

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS MATERIALES  
 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  CON LOS ELECTROLITOS YSZ Y GDC DE CELDAS DE  
COMBUSTIBLE SOFC**

**MARIA ALEJANDRA ACUÑA ZÁRATE**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2014**

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS MATERIALES  
 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  CON LOS ELECTROLITOS YSZ Y GDC DE CELDAS DE  
COMBUSTIBLE SOFC**

**MARIA ALEJANDRA ACUÑA ZÁRATE**

Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el Título de Ingeniero  
Químico

Director:

**Dr. GILLES HENRI GAUTHIER**

Co-Directora:

**Ing. ZULMA LILIANA MORENO BOTELLO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2014**

## DEDICATORIA

*A Dios por acompañarme en momentos de dificultad y de felicidad, por ser el guía en mi camino, llenarme de fuerzas y permitirme cumplir esta importante meta en mi vida.*

*A mi madre, quién creyó primero en mí, por ser el motor de todos mis sueños, por su amor desinteresado y compañía en todo momento, por impulsarme a ser una mejor persona cada día y demostrarme valentía y dedicación.*

*A mi familia en general, por darme siempre lo mejor y por formar la persona que soy hoy día.*

*A mis amigos de la Universidad, quienes hicieron que esta etapa se llevara de la mejor manera y alegraron los eternos días de estudio, indudablemente sin la ayuda oportuna de cada uno de ustedes este triunfo no hubiera sido posible.*

*A todas las personas que han pasado por mi vida y me han dejado grandes enseñanzas.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a la Universidad Industrial de Santander y a cada uno de sus profesores por brindarme la mejor educación posible.

Mis más sinceros agradecimientos al Profe Gilles Gauthier, el director de este proyecto, por permitirme la oportunidad de trabajar con él, por su amabilidad, por brindarme su apoyo y sus conocimientos para la realización de este proyecto.

A la Ingeniera Zulma Moreno, la co-directora, quien siempre estuvo al tanto del desarrollo de cada una de las actividades y me colaboró en todo sentido.

Quiero agradecer al laboratorio de Rayos-X por la realización de los análisis de difracción.

A todos los muchachos del grupo de investigación por compartir sus experiencias conmigo.

Finalmente, mil gracias a mi familia por su apoyo incondicional.

## TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN .....	14
1 DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.....	22
1.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	22
1.2 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$ ( $x= 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ )	22
1.2.1 Preparación de precursores.....	22
1.2.2 Síntesis por Estado Sólido.....	23
1.2.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	23
1.3 ESTUDIO DE LA COMPATIBILIDAD QUÍMICA CON LOS ELECTRÓLITOS YSZ Y GDC.....	24
2 ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	25
2.1 SÍNTESIS POR REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO DE LOS COMPUESTOS $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$ ( $x= 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ).....	25
2.1.1 Optimización de la síntesis del compuesto $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ( $x= 0$ ).....	26
2.1.2 Análisis de los parámetros de red para los compuestos $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ( $x=0;$ $0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ).....	28
2.2 ANÁLISIS DE REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ.....	31
2.3 ANÁLISIS DE REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO GDC .....	35
3 CONCLUSIONES .....	40
4 RECOMENDACIONES.....	41

BIBLIOGRAFÍA .....47

ANEXOS .....50

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Condiciones de síntesis de $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ . .....	28
Tabla 2. Parámetros de red y factores de ajuste determinados en el refinamiento Rietveld para los compuestos puros $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . .....	29
Tabla 3. Resultados del refinamiento Rietveld después de la prueba de reactividad de $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ con el electrolito YSZ tratados a 1200 °C por 16 h. ....	33
Tabla 4. Resultados del refinamiento Rietveld después de la prueba de reactividad de $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ con el electrolito GDC tratados a 1200 °C por 8h. ....	37
Tabla 5. Radios Iónicos. ....	39

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Principio de funcionamiento de una celda una SOFC. ....	15
Figura 2. Microestructura de una SOFC y reacciones electroquímicas. ....	16
Figura 3. Punto triple y Conductor mixto en el ánodo. ....	17
Figura 4. Vista según el eje a de la Estructura Marokita $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ . ....	20
Figura 5. Esquema de experimentación. ....	22
Figura 6. (a) Perfiles de difracción de los compuestos $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ( $x= 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ), (b) Impurezas presentes en las composiciones $x=0$ y $x=0,2$ . ....	25
Figura 7. Diagrama de fases Ca-Mn-O. ....	26
Figura 8. Identificación de la fase impureza en los picos $2\theta=34^\circ$ y $48,8^\circ$ , en los perfiles de difracción de tres muestras. Correspondiente a $x=0$ . ....	27
Figura 9. Refinamiento del perfil de Difracción de Rayos X para $\text{Ca}_{0,95}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . ....	29
Figura 10. Volumen de celda y Parámetros de red vs x en la serie $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . ....	30
Figura 11. Diagramas de DRX antes y después de la prueba de reactividad de $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ con el electrolito YSZ. ....	32
Figura 12. Refinamiento Rietveld para la mezcla $\text{CaMn}_2\text{O}_4 + \text{YSZ}$ tratada a $1200^\circ\text{C}$ durante 16 h. ....	33
Figura 13. Diagramas de DRX antes y después de la prueba de reactividad de $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ con el electrolito GDC. ....	36
Figura 14. Resultado grafico del refinamiento Rietveld para la mezcla $\text{CaMn}_2\text{O}_4 + \text{GDC}$ tratada a $1200^\circ\text{C}$ durante 8 h. ....	37

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A. Ajuste de los patrones de difracción por el método Rietveld de los compuestos sintetizados por estado sólido.....	50
ANEXO B. Parámetros de red y factores de ajuste para los electrolitos YSZ y GDC.....	53
ANEXO C. Generalidades del programa fullprof.....	54

## RESUMEN

**TITULO:** SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS MATERIALES  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  CON LOS ELECTROLITOS YSZ Y GDC DE CELDAS DE COMBUSTIBLE SOFC\*

**AUTOR:** MARIA ALEJANDRA ACUÑA ZÁRATE\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Marokita, ánodo, SOFC, YSZ, GDC

### DESCRIPCIÓN:

La celda de combustible de óxido sólido (SOFC) es una tecnología limpia que genera electricidad con alta eficiencia y ofrece varias ventajas respecto a los sistemas tradicionales de conversión de energía. Con el fin de mejorar su funcionamiento se propuso estudiar la familia de materiales  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  como posibles candidatos para ánodos. Estos compuestos de estequiometría  $\text{AB}_2\text{O}_4$  tienen una estructura ortorrómbica conformada por octaedros  $\text{MnO}_6$ , los cuales se unen compartiendo bordes y vértices y forman a su vez túneles ocupados por iones  $\text{Ca}^{2+}$ . Esta configuración podría proveer caminos preferenciales para la conducción de iones  $\text{O}^{2-}$ . Para estudiar su compatibilidad química con los electrolitos YSZ y GDC que son los más usados en SOFC, fueron sintetizados los compuestos  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15$  y  $0.2$ ) por medio del método de estado sólido durante 10h a  $1300^\circ\text{C}$  en aire y fueron caracterizados por medio de Difracción de Rayos X (DRX). Se observó que el límite de subestequiometría está en  $x\approx 0.2$  y que para  $x=0$  es difícil conseguir muestras monofásicas. Los materiales en estudio presentaron difusión de iones al ponerlos en contacto con los 2 electrolitos analizados dando lugar a la formación de otros compuestos en ambos casos. Se encontró una reactividad más fuerte con GDC que con YSZ. Sin embargo, la presencia de la fase *marokita* con  $x\approx 0.85$  aún después de 16 h de reacción con el electrolito YSZ permite intuir que es más estable químicamente que el resto de la familia.

---

\* Proyecto de Grado

\*\* Facultad de ingenierías Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Gilles H. Gauthier. Codirectora: Ing. Zulma Liliana Moreno Botello

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS AND REACTIVITY STUDY OF MATERIALS  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  WITH THE ELECTROLYTES YSZ AND GDC OF FUEL CELLS SOFC \*

**AUTHOR:** MARIA ALEJANDRA ACUÑA ZÁRATE\*\*

**KEY WORDS:** *Marokite*, anode, SOFC, GDC, YSZ

### DESCRIPTION:

Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) is a clean technology that generates electricity at high efficiencies and offers many advantages concerning traditional energy conversion systems. With the aim of enhancing its performance, the *marokite* family  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  has been proposed as potential candidate for anode material. These compounds have  $\text{AB}_2\text{O}_4$  stoichiometry and crystallize in an orthorhombic structure. Such structure is made up of a network of edge and corner-sharing  $\text{MnO}_6$  octahedra. As a result, tunnels are formed that are occupied by  $\text{Ca}^{2+}$  ions. Such configuration may allow preferential pathways for  $\text{O}^{2-}$  ion conduction. The  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  family ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15$  and  $0.2$ ) was synthesized by solid state reaction in order to carry out chemical compatibility studies with YSZ and GDC, which are widely used as electrolytes in SOFCs. The samples were annealed at  $1300^\circ\text{C}$  during 10h in air and then characterized by X-ray Diffraction (XRD). A solubility limit at  $x\approx 0.2$  was confirmed but it was difficult to obtain a single phase specimen for  $x\approx 0$ .  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  reacts strongly with YSZ and GDC electrolytes, resulting in several reaction products in both cases. It was found that the reactivity with GDC is stronger compared to YSZ. However, the presence of the *marokite* phase at  $x\approx 0.85$  even after 16 h of reaction with the electrolyte YSZ suggests that it is more stable chemically than the rest of the family.

---

\* Thesis

\*\* Department of Chemical Engineering. Advisor: PhD. Gilles Henri Gauthier. Co-advisor: Eng. Zulma Liliana Moreno Botello

## INTRODUCCIÓN

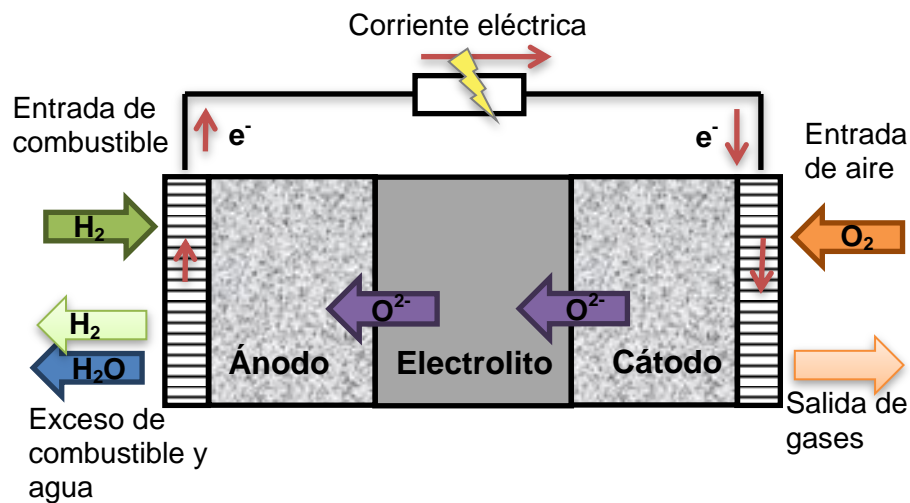
Desde la antigüedad, el desarrollo y el bienestar del hombre han estado ligados con el consumo energético. El incremento de la población mundial y su crecimiento socioeconómico han convertido a la energía en una necesidad básica, lo cual se refleja en el aumento acelerado de su consumo. Sin lugar a dudas, el uso extensivo de combustibles fósiles ha permitido sostener el ritmo de vida actual de la humanidad. Sin embargo, debido a que el pronóstico de sus reservas es limitado y a que introducen una gran variedad de contaminantes en el ambiente, se plantea la búsqueda de nuevas fuentes de energía renovable, más limpias y que además puedan ser competitivas con el precio del crudo en el mercado. Una posible alternativa para solucionar este problema son las celdas de combustible.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten directamente la energía química en energía eléctrica al combinar un combustible ( $H_2$ , gas natural, hidrocarburos ligeros) y un oxidante ( $O_2$ , aire); su gran atractivo se debe a que son capaces de producir electricidad con alta eficiencia, a la flexibilidad en el uso de combustibles y al bajo impacto ambiental [1,2]. Asimismo, las celdas evitan los procesos intermediarios de producción de calor y los típicos ciclos mecánicos para generar electricidad, por lo tanto, no están tan limitadas termodinámicamente como lo son las máquinas de calor restringidas por ciclos como el ciclo de Carnot [1].

En general, las celdas de combustible constan de dos electrodos porosos (ánodo y cátodo), separados por un electrolito denso [3,4] y se clasifican según la naturaleza de este último, puesto que determina la temperatura de funcionamiento de la pila y el tipo de iones que garantizan la conducción iónica [4]. El presente trabajo se enfoca en el estudio de celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), las cuales se caracterizan por funcionar a altas temperaturas ( $T > 600^\circ C$ ).

En una celda SOFC el combustible se alimenta en el ánodo, se somete a una reacción de oxidación, y libera electrones a un circuito externo. El oxidante es alimentado en el cátodo, acepta electrones del circuito externo, y se somete a una reacción de reducción. Los electrones que fluyen en el circuito externo desde el ánodo hasta el cátodo producen corriente continua [2]. Los reactivos no se almacenan en la celda, sino que se alimentan continuamente, retirándose de la misma manera los productos de la reacción [3] (Figura 1).

