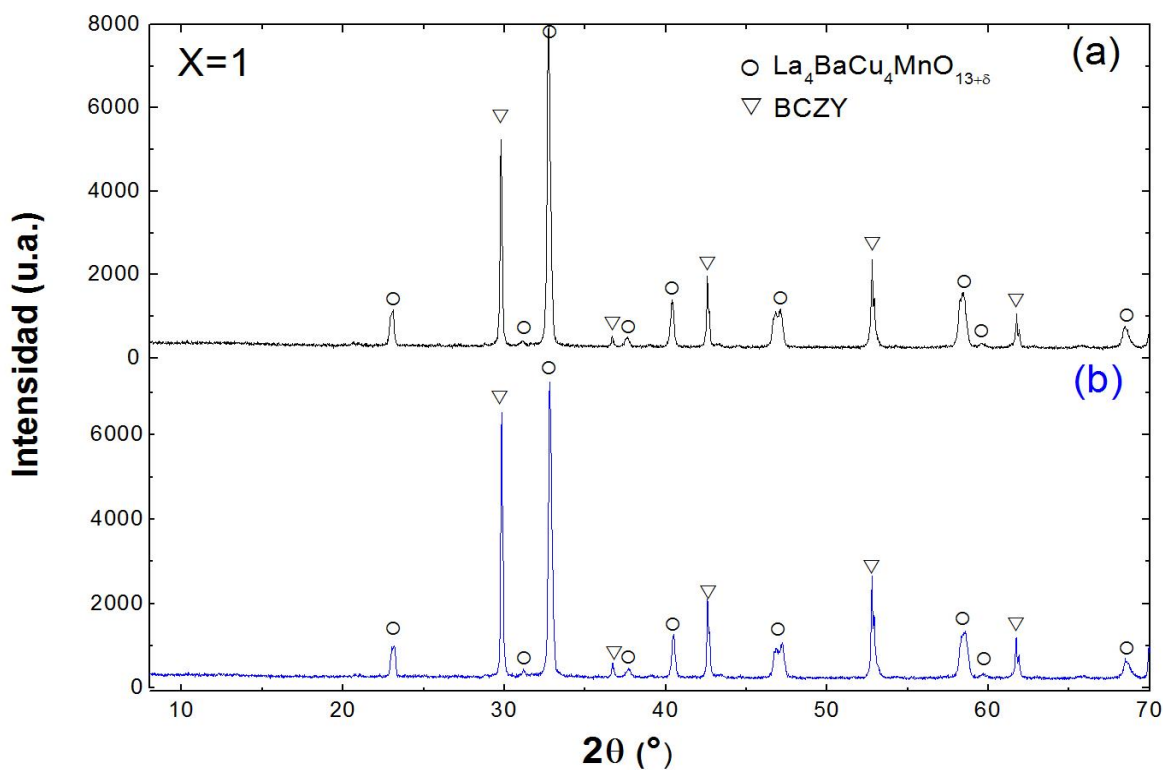


Figura E5. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld para la mezcla de $\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{MnO}_{13\pm\delta}$ + BCZY antes de ser calcinada.

