

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE  $RE_2MO_4$  Y  $RE_4LIMO_8$  CON  $RE=La, Nd$  Y  $M=Ni, Cu$   
COMO POSIBLES MATERIALES ELECTRODOS DE CELDAS DE  
COMBUSTIBLE ALTAS TEMPERATURAS SOFC**

LUIS ALEJANDRO BARRERA RIOS

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

**2015**

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE  $RE_2MO_4$  Y  $RE_4LIMO_8$  CON  $RE=La, Nd$  Y  $M=Ni, Cu$   
COMO POSIBLES MATERIALES ELECTRODOS DE CELDAS DE  
COMBUSTIBLE ALTAS TEMPERATURAS SOFC**

LUIS ALEJANDRO BARRERA RIOS

Trabajo de grado para optar al título de  
Ingeniero Químico

Director:

**GILLES HENRI GAUTHIER**

Doctor en Físicoquímica del Estado Sólido

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2015**

Gracias a DIOS termine =)

A mis padres Luis Barrera y Olga Rios, quienes creyeron, siempre están dispuestos a hacer sacrificios por mí, y me esperan con una sonrisa, los AMO.

A mis hermanos Totto, Yaclyn, German y mi sobrina Nikol, quienes son mi fuerza y mi guía.

A mis amigos de toda esta travesía Karolain, Juliancho, Lucho, Jahirdsiño y muchos otros que durante el camino se han convertido en otra familia... sin ustedes esto hubiera sido aburrido.

A todos por ser parte de mi vida, cada momento vivido con ustedes es invaluable y solo tengo un...

Gracias.

## **AGRADECIMIENTOS**

Mis más sinceros agradecimientos al Doctor Gilles Henri Gauthier por su guía, enseñanzas, paciencia, carisma, que me apoyo y enseñó el gusto por la ciencia, simplemente es un orgullo poder trabajar con usted.

A Jerffersson Rodríguez quien más que ayudarme en este trabajo es mi amigo, me enseñó un mundo nuevo en los días completos a punta de café en el laboratorio.

A mis amigos del Grupo de Investigación liderado por Zulmita, Wilder, Mimi, Norita, Silvia, Andrea, Ximena, Omar, Elkin y Camilo, su colaboración, experiencias y tiempo compartido serán inolvidables.

Al Laboratorio de Rayos-X de la Universidad Industrial de Santander Parque Tecnológico Guatigará, por su colaboración de manera desinteresada, en las mediciones de las muestras que llevaron a la realización de esta investigación.

A la Universidad Industrial de Santander, especialmente a la escuela de Ingeniería Química, quienes me formaron como un Ingeniero, enseñando que con dedicación y esfuerzo todo se puede lograr.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pag.</b>
1. INTRODUCCIÓN .....	14
2. METODOLOGÍA .....	20
2.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	21
2.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	21
2.2.1. Método sol-gel modificado Pechini o ruta del citrato.....	21
2.2.2. Método de síntesis por Autocombustión.....	23
2.2.3. Caracterización de los materiales por Difracción de RX.....	23
2.3. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD CON LOS ELECTROLITOS.....	24
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	25
3.1. MATERIALES RE <sub>2</sub> MO <sub>4</sub> CON RE=La, Nd Y M=Ni, Cu.....	25
3.1.1. Síntesis de los materiales.....	25
3.1.2. Prueba de estabilidad.....	28
3.1.3. Pruebas de reactividad con los electrolitos GDC y YSZ.....	29
3.2. MATERIALES RE <sub>4</sub> LiMO <sub>8</sub> CON RE=La, Nd Y M=Ni, Cu .....	32
3.2.1. Prueba de estabilidad en aire.....	34
3.2.2. Pruebas de reactividad con los electrolitos GDC y YSZ.....	35
4. CONCLUSIONES .....	38
5. RECOMENDACIONES .....	39
CITAS BIBLIOGRAFICAS .....	40
BIBLIOGRAFÍA.....	45
ANEXOS.....	50