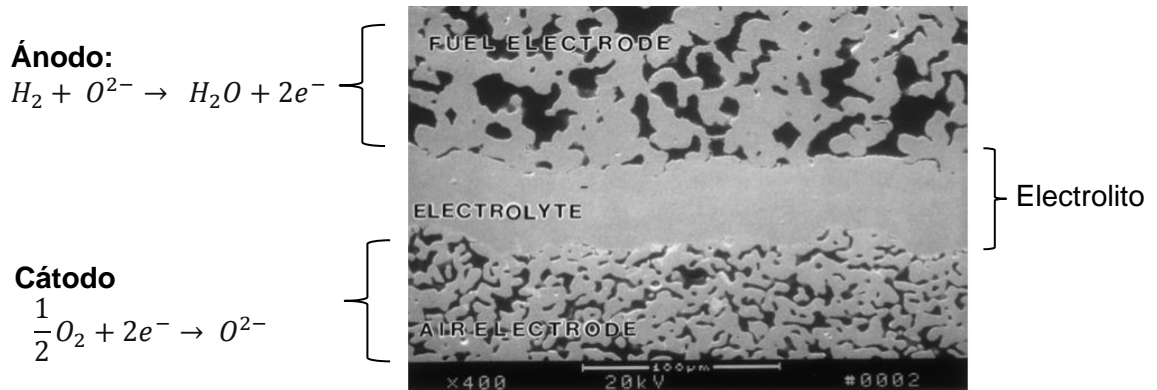
**Figura 1. Principio de funcionamiento de una celda una SOFC.**



Las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en los electrodos cuando se utiliza hidrógeno como combustible, se muestran en la Figura 2.

El hidrógeno para ser usado en estos dispositivos se puede producir químicamente a partir de combustibles fósiles o a través de la electrólisis del agua. Por otra parte, el oxígeno es el oxidante más común y se obtiene del aire. Tanto el hidrógeno como el oxígeno pueden ser almacenados de forma criogénica [1].

**Figura 2. Microestructura de una SOFC y reacciones electroquímicas.**



Fuente: [5]

Debido a las altas temperaturas de operación, las SOFCs ofrecen la posibilidad de reformado interno con etanol o hidrocarburos, el cual podría ocurrir directamente en el ánodo y además brinda la posibilidad de cogeneración de energía eléctrica y térmica [1]. Las pilas de combustible SOFC ofrecen una alta eficiencia en la conversión directa de electricidad de 40-60 % y para el caso de cogeneración pueden llegar hasta 80-85 % [3]. No obstante, para poder aumentar la eficiencia de una celda de combustible es necesario la investigación de materiales más eficientes así como la optimización de su microestructura [6].

Dentro de los materiales más usados en las celdas SOFC están: el óxido zirconio estabilizado con ytrio (YSZ), que actúa como conductor de iones óxido a temperaturas desde 600 hasta 1000 °C y es empleado como electrolito; el composite Ni-YSZ que es utilizado como ánodo, y se caracteriza por ofrecer actividad catalítica y conducción electrónica [7,8], y perovskitas de estequiometría  $ABO_3$ , por ejemplo  $LaMnO_3$ , dopado con Sr [4,7], que se destinan generalmente para el cátodo.

El electrolito en una SOFC es un óxido cerámico que facilita la generación de vacancias de oxígeno y permite la difusión de iones  $O^{2-}$  entre el cátodo y el ánodo [9]. Éste debe cumplir ciertas funciones y requerimientos tales como: ser conductor iónico y aislante electrónico a la temperatura de operación, ser estable tanto en ambientes reductores como oxidantes, tener un coeficiente de expansión térmica compatible con los electrodos; además, el material debe ser capaz de formar láminas delgadas y firmes, sin fuga de gases [4,9].

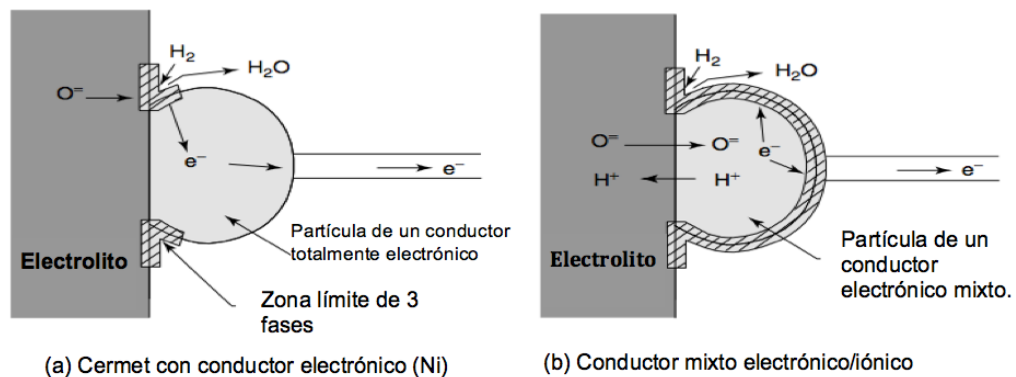
Los electrolitos basados en zirconia dopada por ejemplo con Y como YSZ son los más usados para las SOFC pues presentan solo conductividad iónica en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno. Su conductividad iónica a  $1000^{\circ}C$  es de  $0.1 S/cm$ , sin embargo su funcionamiento es dudoso a  $700^{\circ}C$  debido a que a esta temperatura disminuye dicha propiedad [9]. Como alternativa a la zirconia se usan electrolitos a base de ceria dopadas con gadolinio, GDC, que ofrecen varias ventajas, presentan mayores conductividades iónicas a temperaturas de operación más bajas y mayor compatibilidad con los materiales de cátodo. El material GDC puede ser usado como complemento a YSZ para proteger al ánodo y al cátodo de reacciones desfavorables (en general, los óxidos de cerio tienden a no reaccionar con los materiales de las SOFC) [4].

Por su parte el ánodo tiene como función proporcionar los sitios para que el combustible gaseoso reaccione con los iones óxido que son distribuidos por el electrolito, dentro de una estructura que facilita también la neutralización de cargas necesarias para su conductividad eléctrica [9]. Los materiales de ánodo deben reunir ciertos requisitos básicos de alta conductividad electrónica y suficiente actividad catalítica para la reacción de oxidación del combustible [6]. Debido a que las SOFC operan a altas temperaturas, el ánodo debe ser química y físicamente compatible con los otros componentes de la celda; igualmente, debe tener suficiente porosidad para un transporte eficaz del gas a altas temperaturas en un ambiente reductor [4,9]. La compatibilidad química implica que se mantenga la integridad de la estructura del ánodo en todo el rango de temperaturas al que se

expone, desde su fabricación hasta las temperaturas normales de operación, y en ciclos repetitivos hasta temperatura ambiente [10]. Por otro lado, para considerar que es compatible físicamente se requiere de una combinación de propiedades tales como el coeficiente térmico de expansión y una ausencia de cambios de fase los cuales podrían generar obstrucción de los poros y estrés cuando se varía la temperatura [9].

A pesar de que los cermet Ni/YSZ son todavía usados como ánodos en SOFC debido a la alta actividad electroquímica en la reacción de oxidación del  $H_2$  [11], las investigaciones más recientes se centran en ánodos que presenten conductividad mixta. Esta propiedad produce que la reacción anódica pueda ocurrir no sólo en los llamados puntos triples (unión entre un conductor aniónico como YSZ, un conductor electrónico como Ni y el medio gaseoso, *i.e.* un poro), sino que se extienda a la superficie de los granos del material de ánodo, como se muestra en la Figura 3 [8].

**Figura 3. Punto triple y Conductor mixto en el ánodo.**



Fuente: [8]

Dentro de los desafíos que tienen las SOFC para su comercialización están el desarrollo de nuevos materiales que permitan trabajar a temperaturas más bajas, que sean más flexibles al uso de combustibles hidrocarbonados y que reduzcan costos de fabricación y operación. En el caso de los ánodos basados en Ni, los principales problemas son su susceptibilidad a formar coque cuando la celda es

operada con gas natural; el carbono se deposita en los sitios activos e impide la reacción gaseosa que allí se lleva a cabo [7,11]. Además, el ánodo es envenenado cuando está en contacto con Azufre, las partículas de níquel se aglomeran y crecen con el tiempo [12] y el cermet sufre degradación cuando se expone al aire, especialmente a altas temperaturas, pues el Ni se re-oxida a NiO, aumentando un 30% de su volumen y, por tanto, compromete la estabilidad de la microestructura [1,13].

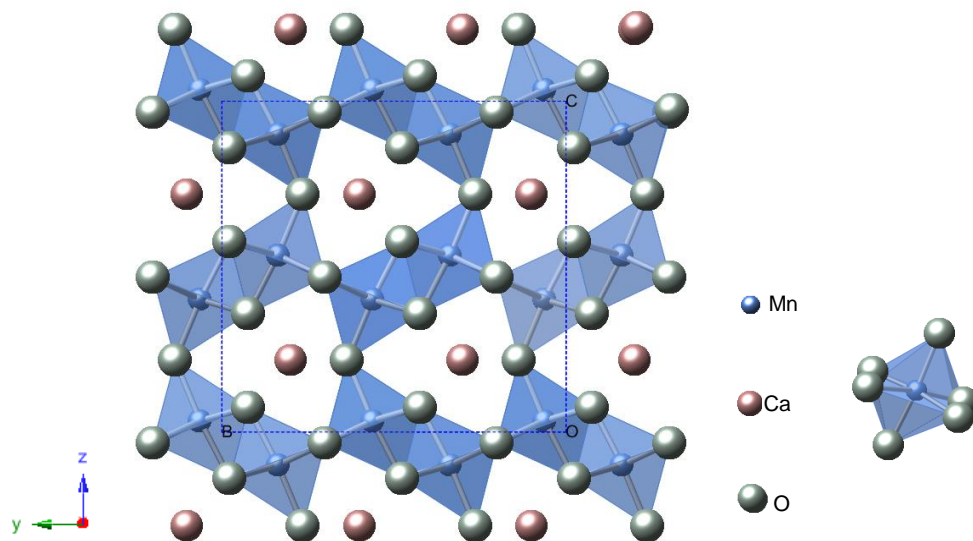
Entonces, con el propósito de mejorar el desempeño dentro de la celda, se propone el estudio de compuestos completamente diferentes al cermet Ni-YSZ: óxidos de manganeso de estructura *Marokita*, los cuales podrían ser buenos candidatos dado que su estructura podría facilitar el transporte aniónico y electrónico, este último por el hecho de contener manganeso bajo una valencia mixta ( $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ ). En realidad, esta característica podría concederle también buena actividad electroquímica [13,14].

La *Marokita* es un mineral, más exactamente un óxido de manganeso de estequiometría  $CaMn_2O_4$ . Esta estructura se distingue de otros óxidos  $AMn_2O_4$  (con A= Ni, Cu, Mn, Zn, Cd, Mg y Li) y de la mayoría de los sólidos  $AB_2O_4$  porque cristaliza en una estructura ortorrómbica a presión atmosférica, mientras que las demás forman ya sea espinelas con estructura cúbicas (Fd3m) o tetragonales distorsionadas ( $I4_1/amd$ ). Como se observa en la Figura 4 la *Marokita* está conformada por octaedros  $MnO_6$  distorsionados debido al fuerte efecto de Jahn-Teller de primer orden del ion  $Mn^{3+}$ , de espín alto ( $3d^4, t_{2g}^3, e_g^1$ ). Los octaedros se ordenan compartiendo bordes en dirección paralela al eje *b*, y uniéndose en el eje *c* al compartir los vértices de sitios de oxígeno. Además, los poliedros  $MnO_6$  están orientados en una de las dos direcciones inclinadas con respecto a la dirección *c*; cuando los octaedros presentan la misma inclinación dentro de cada capa, se alternan capas sucesivas en zigzag entre las dos orientaciones. Los iones  $Ca^{2+}$  ocupan túneles según el eje *a*, entre las capas en zigzag. La presencia de estos túneles podría ser caminos preferenciales para los iones  $O^{2-}$ . Existen tres

polimorfos en esta familia, las estructuras  $\text{CaM}_2\text{O}_4$  (en donde  $M = \text{Mn, Fe, Ti}$ ) son muy similares, sin embargo, el grupo espacial de  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  es  $Cmcm$ , el de  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  es  $Pnma$ , y el del  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  es  $Pbcm$ . [14]

El crecimiento de cristales de  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  se ha reportado por medio de síntesis hidrotermal [15,16], fusión de zona [17], estado sólido [18] y se han obtenido también fases con subestequiometría en calcio  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  ( $x=0; 0,1; 0,2$ ) [19]. Estos cristales presentan dentro de sus propiedades de transporte, resistencia eléctrica a temperatura ambiente a lo largo del eje  $a$  y  $c$  de  $\rho_a = 2,70 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  y  $\rho_c = 2,14 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ , lo cual revela un comportamiento aislante a dicha temperatura [20]. No obstante, la posibilidad de que en este óxido de manganeso se presenten valencias mixtas ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ), podría verse reflejado un incremento en la conductividad eléctrica.