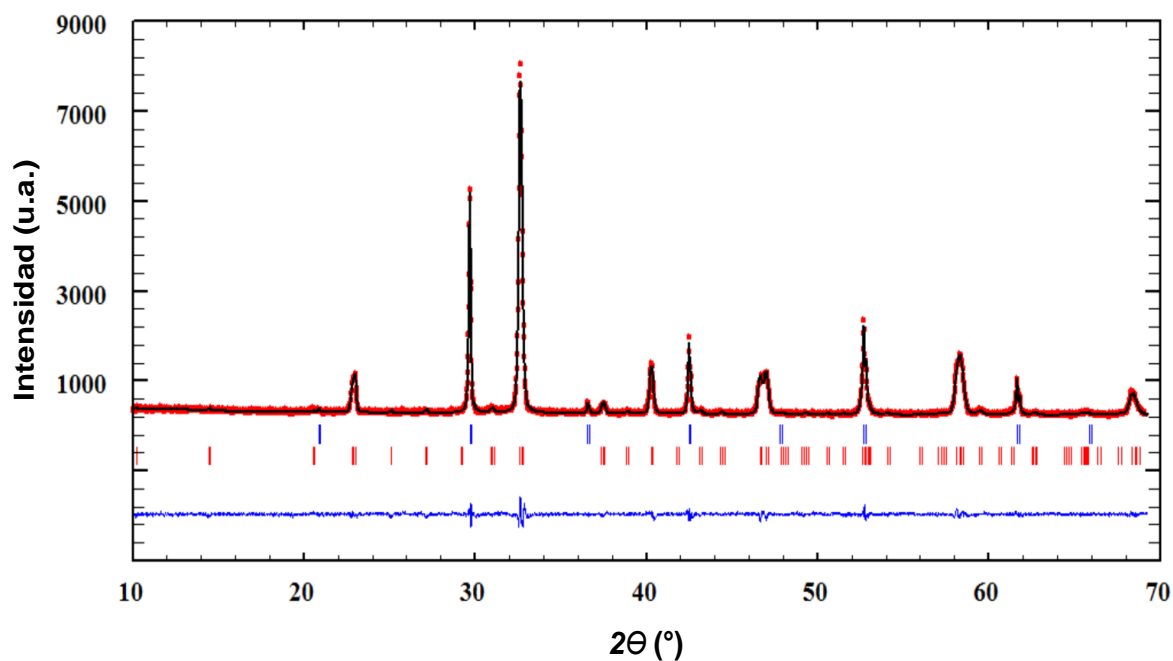


Figura E6. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld de la mezcla $\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{MnO}_{13\pm\delta}$ + BCZY después de calcinarla a $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$

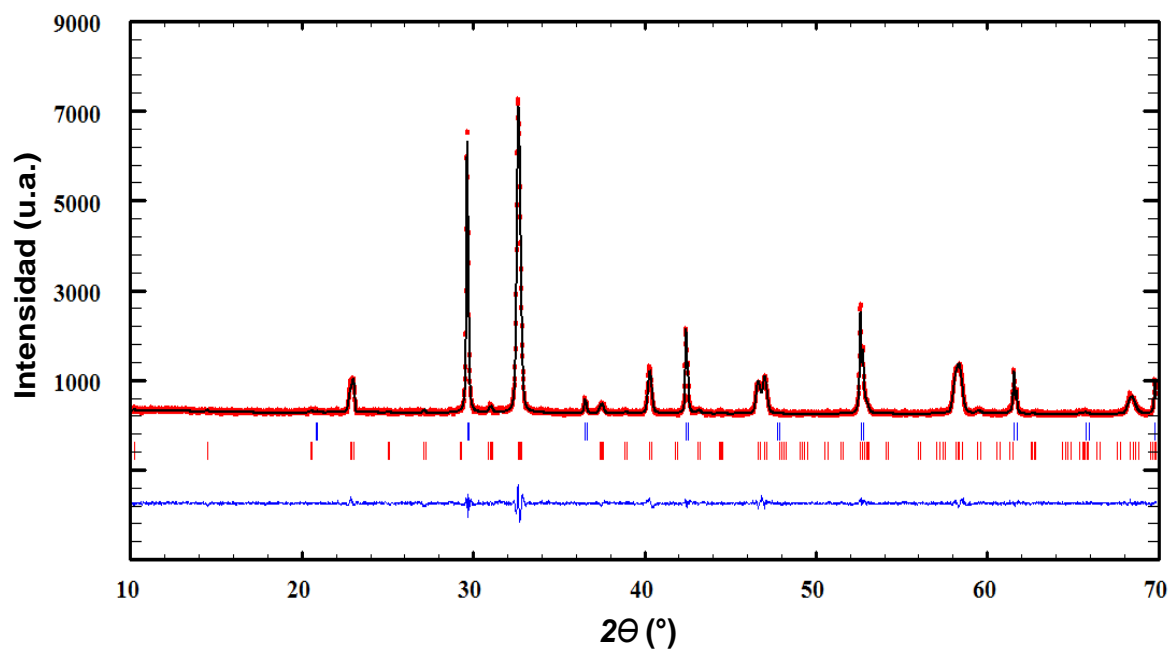


Tabla E2. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld antes y después de la prueba de reactividad $\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{Mn}_1\text{O}_{13\pm\delta}$ + BCZY

	Mezcla sin calcinar		Mezcla calcinada	
	$\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{Mn}_1\text{O}_{13\pm\delta}$	BCZY	$\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{Mn}_1\text{O}_{13\pm\delta}$	BCZY
Sistema Cristalino	Tetragonal	Cúbico	Tetragonal	Cúbico
Grupo espacial	$P4/m$	$Pm3m$	$P4/m$	$Pm3m$
a= b (Å)	8,642(2)	4,2511(6)	8,639 (2)	4,257 (1)
c(Å)	3,892 (1)	4,2511(6)	3,893(2)	4,257 (1)
Vol. (Å³)	290,69 (10)	76,82 (2)	290,64 (11)	77,16 (2)
χ^2		1,6		1,54
R_p		5,00		5,07
R_{wp}		6,36		6,42
R_{EXP}		5,03		5,17

Figura E7. Comparación gráfica de la mezcla $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Mn}_2\text{O}_{13\pm\delta}$ + BCZY (a) antes y (b) después de ser calcinada.