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Diagrama esquemático de reacciones en una SOFC.....	15
Figura 2. Representación estructural de la fase de Ruddlesden Popper n=1 y la fase Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> .....	17
Figura 3. Metodología empleada durante este trabajo.....	20
Figura 4. Patrón DRX de los materiales Nd <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> y La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> .....	25
Figura 5. Patrón DRX de los materiales La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> y Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> .....	27
Figura 6. Diagrama de DRX antes y después de la prueba de reactividad de Nd <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> +GDC.....	29
Figura 7. Diagrama de DRX antes y después de la prueba de reactividad de Nd <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> + YSZ .....	30
Figura 8. Diagrama de DRX antes y después de la prueba de reactividad de La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> +GDC y Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> +GDC.....	31
Figura 9. Diagrama de DRX antes y después de la prueba de reactividad de La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> +YSZ y Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> +YSZ.....	31
Figura 10. Patrón de DRX de los materiales Nd <sub>4</sub> LiNiO <sub>8</sub> y La <sub>4</sub> LiNiO <sub>8</sub> .....	32
Figura 11. Patrón DRX del material La <sub>4</sub> LiCuO <sub>8</sub> .....	33
Figura 12. Diagrama de DRX antes y después de la prueba de reactividad de La <sub>4</sub> LiNiO <sub>8</sub> +GDC y Nd <sub>4</sub> LiNiO <sub>8</sub> +GDC.....	35
Figura 13. Diagrama de DRX antes y después de la prueba de reactividad de La <sub>4</sub> LiNiO <sub>8</sub> + YSZ y Nd <sub>4</sub> LiNiO <sub>8</sub> + YSZ .....	36
Figura 14. Diagrama de DRX antes y después de la prueba de reactividad de La <sub>4</sub> LiCuO <sub>8</sub> +GDC.....	37
Figura 15. Diagrama de DRX antes y después de la prueba de reactividad de La <sub>4</sub> LiCuO <sub>8</sub> +YSZ.....	37
Figura C.1 Resultado gráfico del refinamiento Le Bail para Nd <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> .....	58
Figura C.2 Resultado gráfico del refinamiento Le Bail para La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> .....	58

Figura C.3. Resultado gráfico del refinamiento Le Bail para $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .....	59
Figura C.4. Resultado grafico del ajuste Le Bail después de prueba de estabilidad para $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .....	59
Figura C.5. Resultado gráfico del refinamiento Le Bail para $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ .....	60
Figura C.6. Resultado grafico del ajuste Le Bail después de prueba de estabilidad para $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ .....	60
Figura C.7. Resultado gráfico del refinamiento Le Bail para $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$ .....	61
Figura C.8. Resultado grafico del ajuste Le Bail después de prueba de estabilidad para $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$ .....	61
Figura C.9. Resultado gráfico del refinamiento Le Bail para $\text{Nd}_4\text{LiNiO}_8$ .....	62
Figura C.10. Resultado grafico del ajuste Le Bail después de prueba de estabilidad para $\text{Nd}_4\text{LiNiO}_8$ .....	62
Figura C.11. Resultado gráfico del refinamiento Le Bail para $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$ .....	63
Figura C.12. Resultado grafico del ajuste Le Bail después de prueba de estabilidad para $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$ .....	63

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pag.</b>
Tabla 1. Reactivos utilizados en las síntesis.....	21
Tabla 2. Parámetros de red refinados para $\text{La}_2\text{NiO}_4$ y $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ .....	26
Tabla 3. Parámetros de red refinados para $\text{La}_2\text{CuO}_4$ y $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ .....	27
Tabla 4. Parámetros de red después de la prueba de estabilidad para $\text{RE}_2\text{MO}_4$ (RE=La, Nd y M=Ni, Cu).....	28
Tabla 5. Parámetros de red refinados para $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$ y $\text{Nd}_4\text{LiNiO}_8$ .....	33
Tabla 6. Parámetros de red refinados para $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$ .....	34
Tabla 7. Parámetros de red después de la prueba de estabilidad para $\text{RE}_4\text{LiMO}_8$ (RE=La, Nd; M=Ni, Cu).....	35