**Figura 4. Vista según el eje  $a$  de la Estructura *Marokita*  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ .**



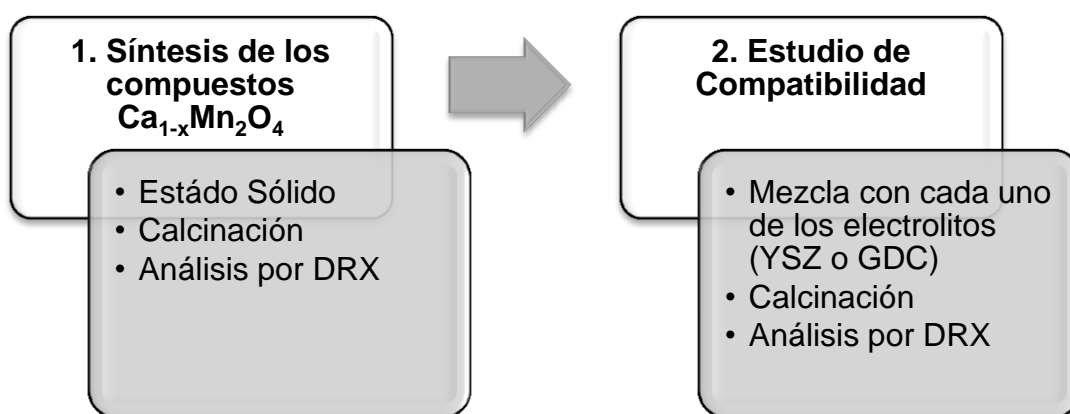
Así, el objetivo de este trabajo fue analizar particularmente la estabilidad química de la familia de materiales de fórmula  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  ( $x= 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) con los electrolitos YSZ y GDC para determinar su posible uso como ánodo en las celdas de combustible de óxido sólido.

# 1 DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

## 1.1 Desarrollo experimental

En esta parte se describirá la metodología experimental de este proyecto, la cual se esquematiza en la Figura 5.

**Figura 5. Esquema de experimentación.**



## 1.2 Síntesis de los compuestos $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$ ( $x= 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ )

Los compuestos  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  ( $x= 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) se prepararon por medio del método de estado sólido. Para cada uno de ellos los precursores tuvieron que ser tratados previamente.

**1.2.1 Preparación de precursores.** Se calcularon las cantidades estequiométricas de los materiales de partida. Estos fueron secados y pesados en caliente con el fin de retirar humedad absorbida y, de esa manera, obtener la cantidad requerida. Las temperaturas de precalcinación se determinaron a partir de la descomposición térmica mostrada en los análisis termogravimétricos (ATG) de cada compuesto. El carbonato  $\text{CaCO}_3$  se precalcinó a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas,

o a 200°C durante 1 hora. Para el caso de MnO<sub>2</sub>, se precalcinó a 150 °C por 1 hora.

**1.2.2 Síntesis por Estado Sólido.** Se pesaron cantidades estequiométricas de los reactivos previamente precalcinados MnO<sub>2</sub> (99,9%, Alfa Aesar) y CaCO<sub>3</sub> (99,5 %, Alfa Aesar), los cuales fueron macerados en un mortero de ágata hasta formar una mezcla homogénea. Al finalizar el proceso de molienda, se obtuvo un polvo de color gris uniforme. Esta mezcla se compactó en forma de pastillas de 8 mm de diámetro a 10 000 psi en una prensa hidráulica CARVER modelo C, serie 32000-702. Las pastillas se trataron térmicamente sobre láminas de alúmina a 1300 °C durante 10 horas [19]. Se utilizó un horno tubular CARBOLITE de alta temperatura CTF, con velocidad de calentamiento de 5 °C/min, en aire y a presión normal.

**1.2.3 Difracción de Rayos X (DRX).** Para determinar las principales fases cristalinas presentes en las muestras se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX), la cual es ampliamente utilizada para la caracterización de materiales cristalinos. La toma de datos de difracción se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinc Bragg Brentano, radiación CuK $\alpha$  (voltaje de aceleración de 40 kV e intensidad de corriente de 30 mA).

Una vez obtenidos los difractogramas, la formación de la fase cristalina deseada se ratificó al compararlos con los que se encuentran en la base de datos del programa SEARCHMATCH (Versión 2.0; 3.1, Oxford Cryosystems, www.oxcryo.com). La determinación de los parámetros de red se llevó a cabo con la ayuda del programa FULLPROF [21] usando el método de Rietveld, el cual consiste en un ajuste teórico del patrón de difracción aplicando un modelo que

incluye factores estructurales y experimentales [22]. Las generalidades de este método se presentan en el ANEXO C.

### **1.3 Estudio de la compatibilidad química con los electrólitos YSZ Y GDC**

La prueba de estabilidad química consiste en poner en contacto el electrolito y el posible ánodo en estudio. En este caso se utilizaron 2 tipos de electrolitos comerciales: Zirconia estabilizada con Itrio ( $(Y_2O_3)_{0,08}(ZrO_2)_{0,92}$ , YSZ8-TC, Fuel Cell Materials) y Ceria dopada con Gadolinio ( $Gd_{0,10}Ce_{0,9}O_{2-x}$ , GDC10, Fuel Cell Materials), que fueron secados a 800°C por 1 hora. Se mezcló en un mortero de ágata 0,5 g de  $CaMn_2O_4$  y 0,5 g de electrolito, luego se hicieron pastillas que fueron tratadas térmicamente a 1200 °C\* durante 8 h. Posteriormente, se realizó un análisis por DRX con el objetivo de determinar si se presentaba interdifusión de los elementos constituyentes de estos materiales y/o formación de fases con productos de reacción que pudieran interferir con la funcionalidad del ánodo.

---

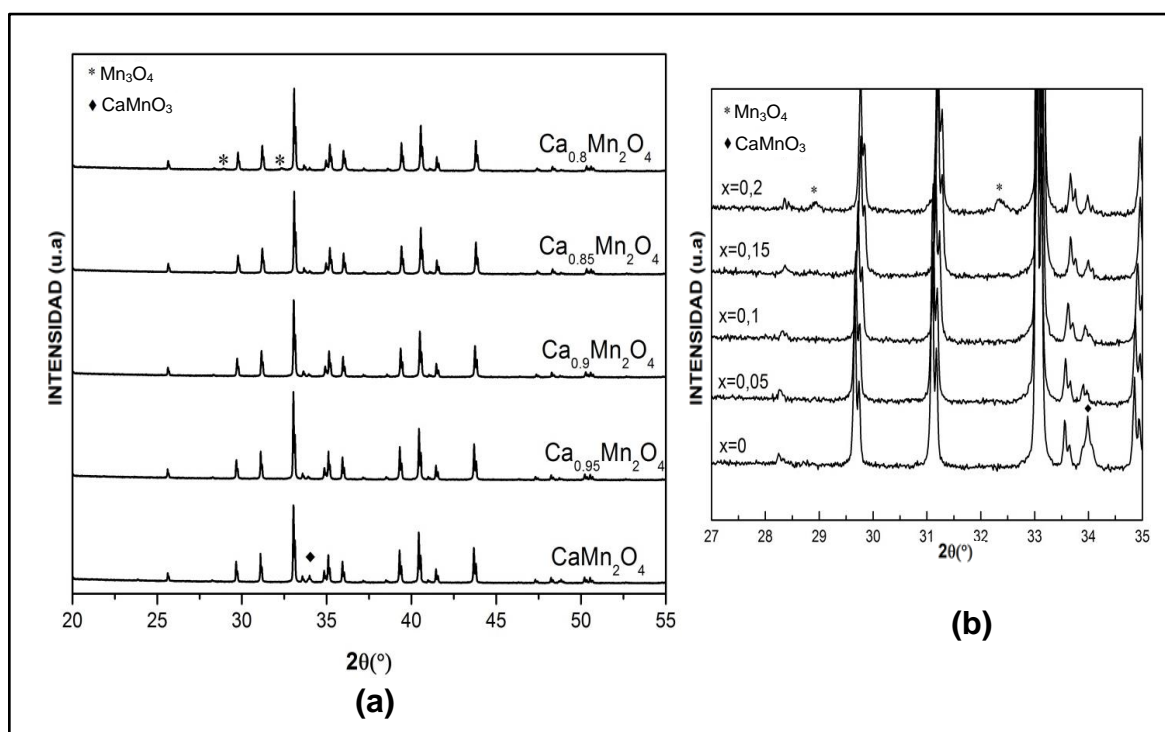
\* Temperatura a la cual los granos del ánodo y electrolito se sinterizan.

## 2 ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 2.1 Síntesis por reacción en estado sólido de los compuestos $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$ ( $x= 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ )

Conforme a lo reportado en la literatura se identificó la presencia de la fase *Marokita* de grupo espacial *Pbcm* en las muestras sintetizadas de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x= 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) (Figura 6.a).

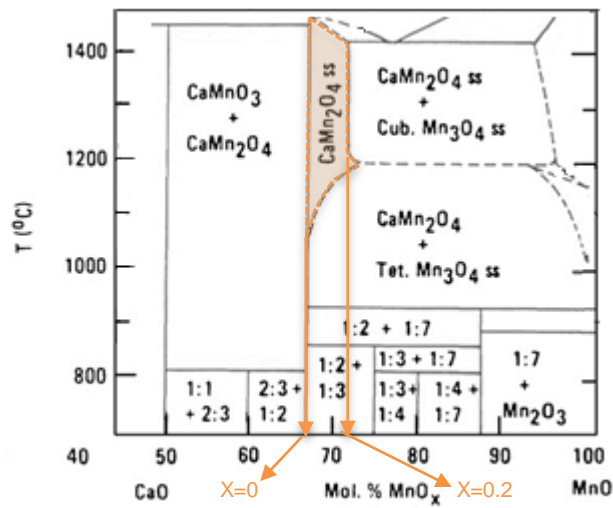
**Figura 6. (a) Perfiles de difracción de los compuestos  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x= 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) (b) Impurezas presentes en las composiciones  $x=0$  y  $x=0,2$ .**



Para las composiciones con contenidos  $x=0$  y  $0,2$  se encontró la presencia de pequeñas impurezas: en el caso de  $x=0$ ,  $\text{CaMnO}_3$  y para  $x=0,2$ , la fase *hausmannita* ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), como se muestra en la Figura 6(b). Esto está en concordancia con lo reportado por *B.D White et al.,2008* [17] quienes muestran el

diagrama de fase para el sistema Ca-Mn-O (Figura 7), del cual se observa que entre los porcentajes molares de  $\approx 66,66\%$  de  $\text{MnO}_2$  (balance CaO) se producen únicamente compuestos de la fase  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ , mientras que en los límites del intervalo se forman varias fases. Así, antes de alcanzarse un valor de  $\approx 66,66\%$  se encuentra una mezcla de fases de  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{CaMnO}_3$  ( $x=0$ ) y al pasar de un  $\approx 71\%$  ( $x=0,2$ ) se obtienen las fases  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Por consiguiente, el hecho de que la composición  $x=0$  esté sobre el rango de transición en el que se consiguen muestras monofásicas dificulta la síntesis en estado sólido del compuesto  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ , el cual difícilmente puede ser obtenido perfecto, y para el cual siempre se identifica un porcentaje de fase espuria [18].

**Figura 7. Diagrama de fases Ca-Mn-O.**



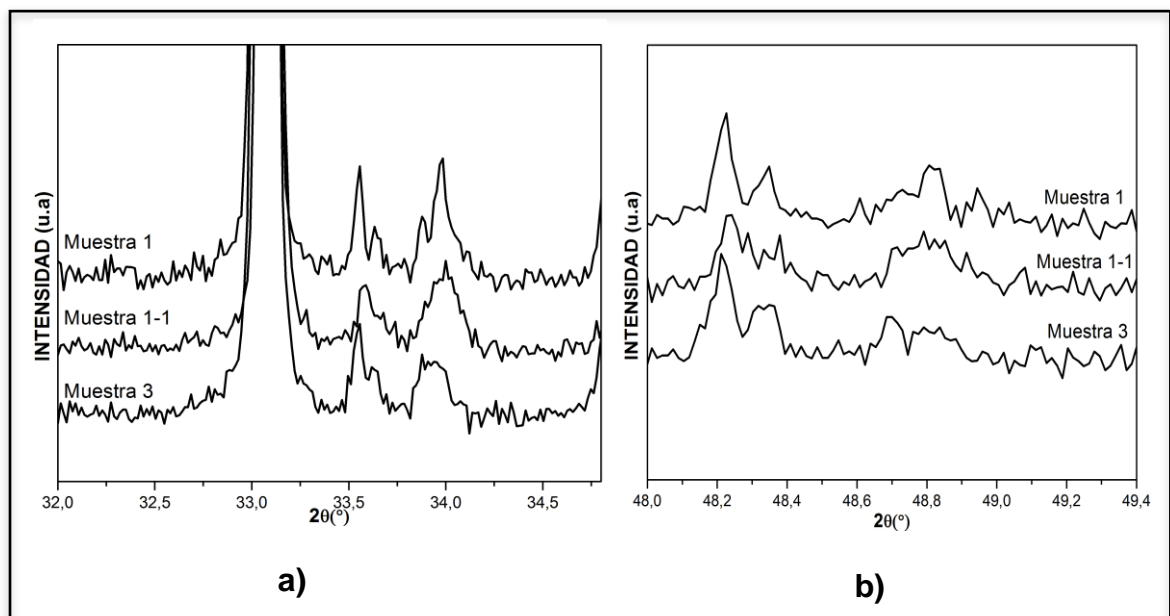
Fuente: Adaptado de *White et al., 2008* [17]

### 2.1.1 Optimización de la síntesis del compuesto $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ( $x=0$ ).

Inicialmente, se pensaba que era posible obtener compuestos monofásicos de toda la familia  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  con un proceso correspondiente a único paso a  $1300^\circ\text{C}$ , sin embargo dada la ubicación de las proporciones de los reactivos en el diagrama

de fase para la composición  $x=0$  y a la falta de homogeneidad del método de síntesis, se presentan dificultades para obtener esta fase completamente pura. Como se muestra en la Figura 8, la impureza  $\text{CaMnO}_3$  en la composición  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0$ ) se evidencia en los picos  $2\theta=34^\circ$  y  $48,8^\circ$  y su intensidad puede variar con el proceso de síntesis. Así, con el propósito de disminuir la aparición de éstos, se intentaron diferentes tratamientos térmicos que son resumidos en la Tabla 1.