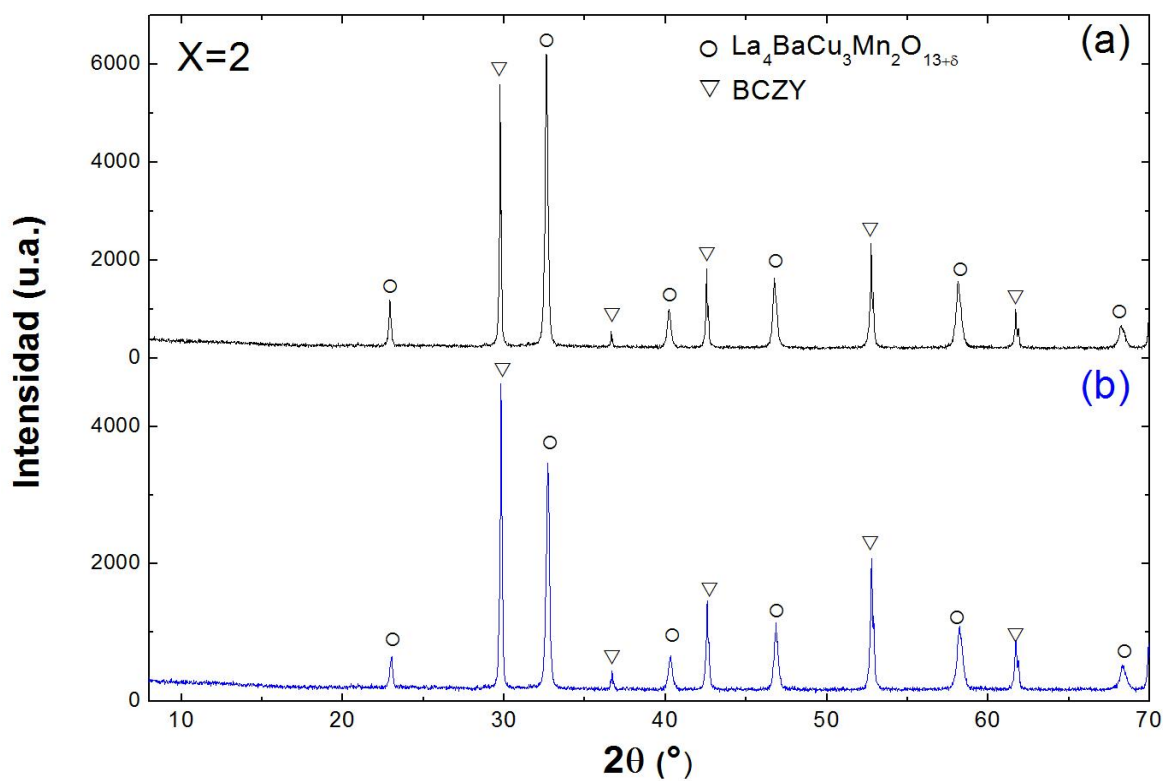


Figura E8. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld para la mezcla de $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Mn}_2\text{O}_{13\pm\delta}$ + BCZY antes de ser calcinada.

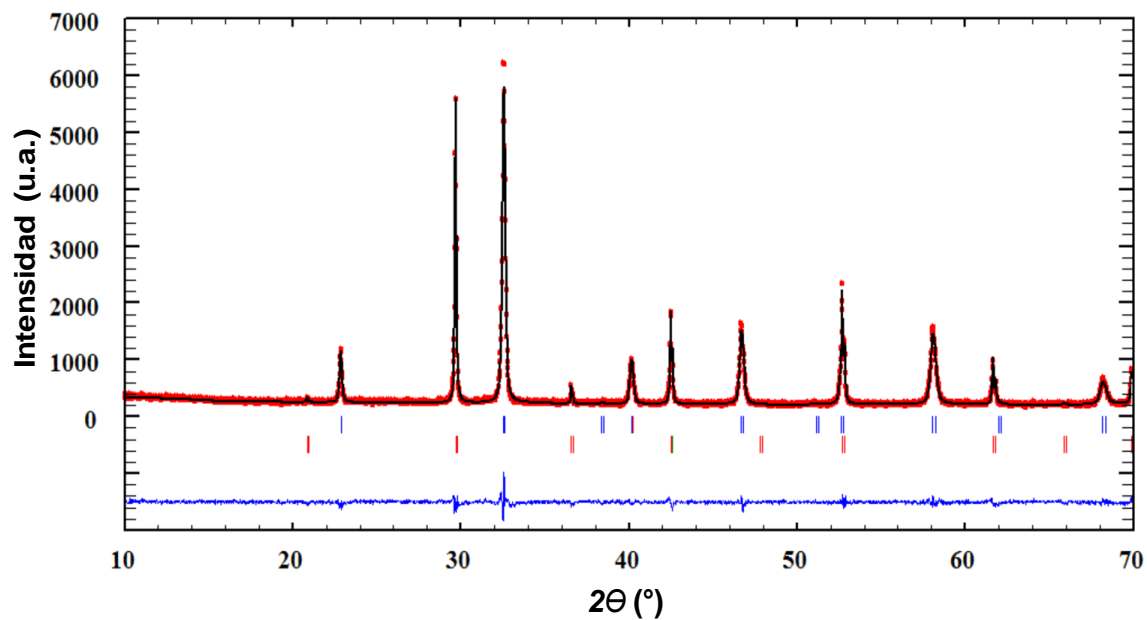


Figura E9. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld de la mezcla $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Mn}_2\text{O}_{13\pm\delta}$ + BCZY después de calcinarla a $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$