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pag.</b>
ANEXO A Cálculos de masas de precursores	50
ANEXO B Fundamentos teóricos del programa Fullprof	52
ANEXO C Resultados gráficos de refinamientos estructurales usando el método rietveld/le bail	58

## RESUMEN

**TITULO:** SÍNTESIS Y ESTUDIO DE  $RE_2MO_4$  Y  $RE_4LiMO_8$  CON  $RE=La$ ,  $Nd$  Y  $M=Ni$ ,  $Cu$  COMO POSIBLES MATERIALES ELECTRODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE ALTAS TEMPERATURAS SOFC\*

**AUTOR:** Luis Alejandro Barrera Rios\*\*

**PALABRAS CLAVE:** SOFC, MIEC, Ruddlesden Popper, difracción de rayos x, Prueba estabilidad, Prueba reactividad.

### DESCRIPCIÓN:

Las fuentes de energías alternativas y los sistemas de energía eficientes se han consolidado como solución al aumento en consumo de combustibles fósiles, que generan impacto negativo al medio ambiente, y su conversión en energía de trabajo útil es baja. Las Celdas de Combustible (CC), permiten generación directa de energía eléctrica (y calor) a partir de la oxidación electroquímica de un combustible permitiendo un uso más eficiente de la energía química de un combustible.

Las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC) funcionan a altas temperaturas (600-1000°C), poseen la más alta versatilidad en el uso de combustible; se busca la síntesis y estudio de materiales como catodo para SOFC con propiedades de conductor mixto electrónico-iónico MIEC de estructura  $K_2NiF_4$  o  $RE_2CuO_4$

La presente investigación busca (i) consolidar los resultados sobre la reactividad en los materiales  $RE_2MO_4$  ( $RE=La$ ,  $Nd$ ) con los electrolitos más comunes de una celda SOFC, ya que no está unánime la literatura al respecto y (ii) estudiar el efecto de un reemplazo del elemento  $Cu$  o  $Ni$  por el alcalino  $Li$ , para ver el efecto sobre las propiedades electroquímicas al futuro. La técnica principal de análisis ha sido, la Difracción de Rayos X.

Se sinterizaron los materiales  $RE_2MO_4$  y  $RE_4LiMO_8$  con  $RE=Nd$ ,  $La$  y  $M=Ni$ ,  $Cu$  y estructuras  $K_2NiF_4$  y  $Nd_2CuO$ , usando los método de Autocombustión y el método Pechini.

Los materiales sin  $Li$  poseen una mejor estabilidad a alta temperatura en aire que los materiales que contienen el alcalino y todos los materiales presentaron una alta reactividad con el electrolito YSZ formación de una fase aislante de tipo pirocloro  $RE_2Zr_2O_7$ ; los materiales no son tan reactivos con el electrolito GDC, en particular los niquelatos.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Fisicoquimicas. Escuela de Ingenieria Quimica. Director: Gilles Henri Gauthier

## ABSTRAC

**TITLE:** SYNTHESIS AND STUDY OF  $RE_2MO_4$  AND  $RE_4LiMO_8$  WITH  $RE = La, Nd$  AND  $M = Ni, Cu$  ELECTRODE MATERIALS AS POTENTIAL FUEL CELL SOFC HIGH TEMPERATURES\*

**AUTHOR:** Luis Alejandro Barrera Rios\*\*

**KEYWORDS:** SOFC, MIEC, Ruddlesden Popper, x-ray diffraction, stability test, test reactivity.

### DESCRIPTION:

Alternative energy sources and efficient energy systems have been consolidated as solution to the increase in consumption of fossil fuels, which generate negative impact to the environment, and their conversion into useful work energy is low. The fuel cell (CC), allow direct generation of electrical power (and heat) from the electrochemical oxidation of a fuel, allowing a more efficient use of the chemical energy of a fuel.

The fuel cell of solid oxide (SOFC) operating at high temperatures (600 - 1000° C), have the highest versatility in the use of fuel; It seeks the synthesis and study of materials as cathode for SOFC with  $K_2NiF_4$  or  $RE_2CuO_4$  structure, properties MIEC mixed ionic-electronic conductor.