**Figura 8. Identificación de la fase impureza en los picos  $2\theta=34^\circ$  y  $48,8^\circ$ , en los perfiles de difracción de tres muestras. Correspondiente a  $x=0$ .**



Después del análisis de los perfiles de difracción obtenidos para cada uno de los procedimientos se infiere que es posible reducir el porcentaje de impureza al aumentar el número de moliendas intermedias y disminuir la temperatura en que se inicia las síntesis, como se hizo con la Muestra 3.

**Tabla 1. Condiciones de síntesis de  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ .**

<b>Tratamiento Térmico/ Muestra</b>	<b>1000°C</b>	<b>1100°C</b>	<b>1200°C</b>	<b>1300°C</b>	<b>1350°C</b>
<b>Muestra1</b>				10h	
<b>Muestra1-1</b>				(2X) 10h	12h
<b>Muestra3</b>	8h	8h	(2x) 8h		

**2.1.2 Análisis de los parámetros de red para los compuestos  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ).** Una vez realizada la síntesis, se procedió a realizar los refinamientos de los datos estructurales usando los difractogramas obtenidos de RX, con el objetivo de conseguir un modelo que permitiese determinar el valor de los parámetros de red. En la Figura 9 puede verse el ajuste gráfico para la muestra de composición  $\text{Ca}_{0,95}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0,05$ ). En ella, los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra es el perfil simulado y la línea azul es la diferencia entre ambos. El ajuste de los demás compuestos se realizó de la misma manera y puede verse en el ANEXO A.

Entonces, en la Tabla 2 se resumen los parámetros de red y factores de ajuste obtenidos con el refinamiento correspondiente de cada compuesto de la familia  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0; 0,05; 0,1; 0,15$ ).

Figura 9. Refinamiento del perfil de Difracción de Rayos X para  $\text{Ca}_{0,95}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

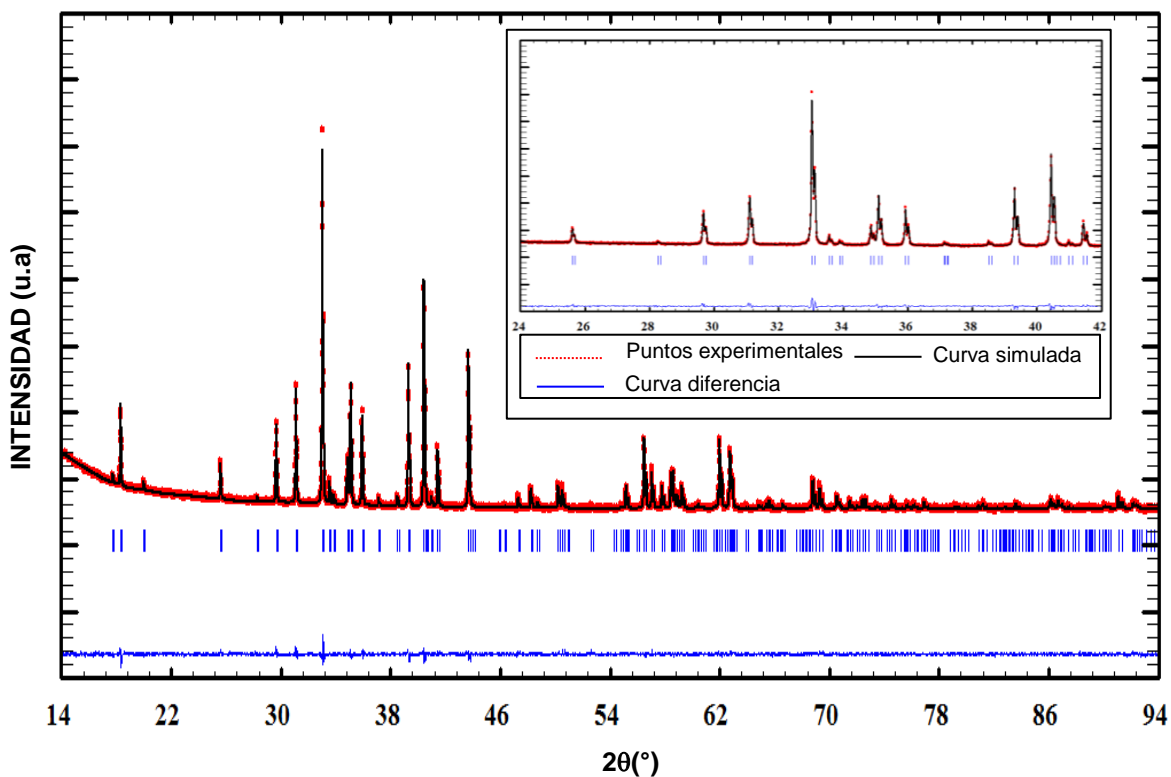


Tabla 2. Parámetros de red y factores de ajuste determinados en el refinamiento Rietveld para los compuestos puros  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

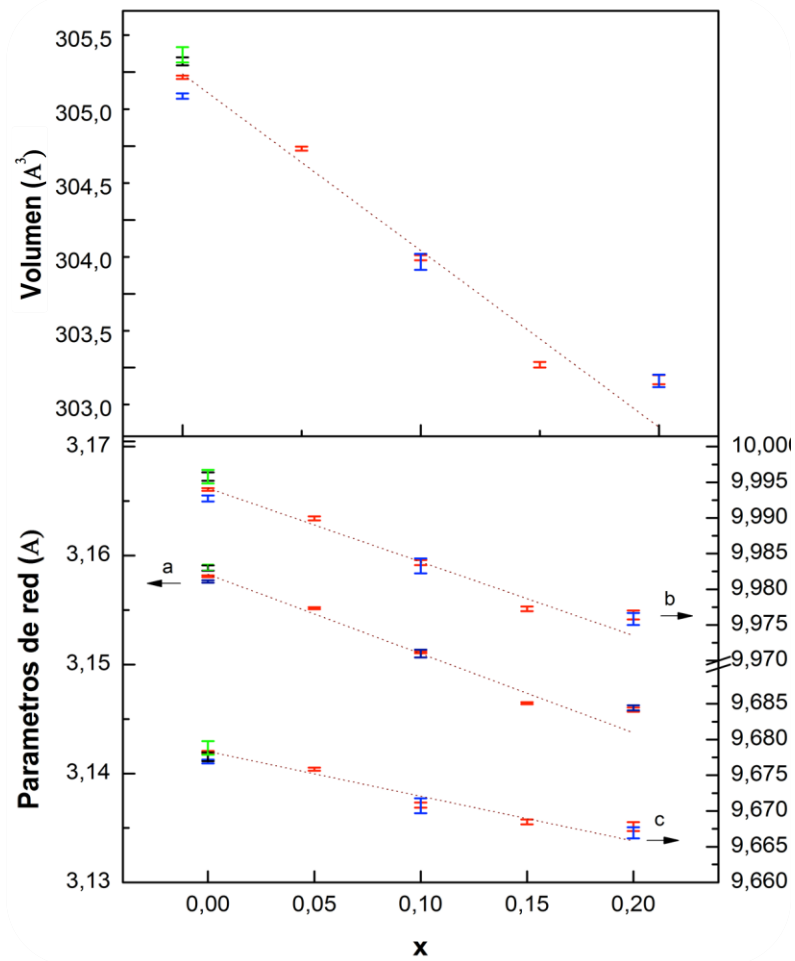
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v(Å <sup>3</sup> )	Factores de Ajuste*	
x=0	3,15811 (3)	9,99399 (9)	9,67823 (6)	305,465 (3)	$R_p$ (%) 1,28	$\chi^2$ 1,29
					$R_{wp}$ (%) 1,65	$R_{exp}$ (%) 1,45
x=0,05	3,15517 (3)	9,98994 (9)	9,67585 (8)	304,983 (3)	$R_p$ (%) 1,15	$\chi^2$ 1,37
					$R_{wp}$ (%) 1,54	$R_{exp}$ (%) 1,32
x=0,1	3,15111 (3)	9,98373 (11)	9,67084 (11)	304,243 (4)	$R_p$ (%) 1,14	$\chi^2$ 1,38
					$R_{wp}$ (%) 1,51	$R_{exp}$ (%) 1,29
x=0,15	3,14644 (3)	9,97726 (11)	9,66846 (11)	303,520 (4)	$R_p$ (%) 1,20	$\chi^2$ 1,52
					$R_{wp}$ (%) 1,61	$R_{exp}$ (%) 1,31

\* ver anexo C para la descripción de los índices característicos de la calidad del refinamiento.

En la Figura 10 se muestra gráficamente la evolución de estos parámetros de red según aumenta la subestequiometría de los compuestos sintetizados para este trabajo y se comparan con los valores de estudios anteriores.

**Figura 10. Volumen de celda y Parámetros de red vs x en la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .**

— Datos del presente trabajo      — Mejores condiciones de síntesis para x=0  
— Datos obtenidos por Moreno Trujillo *et al.*, 2012 [19]      — Datos de la literatura [18]



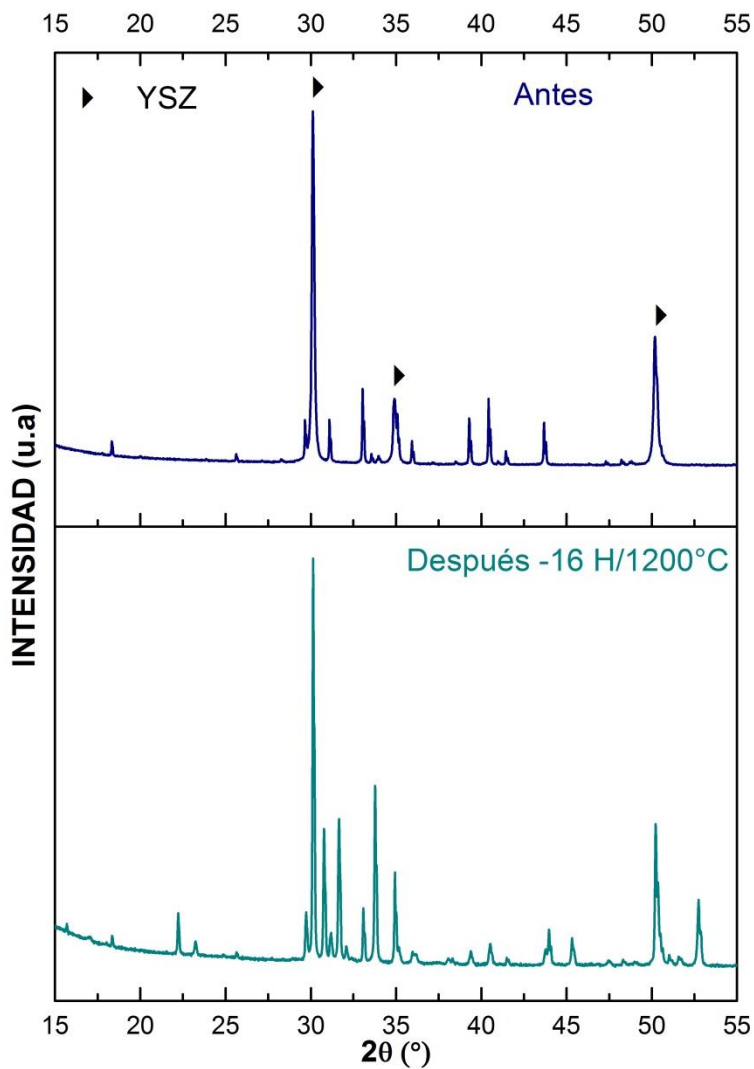
Así, se puede apreciar que los compuestos obtenidos por *Moreno Trujillo et al.*, 2012 [19] para  $x=0,1$  y  $0,2$  tienen valores idénticos a los que se presentan aquí. En el caso del compuesto con  $x=0$  los valores son un poco distintos, lo que se debe posiblemente a la diferencia en el porcentaje de impureza contenida en la muestra tratada térmicamente a  $1300^{\circ}\text{C}$  y la calcinada a  $1200^{\circ}\text{C}$ . Esta última por su parte, coincide perfectamente con el valor reportado en la literatura [18]. Dicha semejanza permite inferir que el porcentaje de  $\text{CaMnO}_3$  (impureza) se encuentra alrededor del 1% al igual que lo obtenido por *Ling et al.*, 2001 [18].