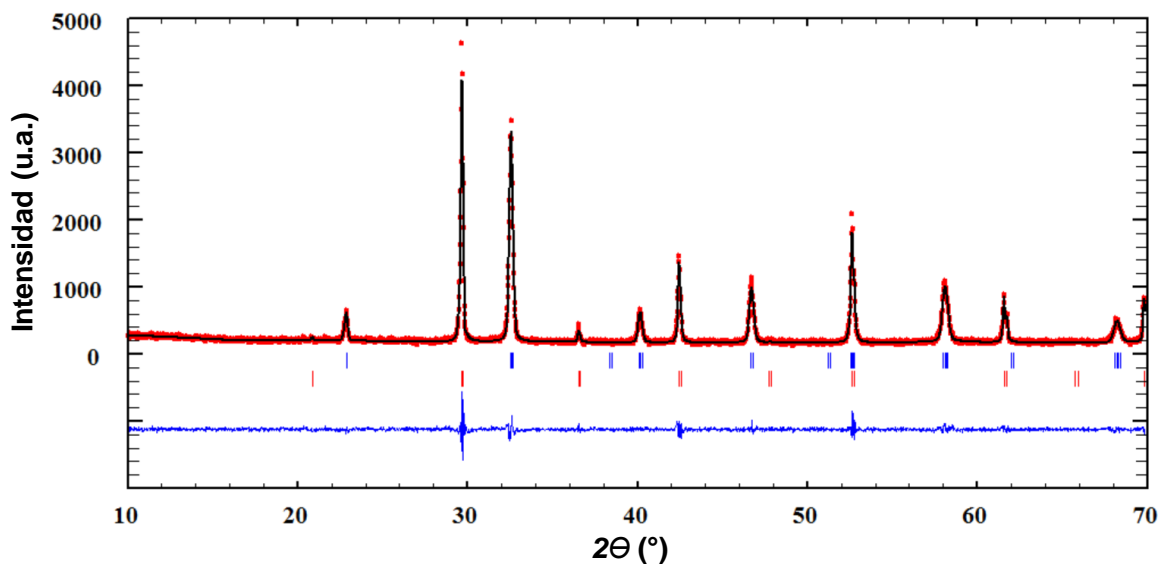


Tabla E3. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld antes y después de la prueba de reactividad $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Mn}_2\text{O}_{13\pm\delta} + \text{BCZY}$

	Mezcla sin calcinar		Mezcla calcinada	
	$\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Mn}_2\text{O}_{13\pm\delta}$	BCZY	$\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Mn}_2\text{O}_{13\pm\delta}$	BCZY
Sistema Cristalino	Rombo	Cúbico	Rombo	Cúbico
Grupo espacial	$R-3c$	$Pm3m$	$R-3c$	$Pm3m$
a = b (Å)	5,497(2)	4,251(1)	5,493(2)	4,255(1)
c(Å)	13,467(17)	4,251(1)	13,486(14)	4,255(1)
Vol. (Å ³)	356,46(48)	76,84(2)	352,48(44)	77,08(2)
χ^2	1,59		1,48	
R _p	5,44		6,06	
R _{wp}	6,99		7,66	
R _{EXP}	5,55		6,29	

Figura E10. Comparación gráfica de la mezcla $\text{La}_4\text{BaCu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{13\pm\delta} + \text{BCZY}$ (a) antes y (b) después de ser calcinada.