This research seeks to (i) consolidate the results on reactivity in materials  $RE_2MO_4$  ( $RE = La, Nd$ ) with electrolytes most common cell SOFC, since the literature on the subject is not unanimous and (ii) the effect of a replacement the Cu element or by alkaline Li, to see the effect on the electrochemical properties to the future. The main technique of analysis has been, the X ray diffraction.

The material is sintered  $RE_2MO_4$  and  $RE_4LiMO_8$  with  $RE = Nd$ , the and  $M = Ni, Cu$  and structures  $K_2NiF_4$  and  $Nd_2CuO$ , using the method of spontaneous combustion and the Pechini method.

Without Li the materials have better stability at high temperature in air containing the alkaline materials and all materials presented a high reactivity with YSZ electrolyte forming an insulating phase of pyrochlore type  $RE_2Zr_2O_7$ ; materials are not so reactive with the GDC, in particular the niquelatos electrolyte.

---

\*Thesis

\*\* Faculty of physico-chemical. School of Chemical Engineering. Director: Gilles Henri Gauthier

## INTRODUCCIÓN

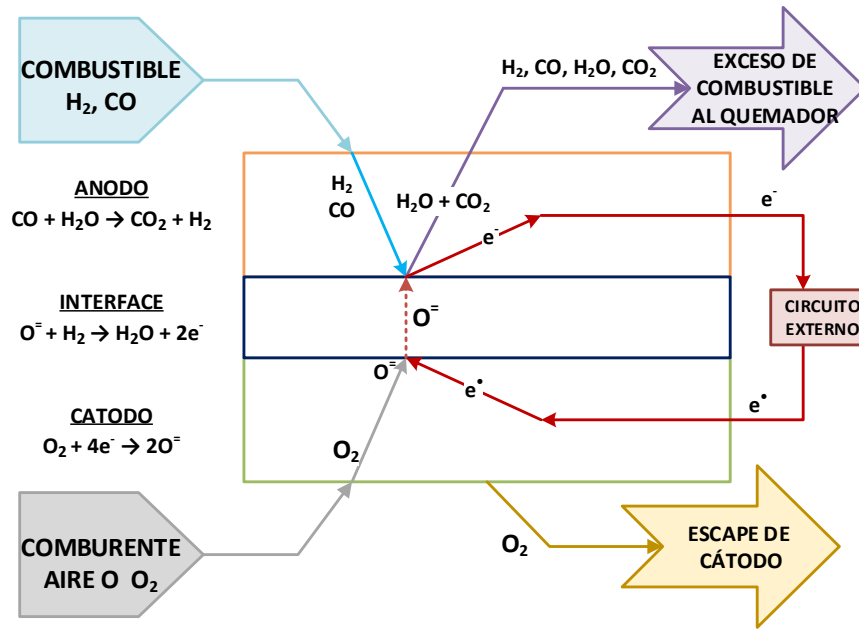
Debido a la creciente demanda de energía y el calentamiento global, las fuentes de energías alternativas y los sistemas de energía eficientes se han consolidado como solución al aumento en consumo de combustibles fósiles, ya que son recursos limitados, generan impacto negativo al medio ambiente, y su conversión en energía de trabajo útil es baja. En la última década, las tecnologías de conversión avanzada de energía han tenido posibilidades prometedoras para las soluciones de energía verde en el mundo; los bajos precios del uso de las energías alternativas suponen una oportunidad muy importante para establecer un sistema sostenible no contaminante, el cual no se ve afectado por el colapso del precio del petróleo, debido al rápido desarrollo e importancia alcanzada por este tipo de energía [1].

Para evitar las limitaciones del tradicional proceso de combustión regido por el ciclo de Carnot, se han desarrollado dispositivos que permiten un uso más eficiente de la energía química de un combustible, como son las Celdas de Combustible (CC), las cuales permiten generación directa de energía eléctrica (y calor) a partir de la oxidación electroquímica de un combustible. Así, las pérdidas habituales implicados en la conversión de combustible a calor, a la energía mecánica y luego a la energía eléctrica, se evitan, obteniendo conversión de combustible a electricidad alta (50-60%) [2]. Las Celdas de Combustible son capaces de usar combustibles como fuente de energía con insignificante impacto ambiental, en comparación a los generadores eléctricos convencionales [3, 4].