Finalmente, se aprecia que el volumen de la celda y los parámetros de red disminuyen a medida que aumenta  $x$ . Este hecho se atribuye a la disminución del radio iónico del Mn debido al posible cambio de estado de oxidación de  $\text{Mn}^{3+}$  ( $r=0.645$  pm) a  $\text{Mn}^{4+}$  ( $r=0.53$  pm) [23] que ocurre en la red cristalina para compensar el cambio de carga en el sitio A.

## **2.2 Análisis de Reactividad con el electrolito YSZ**

En la Figura 11 se muestra el patrón de DRX para la mezcla  $\text{CaMn}_2\text{O}_4 + \text{YSZ}$ , antes de ser calcinada, en la que pueden ser identificadas con facilidad las intensidades de ambas fases; además puede observarse el difractograma que resulta de la calcinación esta misma mezcla 2 veces durante 8 h a  $1200^{\circ}\text{C}$ .

**Figura 11. Diagramas de DRX antes y después de la prueba de reactividad de  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  con el electrolito YSZ.**



La identificación de las fases de la muestra calcinada se dificultó dado que se formó un número considerable de éstas y a que varias tenían picos de baja intensidad. El refinamiento Rietveld de 6 fases permite obtener una aproximación satisfactoria de los distintos compuestos formados. En la Figura 12 se muestra el resultado gráfico de este refinamiento. Los parámetros de red, el volumen y los factores de ajuste de las nuevas fases se resumen en la Tabla 3.

Figura 12. Refinamiento Rietveld para la mezcla  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ + YSZ tratada a  $1200^\circ\text{C}$  durante 16 h.

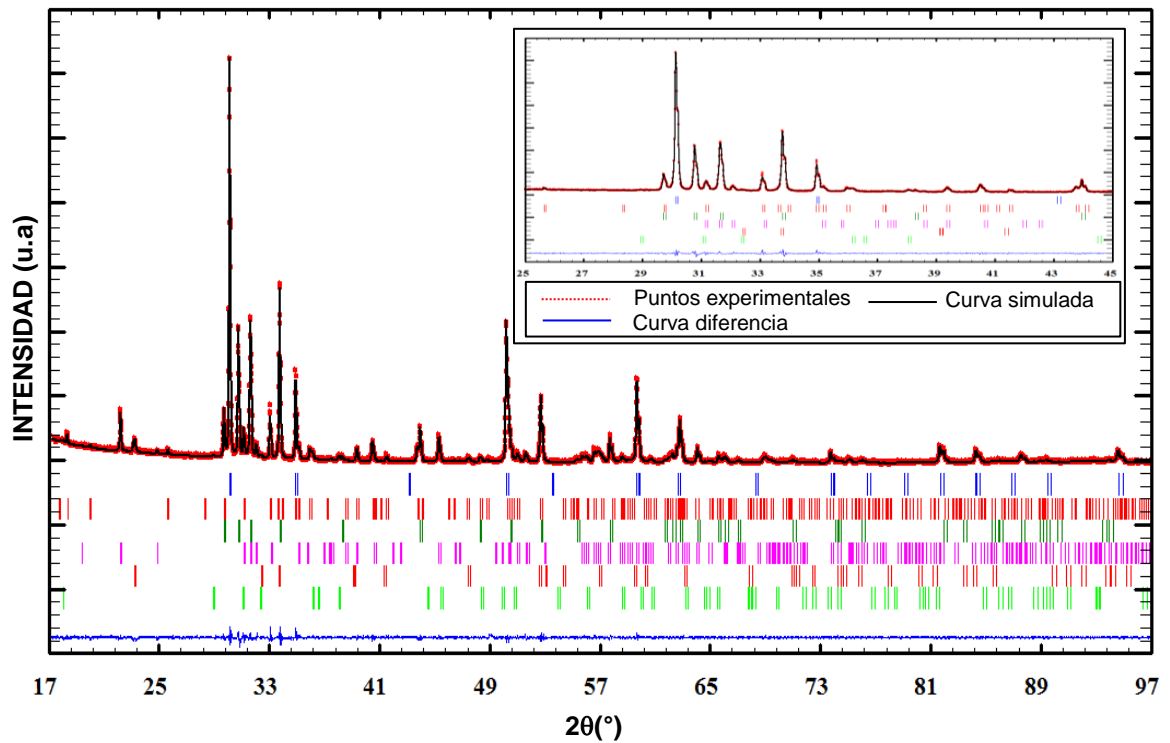


Tabla 3. Resultados del refinamiento Rietveld después de la prueba de reactividad de  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  con el electrolito YSZ tratados a  $1200^\circ\text{C}$  por 16 h.

	$\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$	$\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{MnO}_3$	$(\text{Ca},\text{Y})(\text{Zr},\text{Mn})\text{O}_3$	$\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$	$\text{Mn}_3\text{O}_4$
	P 42/n m c	P b c m	P 63/m m c	P n m a	R -3 c	I 41/a m d
<b>a/Å</b>	3,62995 (7)	3,14931(17)	3,46896(5)	5,73996(83)	5,3115(12)	5,75354(71)
<b>b/Å</b>	3,62995 (7)	9,98151(79)	3,46896(5)	7,99679(34)	5,3115(12)	5,75354(71)
<b>c/Å</b>	5,13311 (23)	9,66178(57)	11,29860(25)	5,57891(37)	13,8042(41)	9,4512(20)
<b>V/Å<sup>3</sup></b>	67,637 (2)	303,717(19)	117,748(2)	256,079(23)	337,264(82)	312,888(49)
<b>R<sub>p</sub> (%)</b>	1,76	<b>R<sub>wp</sub> (%)</b>	2,32	<b>R<sub>exp</sub> (%)</b>	1,67	
<b>χ<sup>2</sup></b>	1,94					

Luego de poner en contacto el electrolito 8YSZ  $((Y_2O_3)_{0,08}(ZrO_2)_{0,92})$  con el electrodo propuesto  $CaMn_2O_4$  a alta temperatura, pueden identificarse aparte de las iniciales, cuatro fases más que se formaron durante el proceso. Esto puede ser debido a la difusión de algunos cationes a través de la interface entre los dos materiales.

En primer lugar, YSZ presenta un cambio de simetría de  $Fm-3m$  a  $P4_2/nmc$ . Esta deformación puede ser atribuida al movimiento preferencial de cationes  $Y^{3+}$  hacia el electrodo, lo cual se refleja en una disminución del volumen, que pasa de ser  $135,845(11) \text{ \AA}^3$  (ANEXO B) a  $2 \cdot 67,637(2) = 135,274(4) \text{ \AA}^3$ , ya que migra el catión de mayor radio iónico ( $r_{Y^{3+}} > r_{Zr^{4+}}$ ). Sin embargo, no se descarta tampoco un movimiento de cationes  $Zr^{4+}$  pero en menor cantidad. Aparte de esto, se puede excluir la posibilidad de una difusión del catión  $Ca^{2+}$  desde  $CaMn_2O_4$  en sentido del electrolito, puesto que tiene un tamaño más grande que los que se encuentran dentro de la matriz de YSZ (ver Tabla 5). Incluso si se llegase a dar esta difusión, no estaría favorecida respecto al flujo de los otros cationes.

El desplazamiento de los iones  $Y^{3+}$  dio como resultado reacciones alternas con los elementos que componen  $CaMn_2O_4$ , lo que promovió la disminución del contenido de  $Ca^{2+}$  en el electrodo. Lo anterior puede deducirse del hecho que después del tratamiento térmico, la fase  $Pbcm$  del electrodo aún estaba presente pero con una variación en los parámetros de red que se asemejan a los de  $Ca_{1-x}Mn_2O_4$   $x \approx 0,85$  ( $V_{Ca_{1-x}Mn_2O_4} = 303,717 \text{ \AA}^3$  vs  $V_{Ca_{0.85}Mn_2O_4} = 303,520 \text{ \AA}^3$ ). Por tal razón se intuye que esta composición es más estable a esta temperatura cuando se pone en contacto con YSZ.

Además, la difusión conjunta de  $Y^{3+}$  y  $Zr^{4+}$  también da lugar a la formación de una mezcla de fases: una de tipo  $YMnO_3$  hexagonal  $P6_3/mmc$  y otra de tipo perovskita  $ABO_3$  ortorrómbica. Inicialmente, una comparación del valor del volumen de una

fase tipo  $\text{YMnO}_3$   $P6_3cm^*$  con el calculado para la fase encontrada ( $V_{P6_3cm} = 372,077 \text{ \AA}^3$  vs  $V_{P6_3/mmc} = 3 \cdot 117,748 = 353,244 \text{ \AA}^3$ ), permite inferir que una cantidad de iones  $\text{Zr}^{4+}$  la dopan en cierta proporción, dado que la incorporación de estos cationes se evidencia en una reducción del volumen [24]. El compuesto  $\text{ABO}_3$  formado podría tener una estequiometría  $(\text{Ca},\text{Y})(\text{Zr},\text{Mn})\text{O}_3$ , ya que al comparar el volumen de una fase  $\text{CaZrO}_3$  (Pnma) pura  $V_{\text{CaZrO}_3} = 248,665 \text{ \AA}^3$  [25], una fase  $\text{CaMnO}_3$  (Pnma) pura  $V_{\text{CaMnO}_3} = 206,969 \text{ \AA}^3$  [26] y la fase obtenida en este trabajo  $V = 256,079 \text{ \AA}^3$ , puede verse que este último resulta ser mayor pero de valor más cercano al de la primera fase. Lo anterior sugiere que el sitio  $\text{Ca}^{2+}$  se encuentra posiblemente dopado con  $\text{Y}^{3+}$  y el de  $\text{Zr}^{4+}$  con  $\text{Mn}^{4+/3+}$ , lo cual está de acuerdo con lo reportado por Vega *et al.*, 2001 [26] quienes encuentran un volumen  $V_{\text{Ca}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{MnO}_3} = 221,26 \text{ \AA}^3$  mayor al de fase  $\text{CaMnO}_3$  (Pnma) pura cuando se dopa con  $\text{Y}^{3+}$ .

Finalmente, debido a la formación de nuevas fases, las proporciones de los cationes dentro de los compuestos iniciales cambian, por lo cual los iones restantes se reorganizan para dar lugar a las especies  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y  $\text{Zr}_{1-x}\text{O}$ . Para comprobar la existencia de esta última se recomienda un análisis por SEM y/o TEM con análisis EDXS.

### 2.3 Análisis de Reactividad con el electrolito GDC

En la Figura 13 se muestra el patrón de DRX para la mezcla  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  + GDC sin calcinar y el perfil conseguido luego de que esta misma haya sido tratada térmicamente 8 h a  $1200^\circ\text{C}$ . Después del proceso se identificaron 5 fases, entre las cuales ya no se encontraba la de la *Marokita*  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ . El refinamiento que se

---

\* La estructura del compuesto  $\text{YMnO}_3$ , obtenido en condiciones semejantes de preparación a las descritas en estos ensayos, es de grupo espacial  $P6_3cm$  con un volumen 3 veces mayor que el de la celda de una fase de tipo  $\text{YMnO}_3$  de simetría  $P6_3/mmc$  (menos común) que se obtuvo durante el ensayo de reactividad. Debido a que los volúmenes se comparan a iguales cantidades de átomos por celda, se aplica la corrección de factor 3.

hizo tomando en cuenta estos compuestos se puede observar en la Figura 14 y los parámetros calculados se presentan en la Tabla 4.