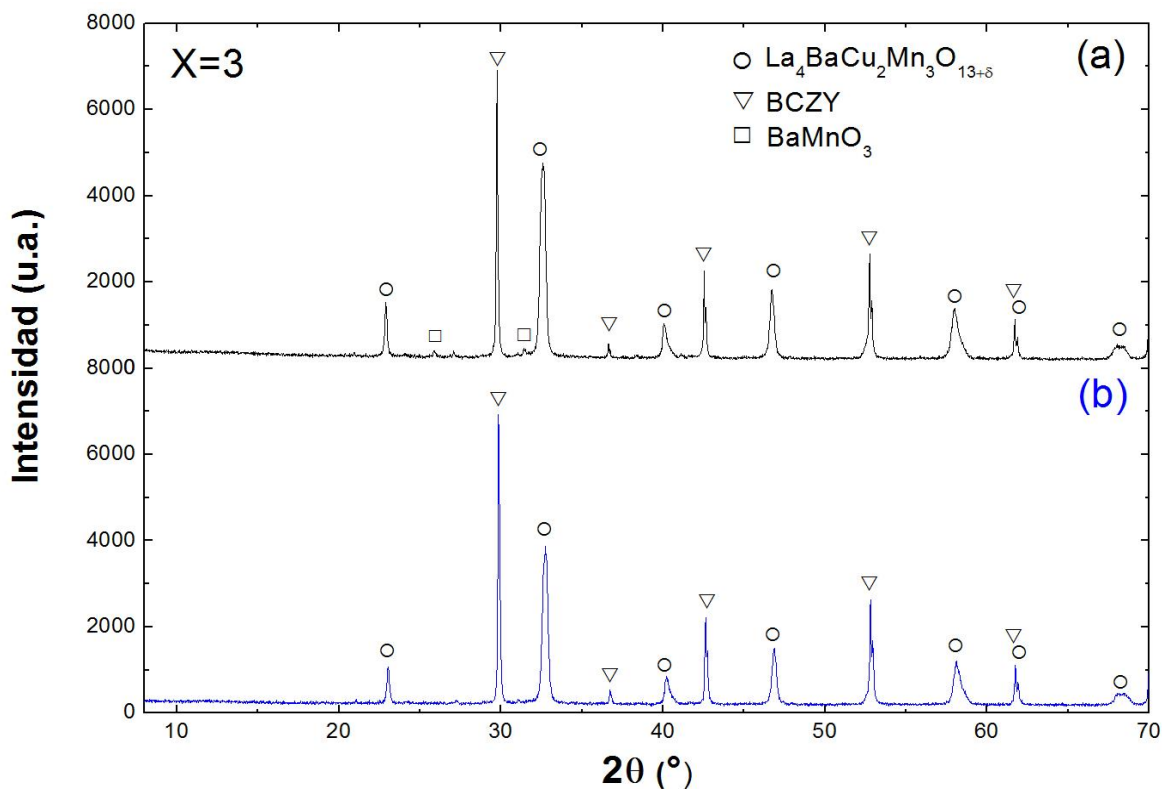


Tabla E4. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld antes y después de la prueba de reactividad $\text{La}_4\text{BaCu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{13\pm\delta}$ + BCZY

	Mezcla sin calcinar			Mezcla calcinada	
	$\text{La}_4\text{BaCu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{13\pm\delta}$	BaMnO_3	BCZY	$\text{La}_4\text{BaCu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{13\pm\delta}$	BCZY
Sistema Cristalino	Rombo	Hexagonal	Cúbico	Rombo	Cúbico
Grupo espacial	$R\bar{3}c$	$P3_1/mmc$	$Pm\bar{3}m$	$R\bar{3}c$	$Pm\bar{3}m$
a = b (Å)	5,512(1)	5,691(4)	4,2472(3)	5,520(1)	4,2571(1)
c(Å)	13,391(1)	5,691(4)	4,2472 (6)	13,409(5)	4,2571(1)
Vol. (Å³)	352,46(11)	134,83(15)	76,61(1)	353,86(17)	77,159(2)
χ^2		1,99		1,5	
R_p		5,58		5,33	
R_{wp}		7,3		6,98	
R_{EXP}		5,19		1,54	

Figura E11. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld para la mezcla de $\text{La}_4\text{BaCu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{13\pm\delta}$ + BCZY antes de ser calcinada.