Las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC por sus siglas en inglés) funcionan a altas temperaturas (600-1000°C) ya que es necesaria para activar térmicamente las reacciones electroquímicas en los electrodos y la conductividad iónica en el electrolito. Poseen la más alta versatilidad en el uso de combustible, ya que pueden procesar internamente combustibles de tipo hidrocarburos livianos o alcoholes (incluyendo un reformado) y no solo hidrogeno como las pilas de baja

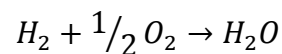
temperatura tales como la PEMFC; no requieren subsistemas caros para procesar combustibles convencionales en formas simples [4, 5].

**Figura 1.** Diagrama esquemático de reacciones en una SOFC (Autor).



Una SOFC contiene un electrolito en material cerámico que actúa como conductor de iones óxido a temperaturas desde 600 hasta 1000°C (Figura 1). En la interface entre el electrolito y el cátodo, poroso, las moléculas de oxígeno son reducidas, convirtiéndose en iones óxido, que son transportados a través del electrolito a una zona de ánodo, poroso también, rico en combustible y donde los iones óxido pueden reaccionar por ejemplo con hidrógeno, el cual es oxidado en agua y proporciona los electrones a un circuito externo. Solo cinco componentes se necesitan para armar una CC: electrolito, ánodo, cátodo y dos materiales (en formas de placas en general) de interconexión [6-8].

La reacción general en el caso de H<sub>2</sub> como combustible corresponde a:



En condiciones normales de funcionamiento (combustible de hidrógeno y oxígeno del aire como oxidante), una sola celda produce menos de 1 V. Por lo tanto,

las SOFCs son operadas conectadas eléctricamente en serie para crear una alta tensión eléctrica (voltaje) [5].

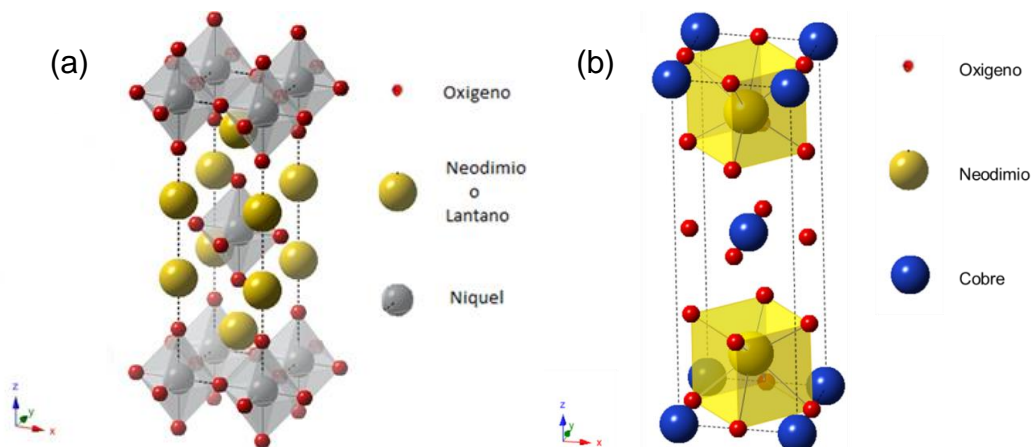
Los materiales más usados para las SOFC son: para el cátodo, la manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM) con estructura perovskita  $\text{ABO}_3$ , siendo la primera propuesta y en actual uso; el electrolito 8YSZ, una zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) estabilizada con 8%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; y como ánodo, el cermet Ni/YSZ, mezcla de níquel metálico entre 50-60% y un material cerámico de misma naturaleza que el electrolito [9, 10]. Cada componente de una SOFC tiene varias funciones en la celda y debe cumplir con ciertos requisitos. Cada material debe tener la estabilidad adecuada (química, microestructural y dimensional) en los ambientes oxidante y/o reductor, la compatibilidad química con otros componentes, y la conductividad adecuada. Además, los materiales adyacentes deben tener similares coeficientes de expansión térmica para evitar la formación de grietas durante la fabricación y operación. El electrolito y el interconector deben ser densos para evitar la mezcla de gas, mientras que el ánodo y el cátodo deben ser porosos para permitir el transporte de gas a los sitios de reacción [5, 11].