**Figura 13. Diagramas de DRX antes y después de la prueba de reactividad de  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  con el electrolito GDC.**

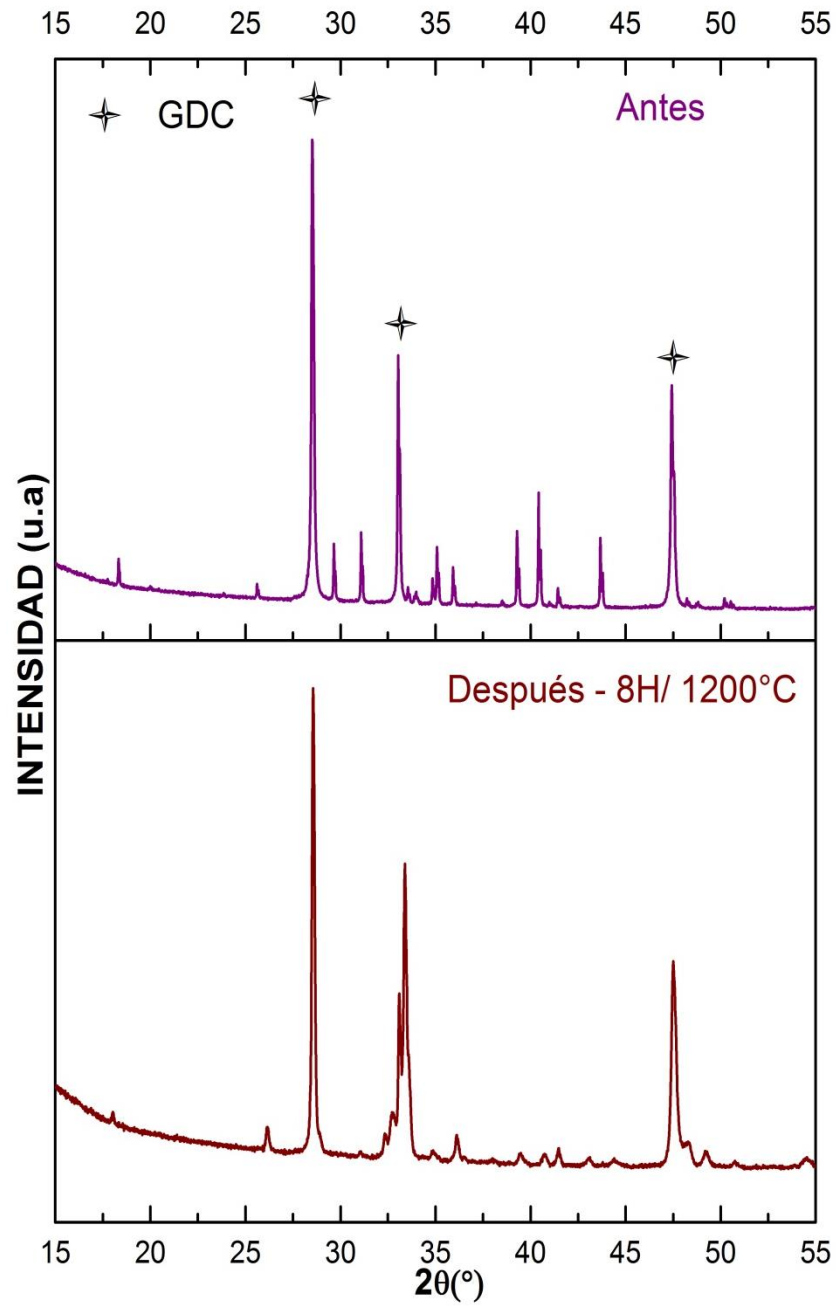


Figura 14. Resultado grafico del refinamiento Rietveld para la mezcla  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  + GDC tratada a 1200 °C durante 8 h.

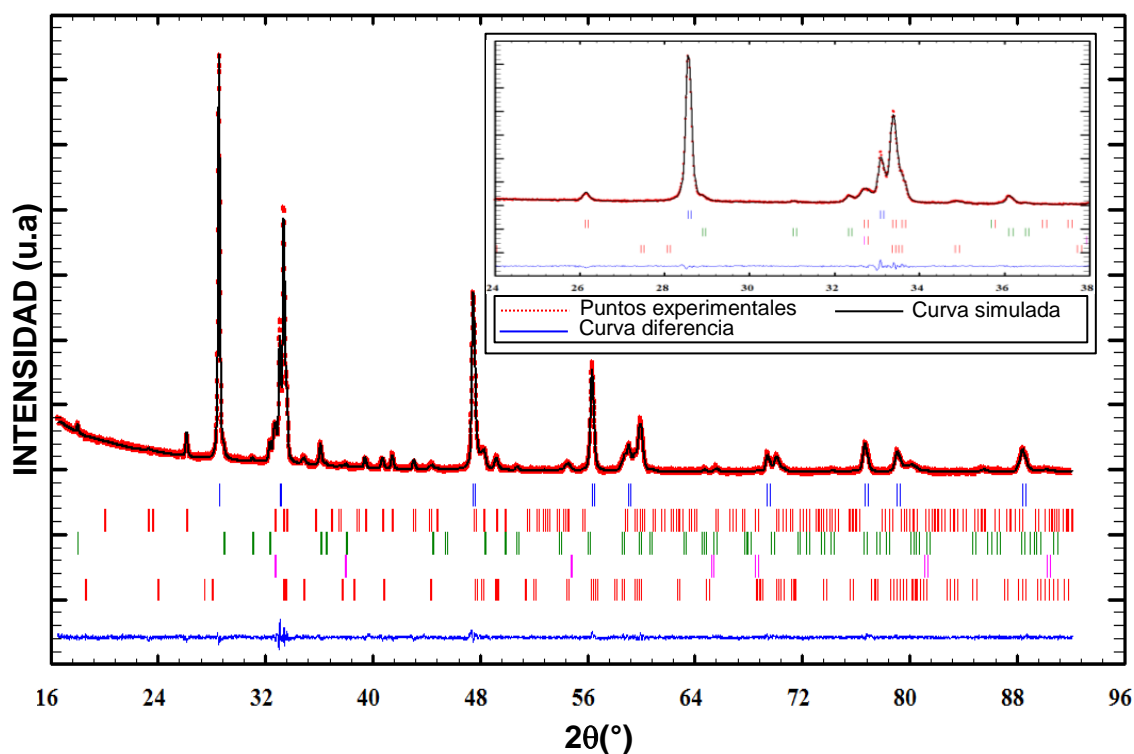


Tabla 4. Resultados del refinamiento Rietveld después de la prueba de reactividad de  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  con el electrolito GDC tratados a 1200 °C por 8h.

	$\text{CeO}_2$ - GDC	$(\text{Ca,Gd})\text{MnO}_3$	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	$(\text{CaO})_{1-x}(\text{MnO})_x$	$\text{Ca}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$
	F m 3 m	P n m a	I 41/a m d	F m 3 m	I 4/m m m
$a/\text{Å}$	5,41206(14)	5,33208(30)	5,76090 (43)	4,73934 (57)	3,77871 (30)
$b/\text{Å}$	5,41206(14)	7,54161(61)	5,76090 (43)	4,73934 (57)	3,77871 (30)
$c/\text{Å}$	5,41206(14)	5,47246(74)	9,4641 (15)	4,73934 (57)	19,0642 (13)
$V/\text{Å}^3$	158,521(4)	220,061 (20)	314,093 (34)	106,452 (10)	272,212 (20)
$R_p$ (%)	1,91	$R_{wp}$ (%)	2,47	$R_{exp}$ (%)	1,97
$\chi^2$	1,57				

Al poner en contacto el electrolito GDC ( $\text{Gd}_{0,10}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-x}$ ) y el electrodo propuesto  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ , puede observarse cómo este primero permanece casi inalterable mientras que el segundo reacciona en diferentes compuestos para cambiar totalmente de estequiometría y de fase. No obstante lo anterior, ocurre una variación en el volumen del electrolito que pasa de tener un valor de  $159,113(6) \text{ \AA}^3$  (ANEXO B) a  $158,521(4) \text{ \AA}^3$ . Este hecho permite inferir que se ha favorecido la migración de los cationes  $\text{Gd}^{3+}$  desde la estructura del GDC hacia el electrodo debido a que es el catión con mayor radio iónico presente en esta red cristalina (ver Tabla 5). Sin embargo, no se excluye la posibilidad de una migración de cationes  $\text{Ce}^{4+}$  pero en menor proporción. El calcio al tener un radio iónico mayor,  $r_{\text{Ca}^{2+}} > r_{\text{Gd}^{3+}} > r_{\text{Ce}^{4+}}$ , tiene menor posibilidad de entrar al GDC, por lo cual no se tiene en cuenta esta difusión.

De esta manera, se desestabiliza la estructura ortorrómbica de  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  para dar lugar a otros compuestos. Entre estos, se encuentra la fase  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  de tipo Ruddlesden Popper  $n=2$ , la cual presentaría un volumen de  $V_{\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7}=267,49 \text{ \AA}^3$  si estuviera pura [27]. Sin embargo, este valor es menor que el calculado para el compuesto obtenido en este estudio que es  $V_{\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7}=272,212 \text{ \AA}^3$ , esto podría deberse al dopamiento con  $\text{Gd}^{3+}$  (el catión más probable a difundirse) y  $\text{Ce}^{4+}$  [28]. Esta afirmación se fundamenta también en el hecho de que ya se han reportado fases cuyo contenido de  $\text{Ce}^{4+}$  induce un aumento de volumen, como en el caso del compuesto  $\text{Ca}_{2,65}\text{Ce}_{0,35}\text{Mn}_2\text{O}_{6,98}$ ,  $V_{\text{Ca}_{2,65}\text{Ce}_{0,35}\text{Mn}_2\text{O}_{6,98}}=274,939 \text{ \AA}^3$  [29].

Otro de los compuestos producto de la interacción catiónica es la perovskita  $\text{CaMnO}_3$  dopada posiblemente con  $\text{Gd}^{3+}$ . Esta fase sin dopamientos tendría un volumen de  $V_{\text{CaMnO}_3}=206,969 \text{ \AA}^3$  [26] y aumentaría su volumen a  $V_{\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3}=210,84 \text{ \AA}^3$  [30] en el caso de que se sustituyera con  $\text{Gd}^{3+}$ . Lo cual, parece ser el caso de esta fase formada, cuyo volumen es aún mayor  $V_{(\text{Ca,Gd})\text{MnO}_3}=220,061 \text{ \AA}^3$ . No obstante, debe tenerse presente que el  $\text{Ce}^{4+}$  puede haber dopado esta fase

como ha sido reportado [31] y cuyo resultado es un aumento su volumen ( $V_{\text{Ca}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{MnO}_3}=217,38 \text{ \AA}^3$  [32]).

Finalmente, se forman también dos compuestos  $(\text{CaO})_{1-x}(\text{MnO})_x$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  resultado de la desestabilización del compuesto  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ .

**Tabla 5. Radios Iónicos.**

<b>Ion</b>	<b>Estado de Oxidación</b>	<b>Coordinación</b>	<b>Radio Iónico (Å)</b>
Y	+3	VIII	1,019
Zr	+4	VIII	0,84
		VI	0,86
Ca	+2	VIII	1,12
Gd	+3	VIII	1,053
Ce	+4	VIII	0,97
Mn	+4	VI	0,67

Fuente: tomado de *Shannon, 1976* [23].

### 3 CONCLUSIONES

Los compuestos  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  de fase ortorrómbica (*Pbcm*) fueron sintetizados mediante el método de estado sólido para  $x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$  y  $0,2$ , encontrándose el límite de la subestequiometría a  $x=0,2$ .

Es posible disminuir la cantidad de impurezas formadas junto con el compuesto  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  cuando éste se sintetiza a bajas temperaturas y con intensivas moliendas intermedias.

Aunque ambos electrolitos reaccionan con el compuesto  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  y dan lugar a múltiples fases producto de la interacción química y que comprometerían el buen funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC), se encuentra una interacción más fuerte con el electrolito GDC. El hecho de que la fase *marokita* con  $x \approx 0,85$  estuviese presente incluso luego de 16 h de reacción con el electrolito YSZ, ofrece la posibilidad de su uso con este electrolito.

#### 4 RECOMENDACIONES

Se recomienda estudiar la reactividad para el compuesto  $\text{Ca}_{0,85}\text{Mn}_2\text{O}_4$  con el electrolito YSZ, con el fin de determinar qué tan estable sería esta fase en una condición real de uso como electrodo de celda SOFC.

Se recomienda igualmente un análisis posterior con las técnicas de SEM y TEM para confirmar la presencia de las fases formadas durante la prueba de reactividad química y su respectiva estequiometría.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] EG&G Technical Services, Inc., Fuel Cell Handbook, Seventh ed., West Virginia, USA: Morgantown, 2004.
- [2] N.Q. Minh, "Solid Oxide Fuel Cell technology-features and applications," *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 271-277, 2004.
- [3] J.C. Ruiz Morales, J. Canales Vázquez, D. Marrero López, J. Peña Martínez, D. Péres Coll, P. Nuñez, C. Rodríguez Placeres and V. Dorta Martín, Pilas de Combustibles de Óxidos Sólidos (SOFC), Santa Cruz de Tenerife: Gráficas Tenerife, S.A., 2008.
- [4] K. Kendall and S.C. Singhal, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2003.
- [5] S. Singhal, "Advances in solid oxide fuel cell technology", *Solid State Ionics*, vol. 135, pp. 305-313, 2000.
- [6] F. Tonus, "Etude de la chimie redox d'oxydes Ruddlesden-Popper  $n=1$  par diffraction de neutrons *in situ* à haute température sous flux de  $H_2$  et  $O_2$ ", Tesis de doctorado, Université de Rennes, 2011.
- [7] A. Bieberle, PhD. Thesis: The Electrochemistry of Solid Oxide Fuel Cell Anodes: Experiments, Modeling, and Simulations, ETH Zürich, 2000.
- [8] J. Larminie and A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, Second ed., West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd., 2003.

- [9] J. Alvarado-Flores and L. Ávalos-Rodríguez, "Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)", *Revista Mexicana de Física*, vol. 59, pp. 66-87, 2013.
- [10] A. Atkinson, S. Barnett, R. Gorte, J. Irvine, A. McEvoy, M. Mogensen, S. Singhal and J. Vohs, "Advanced anodes for high-temperature fuel cells", *Nature Materials*, vol. 3, pp. 17-27, 2004.
- [11] J. San Ping and C. Seiw Hwa, "A review of anode materials development in solid oxide fuel cells", *Journal of Materials Science*, no. 39, pp. 4405-4439, 2004.
- [12] Y. Harumi, S. Natsuko, H. Teruhisa and Y. Katsuhiko, "Recent developments in Solid Oxide Fuel Cell Materials", *Fuel Cells*, vol. 1, no. 2, pp. 122-123, 2001.
- [13] J.B. Goodenough and Y.H. Huang, "Alternative anode materials for solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, vol. 173, pp. 1-10, 2007.
- [14] T. Yang, M. Croft, A. Ignatov, I. Nowick, R. Cong and M. Greenblatt, "Stabilization of  $\text{Ca}_{1-a}\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  ( $0.44 < x < 2$ ) with  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ -Type Structure and  $\text{Ca}^{2+}$  Defects in One-Dimensional (1D) Channels", *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 5876-5886, 2010.
- [15] Z. Wang, S. Saxena and J. Neumeier, "Raman scattering study on pressure-induced phase transformation of marokite ( $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ )", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 170, pp. 382-389, 2003.