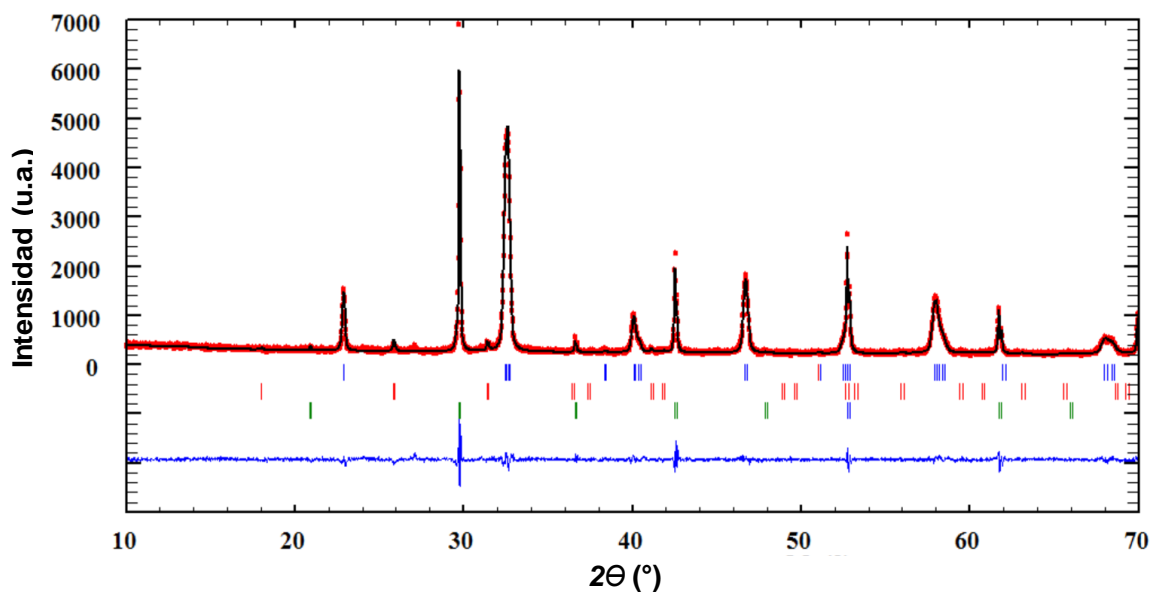


Figura E12. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld de la mezcla $\text{La}_4\text{BaCu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{13\pm\delta}$ + BCZY después de calcinarla a $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$

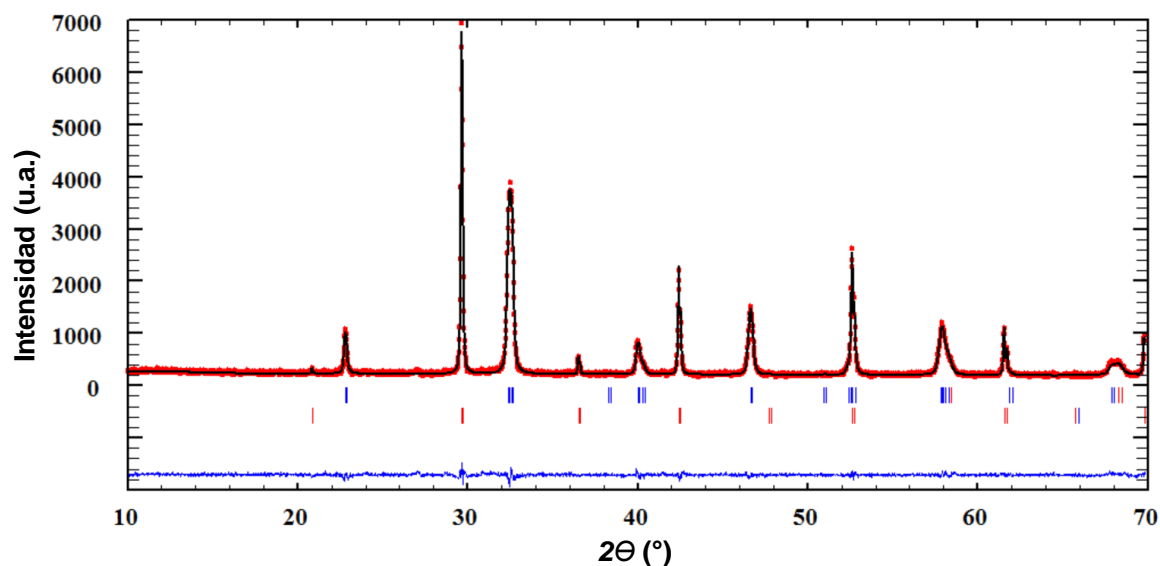


Figura E13. Comparación gráfica de la mezcla $\text{La}_4\text{BaCuMn}_4\text{O}_{13\pm\delta}$ + BCZY (a) antes y (b) después de ser calcinada.