- [16] J. Spooren and R. I. Walton, "Hydrothermal synthesis of the perovskite manganites  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  and  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  and alkali-earth manganese oxides  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ,  $4\text{H-SrMnO}_3$ , and  $2\text{H-BaMnO}_3$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 1683-1691, 2005.
- [17] B. White, C. dos Santos, J. Souza, K. McClellan and J. Neumeier, "Crystal growth and characterization of Marokite  $\text{CaMn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ", *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, pp. 3325-3330, 2008.
- [18] C.D. Ling, J. Neumeier and D.N. Argyriou, "Observation of Antiferromagnetism in Marokite  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 160, pp. 167-173, 2011.
- [19] L.E. Moreno Trujillo and M.A. Naranjo Martinez, "Síntesis y caracterización estructural de materiales de la familia  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  ( $x=0, 0.1$  y  $0.2$ )", Tesis de grado, Bucaramaga: Universidad Industrial de Santander, 2012.
- [20] B. White, J. Souza, C. Chiorescu, J. Neumeier and J. Cohn, "Magnetic, transport, and thermodynamic properties of  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ", *Physical Review B*, no. 104427, pp. 1-9, 2009.
- [21] J. Rodriguez-Carvajal, "Recent Developments of the program FULLPROF," *Newsletter*, vol. 26, pp. 12-19, 2001.
- [22] S. Petrick Casagrande and R. Castillo Blanco, "Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas", *Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería*, 2004.

- [23] R. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Cryst.*, vol. A 32, pp. 751-767, 1976.
- [24] Z.L. Moreno Botello, A. Caneiro and G.H. Gauthier, "Síntesis y estudio del compuesto  $\text{YMnO}_3$  puro y dopado como materiales de ánodo en celdas de combustible SOFC," *Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander*, 2012.
- [25] J. A. Mandarino, "New minerals recently approved by the comission on new minerals and mineral names international mineralogical association," *Eur.J.Mineral*, pp. 1009-1013, 1991.
- [26] D. Vega, G. Polla, A.G. Leyva, P. Konig and H. Lanza and A. Esteban, "Structural Phase Diagram of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ : Characterization of Phases," *Journal of Solid State Chemistry* 156, pp. 458-463, 2001.
- [27] M. Croft, G. Veith, and M.Greenblatt, "Mn and Ce XAS Studies of  $\text{Ca}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_3\text{O}_7$ ", *Abstract No. Crof0331*, no. Beamline(s): X19A, X18B, *National Synchrotron Light Source*.
- [28] M. Lobanov, M. Greenblatt, E.N Caspi, J.D. Jorgensen, D.V. Sheptyakov, B.H. Toby, C.E. Botez and P.W. Stephens, "Crystal and magnetic structure of the  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  Ruddlesden–Popper phase: neutron and synchrotron x-ray diffraction study," *J. Phys.: Condens. Matter* vol. 16, p. 5339–5348, (2004).
- [29] M. Greenblatt, ICDD Grant-in-Aid, Chemistry Dept., RutgersUniv., Piscataway, NJ, USA., 2002.

- [30] M. Rosić, M. Logar, J. Zagorac, A. Debecerski, A. Egelja, V. Kusigerski, V. Spasojevic and B. Matovic, "Investigation of the structure and the magnetic behavior of nanostructure  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.05;0.1; 0.15; 0.2$ ) obtained by modified glycine nitrate porcedure ", *Elsevier, Ceramics International*, nº 39, pp. 1853-1861, 2013.
- [31] J. Dukić, S. Bošković and B. Matović. "Crystal structure of Ce-doped  $\text{CaMnO}_3$  perovskite," *Ceramics International*, vol. 35, no. 2, p. 787–790, March 2009.
- [32] J.M.E. Melo, M.R. Nunes, M.R. Silva and D. Sousa, "Metal-Insulator Transition Induced by Ce Doping in  $\text{CaMnO}_3$ ", *Chem. Mater*, vol. 17, pp. 2069-2075, 2005.
- [33] B. Cullity, Elements of X-RAY DIFFRACTION, Univeristy of Nôtre Dame: Addison-Wesley, 1956.
- [34] J. Pinilla, Implementación de los métodos RIR y Rietveld para análisis cuantitativo de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo por difracción de Rayos-X de muestras policristalinas, tesis de grado, Universidad Industrial de Santander: Tesis de grado, 2005.

## BIBLIOGRAFÍA

Alvarado-Flores, J., & Ávalos-Rodríguez, L. (2013). Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). *Revista Mexicana de Física*, 59, 66-87.

Atkinson, A., Barnett, S., Gorte, R., Irvine, J., McEvoy, A., Mogensen, M., Singhal, S., & Vohs, J. (2004). Advanced anodes for high-temperature fuel cells. *Nature Materials*, 3, 17-27.

Bieberle, A. (2000). *Phd Thesis, The Electrochemistry of Solid Oxide Fuel Cell Anodes: Experiments, Modeling, and Simulations*. Switzerland: ETH Zürich.

Cullity, B. (1956). *Elements of X-RAY DIFFRACTION*. Univeristy of Nôtre Dame: Addison-Wesley.

Dukić, J., Bošković, S., & Matović, B. (2009). Crystal structure of Ce-doped  $\text{CaMnO}_3$  perovskite. *Ceramics International*, 35, (2), 787–790.

EG&G Technical Services, Inc. (2004). *Fuel Cell Handbook* (Seventh ed.). West Virginia, USA: Morgantown.

Goodenough, J. B., & Huang, Y.H. (2007). Alternative anode materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 173, 1-10.

Harumi, Y., Natsuko, S., Teruhisa, H., & Katsuhiko, Y. (2001). Recent developments in Solid Oxide Fuel Cell Materials. *Fuel Cells*, 1, (2), 122-123.

Kendall, K., & Singhal, S.C. (2003). *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.

Larminie, J., & Dicks, A. (2003). *Fuel Cell Systems Explained* (Second ed.). West Sussex, England, 2003: John Wiley & Sons, Ltd.

Ling, C., Neumeier, J., & Argyriou, D. (2011). Observation of Antiferromagnetism in Marokite  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 160, 167-173.

Minh, N.Q. (2004). Solid Oxide Fuel Cell technology-features and applications. *Solid State Ionics*, 174, 271-277.

Moreno Botello, Z. L., Caneiro, A., & Gauthier, G. H. (2012). Síntesis y estudio del compuesto  $\text{YMnO}_3$  puro y dopado como materiales de ánodo en celdas de combustible SOFC. *Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander*.

Moreno Trujillo, L. E., & Naranjo Martínez, M. A. (2012). Síntesis y caracterización estructural de materiales de la familia  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  ( $x=0,0.1$  y  $0.2$ ). Tesis de grado, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

Rodríguez-Carvajal, J. (2001). Recent Developments of the program FULLPROF. *Newsletter*, 26, 12-19.

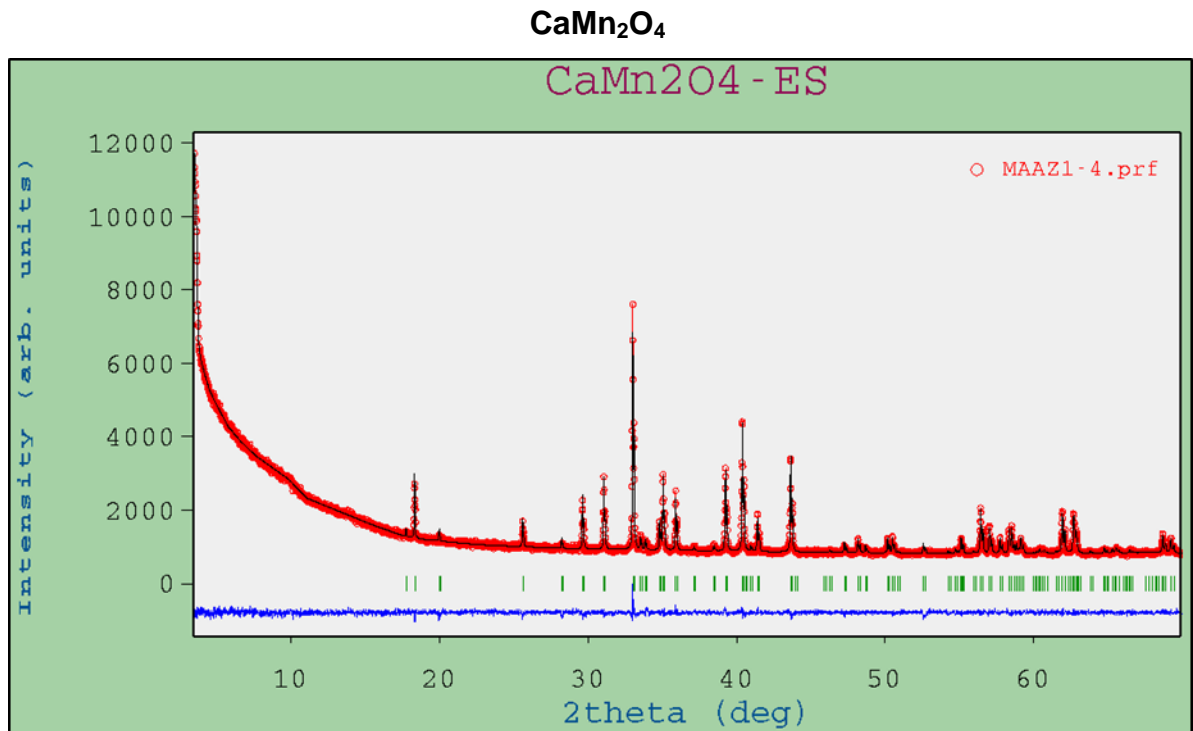
Rosic, M., Logar, M., Zagorac, J., Devecerski, A., Egelja, A., Kusigerski, V., Spasojevic & Matovic, B. (2013). Investigation of the structure and the magnetic behavior of nanostructure  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.05; 0.1; 0.15; 0.2$ ) obtained by modified glycine nitrate procedure. *Ceramics International: Elsevier*, (39), 1853-1861.

Ruiz Morales, J.C., Canales Vázquez, J., Marrero López, D., Peña Martínez, J., Pères Coll, D., Nuñez, P., Rodríguez Placeres, C., & Dorta Martín, V. (2008). *Pilas de Combustibles de Óxidos Sólidos (SOFC)*. Santa Cruz de Tenerife: Gráficas Tenerife, S.A.

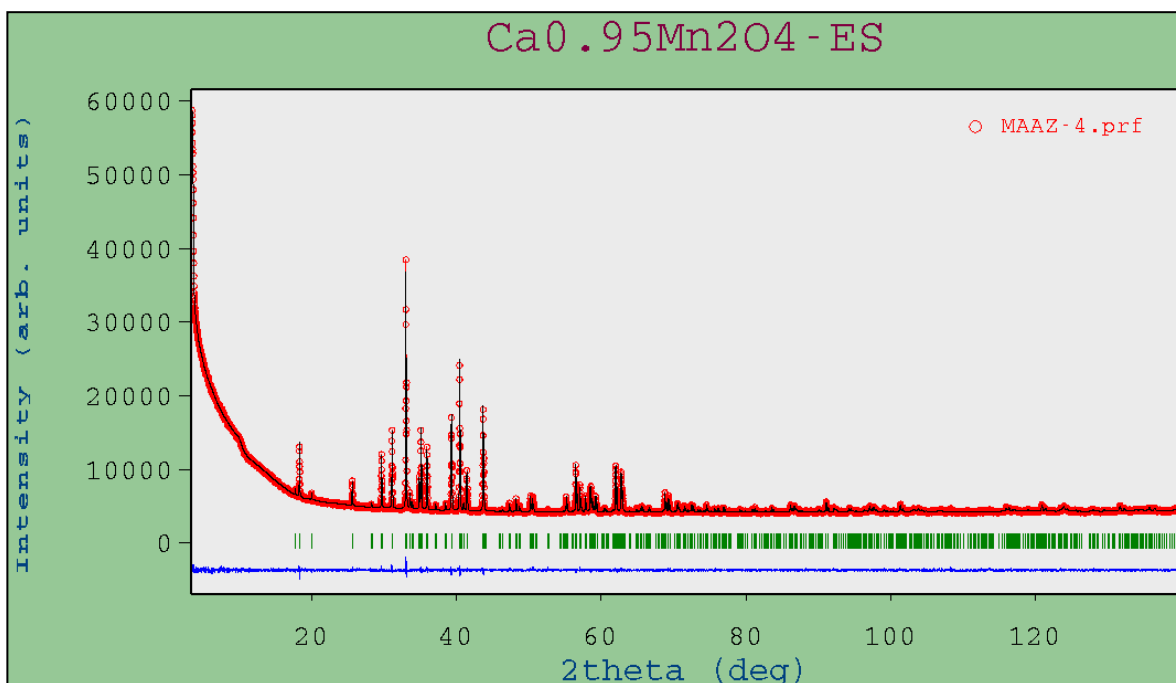
- San Ping, J., & Seiw Hwa, C. (2004). A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science*,(39), 4405-4439.
- Shannon, R. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst., A* 32, 751-767.
- Singhal, S. (2000). Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, 135, 305-313.
- Wang, Z., Saxena, S., & Neumeier, J. (2003). Raman scattering study on pressure-induced phase transformation of marokite ( $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ). *Journal of Solid State Chemistry*, 170, 382-389.
- White, B., dos Santos, C., Souza, J., McClellan, K., & Neumeier, J. (2008). Crystal growth and characterization of Marokite  $\text{CaMn}_2\text{O}_{4+\delta}$ . *Journal of Crystal Growth*, 310, 3325-3330.
- White, B., Souza, J., Chiorescu, C., Neumeier, J., & Cohn, J. (2009). Magnetic, transport, and thermodynamic properties of  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ . *Physical Review B*,(104427), 1-9.
- Yang, T., Croft, M., Ignatov, A., Nowick, I., Cong, R., & Greenblatt, M. (2010). Stabilization of  $\text{Ca}_{1-a}\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  ( $0.44 < x < 2$ ) with  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ -Type Structure and  $\text{Ca}^{2+}$  Defects in One-Dimensional (1D) Channels. *Chem.Mater.*, 22, 5876-5886.

## ANEXOS

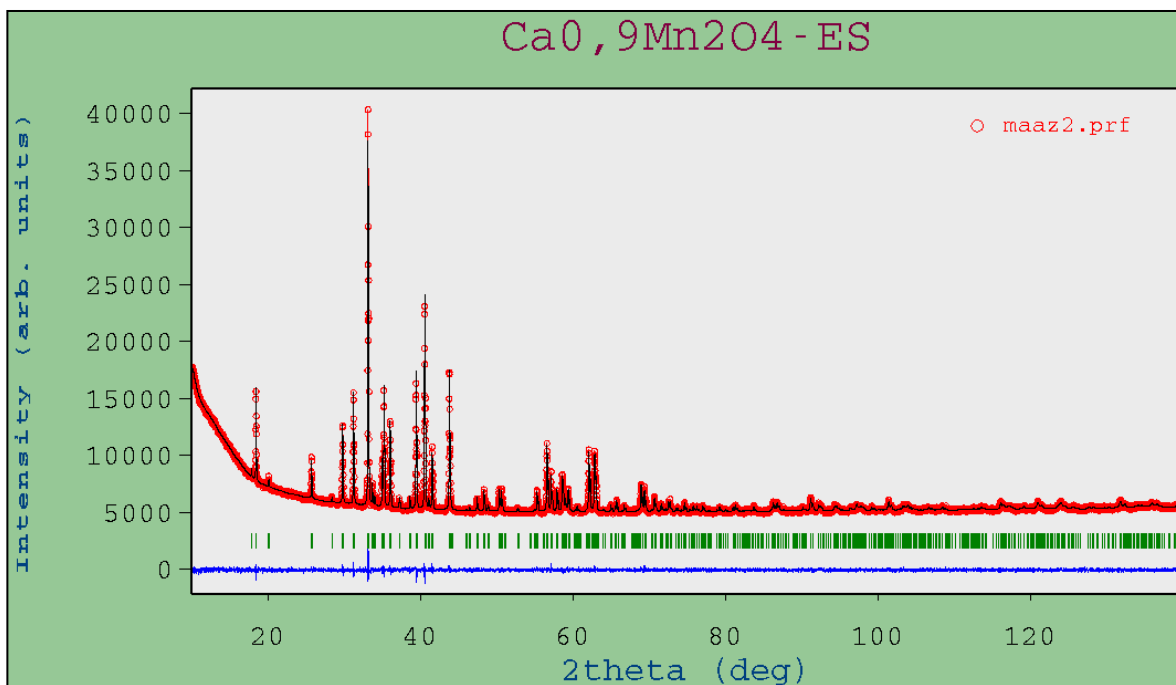
### ANEXO A. Ajuste de los patrones de difracción por el método Rietveld de los compuestos sintetizados por estado sólido

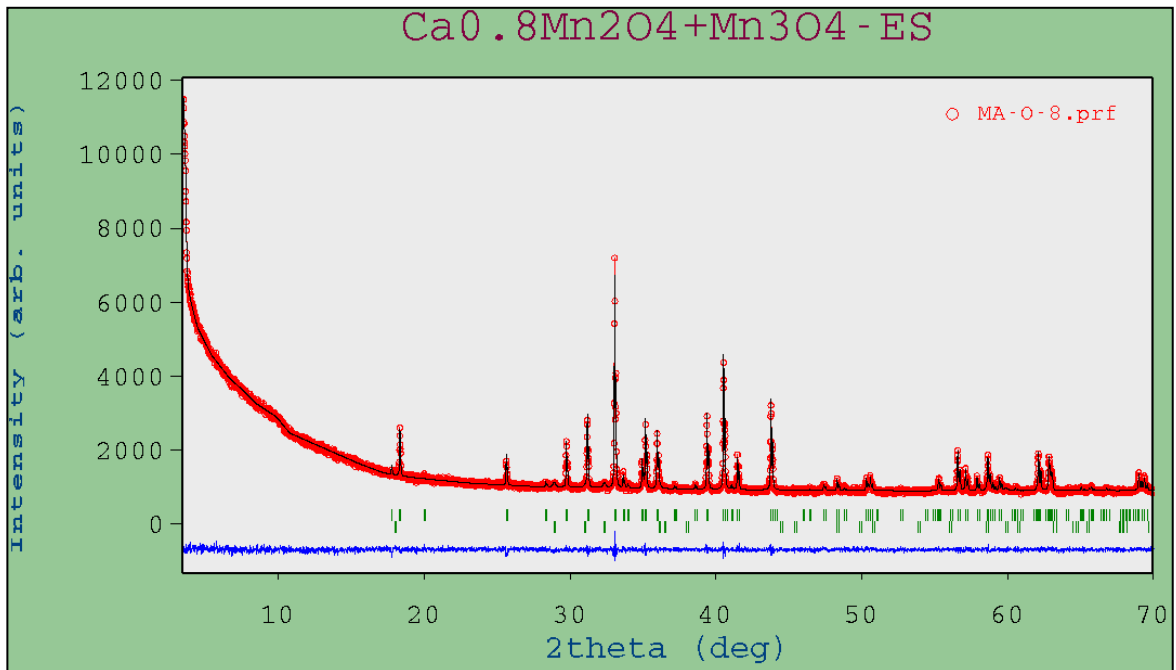
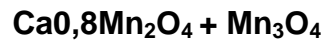
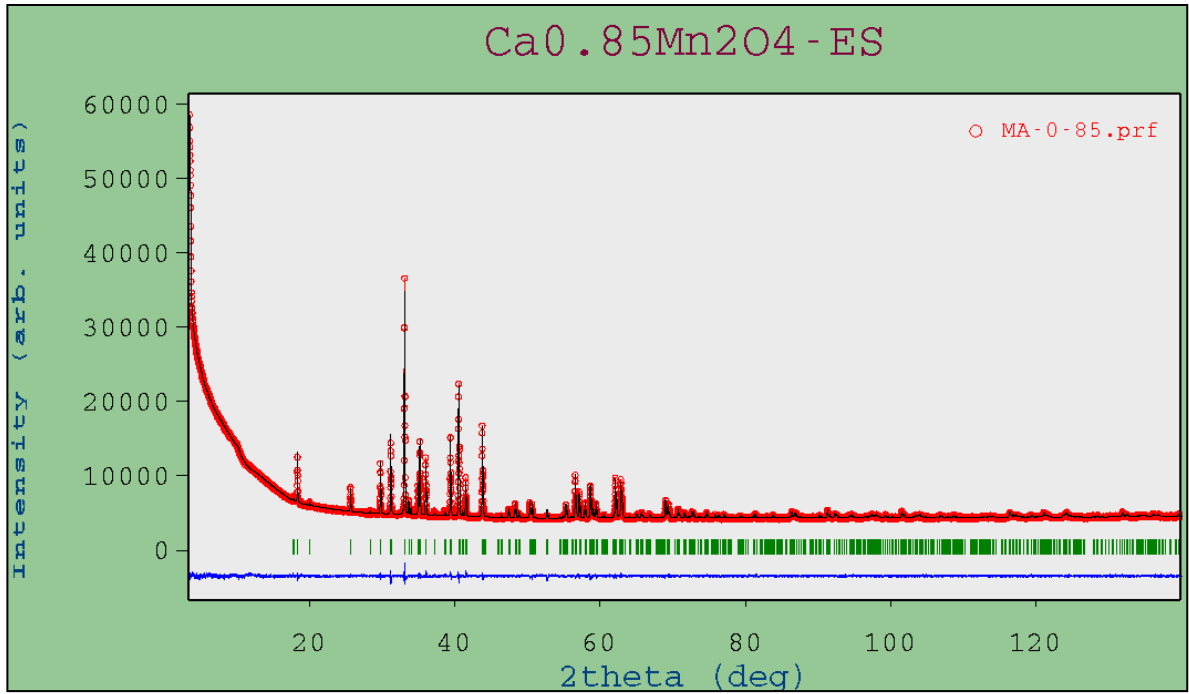


**Ca<sub>0,95</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**



**Ca<sub>0,9</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**





**ANEXO B. Parámetros de red y factores de ajuste para los electrolitos YSZ y GDC**

<b>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,08</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0,92</sub></b>					
<b>Fm-3m</b>					
<b>a/Å</b>	5,1406 (22)	<b>R<sub>p</sub> (%)</b>	2,7	<b>χ<sup>2</sup></b>	7,12
<b>b/Å</b>	5,1406 (22)				
<b>c/Å</b>	5,1406 (22)	<b>R<sub>wp</sub> (%)</b>	4,18	<b>R<sub>exp</sub> (%)</b>	1,57
<b>V/Å<sup>3</sup></b>	135,845(11)				

<b>Gd<sub>0,10</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2-x</sub></b>					
<b>Fm-3m</b>					
<b>a/Å</b>	5,41879(7)	<b>R<sub>p</sub> (%)</b>	1,76	<b>χ<sup>2</sup></b>	1,78
<b>b/Å</b>	5,41879(7)				
<b>c/Å</b>	5,41879(7)	<b>R<sub>wp</sub> (%)</b>	2,70	<b>R<sub>exp</sub> (%)</b>	2,03
<b>V/Å<sup>3</sup></b>	159,113(6)				

## **ANEXO C. Generalidades del programa fullprof**

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

### **El método de Rietveld**

El método de Rietveld es un procedimiento de minimización complejo que permite modificar ligeramente un modelo preconcebido basado en un conocimiento previo externo, con el fin de ajustarlo a un patrón experimental. Los parámetros de partida para este modelo deben ser 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, los programas que desarrollan este método son Fullprof, DBWS, GSAS, Rietan, MAUD, RIQAS, etc.

Los algoritmos implementados al método de Rietveld usan toda la información contenida en el difractograma, incluida la que se encuentra fuera de los picos de difracción, algunas de estas variables de gran utilidad son [33,22]

- Las características del instrumento (curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a los desajustes del goniómetro, geometría experimental y características del detector).
- Parámetros estructurales (parámetros de celda unidad, posiciones atómicas, ocupaciones atómicas y desplazamientos atómicos).

- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino medio, microtensiones y 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  $U$ ,  $V$  y  $W$  y coeficientes asimétricos.

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

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

Donde;  $w_i = 1/y_i$ ,  $y_i$  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.

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

Dónde:

$(hkl)$  representa los índices de Miller  $hkl$  correspondientes al vector de dispersión  $s$ .

$y_{bi}$  representa la intensidad del *background* en el punto  $2\theta_i$ ,

$S$  representa el factor de escala de la fase  $f$ ,

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

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

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

$A$  es el factor de absorción y fenómenos asociados.

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

## Parámetros de pico

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

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

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

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

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

### **Criterios de ajuste**

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

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

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

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

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

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

$R_{wp}$  es el principal parámetro de ajuste 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 da un indicio de la calidad del refinamiento del patrón de difracción en su conjunto.

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

$\chi^2$  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  $R_{exp}$ . 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 están intentando ajustar. Además de los parámetros de ajuste mencionados anteriormente existen otros, como son el  $R_B$  (Factor  $R$  - Bragg) y el  $R_F$  (Factor  $R$ -structure) que se calculan para asesorar al experimentador sobre el ajuste de las intensidades calculadas  $I_c$  (mediante integración de la curva ajustada a los máximos experimentales) a las intensidades observadas  $I_o$  (determinadas mediante la integración numérica de los picos en la región determinada por el modelo).

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

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

Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura, es decir, dan un indicio de sí 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 estos 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.  $2\theta$  cuando es representada junto con la curva  $y_{ci}$  vs.  $2\theta$ , 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.  $2\theta$  (Interfase grafica WinPLOTR). 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 la interfase gráfica que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática [34].\*

---

\* SANDOVAL, Mónica V., Notas personales (UIS, 2012)