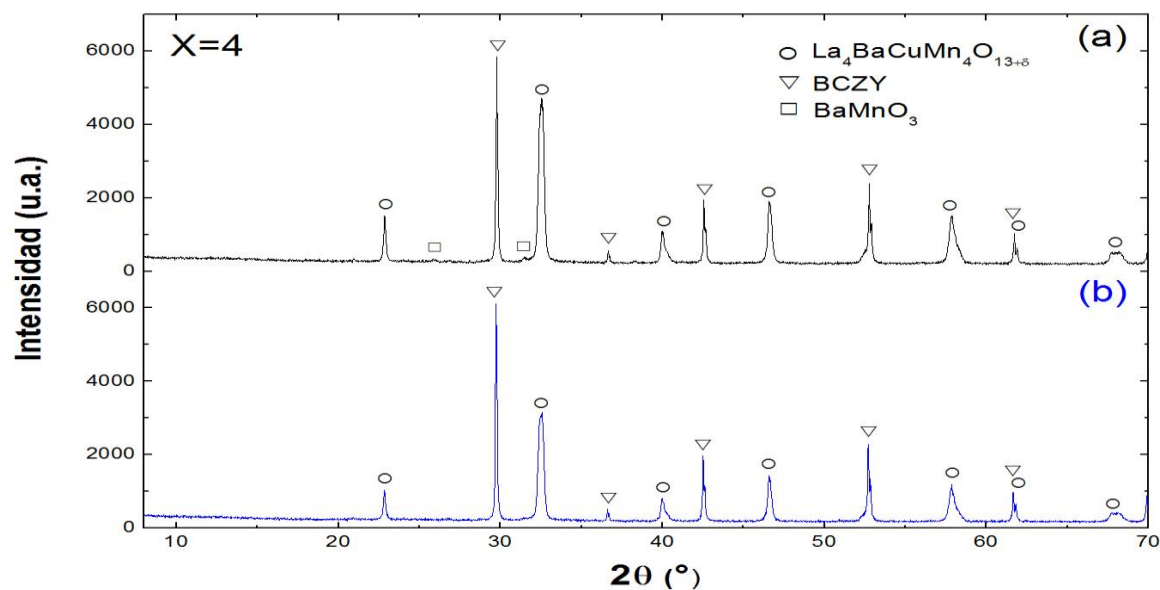


Tabla E5. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld antes y después de la prueba de reactividad $\text{La}_4\text{BaCuMn}_4\text{O}_{13\pm\delta}$ + BCZY

	Mezcla sin calcinar			Mezcla calcinada	
	$\text{La}_4\text{BaCuMn}_4\text{O}_{13\pm\delta}$	BaMnO_3	BCZY	$\text{La}_4\text{BaCuMn}_4\text{O}_{13\pm\delta}$	BCZY
Sistema Cristalino	Rombo	Hexagonal	Cúbico	Rombo	Cúbico
Grupo espacial	$R-3c$	$P3_6/mmc$	$Pm3m$	$R-3c$	$Pm3m$
a = b (Å)	5,532(1)	5,698(5)	4,2510(4)	5,532(1)	4,2549(1)
c(Å)	13,391(1)	4,827(13)	4,2510 (4)	13,439(1)	4,2571(1)
Vol. (Å³)	356,13(11)	135,784(41)	76,82(2)	356,28(13)	77,03(2)
χ^2		1,26		1,27	
R_p		4,72		5,09	
R_{wp}		6,01		6,56	
R_{EXP}		5,34		5,82	

Figura E14. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld para la mezcla de $\text{La}_4\text{BaCuMn}_4\text{O}_{13\pm\delta}$ + BCZY antes de ser calcinada.

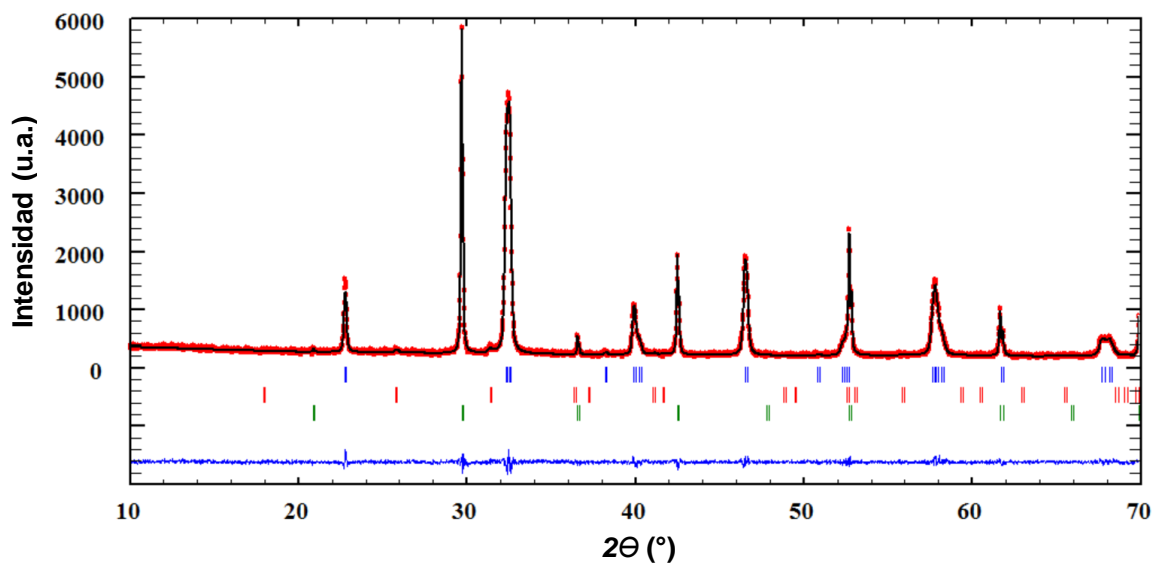


Figura E15. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld de la mezcla $\text{La}_4\text{BaCuMn}_4\text{O}_{13\pm\delta}$ + BCZY después de calcinarla a 1000°C/6h

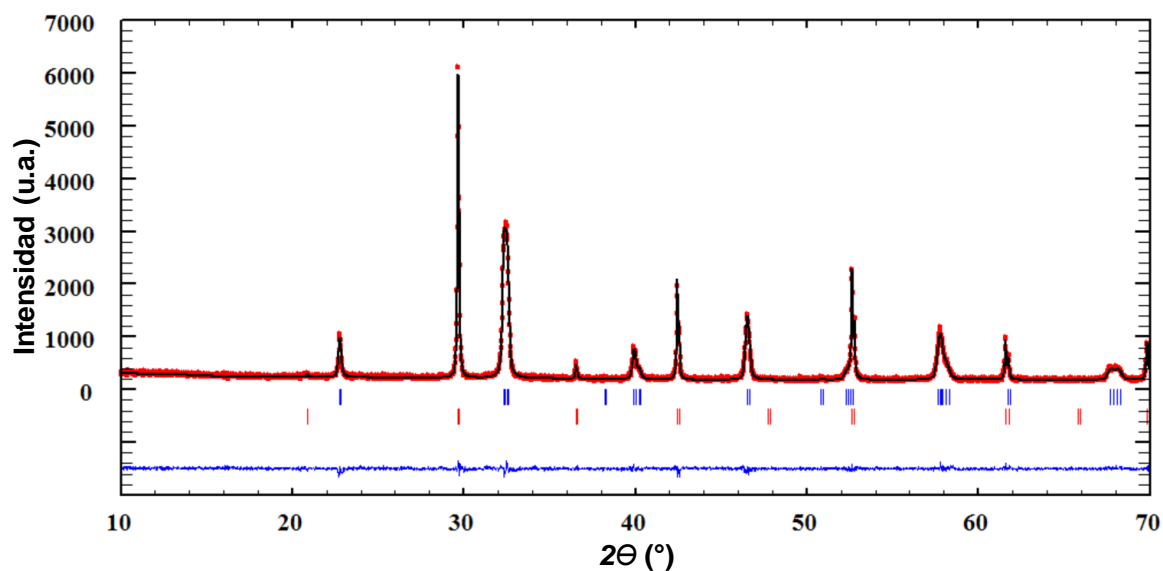


Figura E16. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld de la mezcla $\text{La}_4\text{BaMn}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ + BCZY antes de calcinarla a $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$

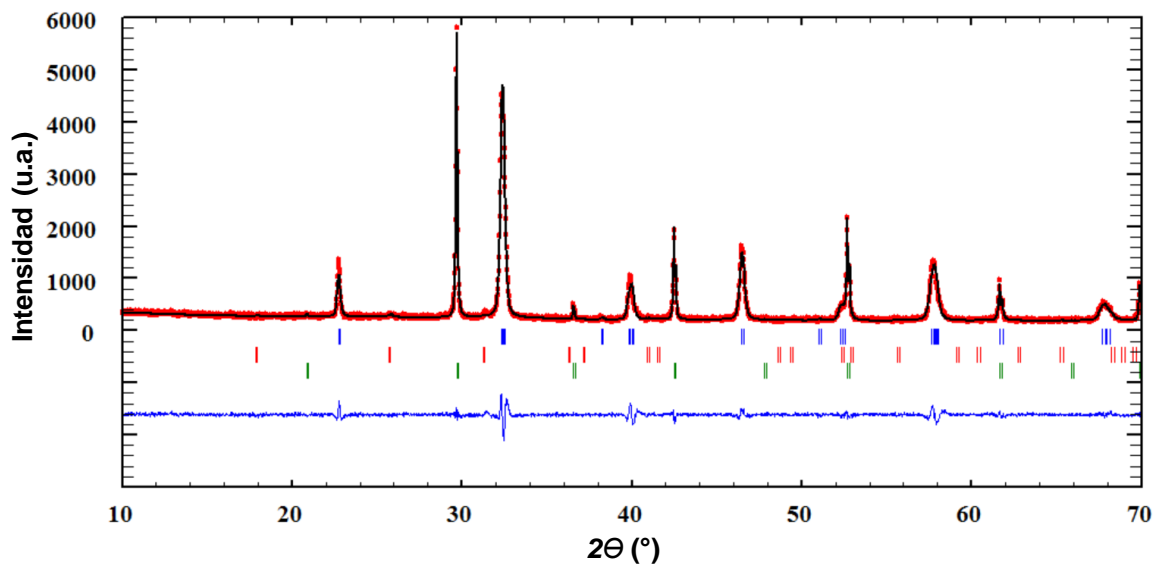


Figura E17. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld de la mezcla $\text{La}_4\text{BaMn}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ + BCZY después de calcinarla a $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$