Los procesos ocurridos en el cátodo no son únicos de ellos y dependen, para dados electrolitos, de la naturaleza de los materiales de electrodo, en particular si los electrodos son conductores electrónicos únicamente o mixtos electrónico-iónico (MIEC en inglés) [8]. La ventaja de los MIEC reside en el hecho que la deslocalización de la reacción de electrodo ocurre en todo un volumen del cátodo, y no solamente en la interface con el electrolito, lo que constituye una ventaja sobre los materiales conductores únicamente por los electrones, tales como el material de estado de arte LSM [12]. En los últimos 30 años, los esfuerzos de investigación por la comunidad científica se intensificaron significativamente, derivado del trabajo pionero de Takahashi *et al*, con el desarrollo inicial de óxidos MIEC. Un gran número de compuestos MIEC ha sido sintetizado y caracterizado desde entonces, principalmente basado en estructuras perovskita ( $\text{ABO}_{3-\delta}$ ) o derivada ( $\text{A}_2\text{BO}_{4\pm\delta}$ ) y fluorita ( $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{2-\delta}$ ) [13] pero aún se busca mejorar las propiedades de los materiales de manera a disminuir al máximo la temperatura de uso de los sistemas

en el rango de temperatura más cercano a 600-700 °C de manera a limitar e particular el envejecimiento de los componentes de la celda [12]. En particular, se han encontrado en los materiales  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  y  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$ ) propiedades electrocatalítica interesantes, asociadas a una conductividad de tipo mixta (iónica y electrónica) [14].

Los niquelatos  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  de estructura  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (estructura T) pertenecen a la familia Ruddlesden-Popper; es un arreglo constituido de un apilamiento de capas de estructura perovskita ( $\text{ABO}_3$ ), alternadas con capas de estructura tipo cloruro sódico o sal de roca (Figura 3(a)). Su fórmula general es  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  y  $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$  donde A es una tierra rara y B normalmente un metal de transición. En nuestro estudio no interesaremos al caso  $\text{A}=\text{Nd}, \text{La}, \text{B} = \text{Ni}$  o mezcla Ni - Li, y  $n = 1$  [2, 15, 16].

**Figura 2.** Representación estructural de (a) la fase de Ruddlesden Popper  $n=1$  y (b) la fase  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  (Autor)



Estos materiales poseen susceptibilidad a la no-estequiometría con capacidad de albergar átomos de oxígeno intersticiales, aumentando su conductividad iónica por medio de la migración de ion oxígeno en la lámina de tipo NaCl y la migración de vacantes de oxígeno en la lámina tipo perovskita [17]. Además, estos óxidos son buenos conductores electrónicos gracias a la valencia mixta del níquel ( $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}^{3+}$ ) [18], volviéndolos conductores mixtos que presentan interesante comportamiento como cátodo SOFC [19]. Mauvy *et al.* encontraron que

$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  es en particular prometedor como electrodo debido a su baja reactividad con YSZ, alta actividad electroquímica y baja resistencia a la polarización [20]. Sin embargo, Montenegro *et al.* reportaron recientemente reacciones químicas con los electrolitos YSZ y GDC [21].

La estructura de los cupratos de tierras raras con fórmula  $\text{RE}_2\text{CuO}_4$  (estructura T') se diferencia de la estructura T precedente en los arreglos RE-O. Los cationes RE son usualmente trivalentes y de coordinación 8 cúbica, formándose una capa de tipo fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) entre capas de tipo perovskita pero donde la coordinación del cobre es planar cuadrada (Figura 3(b)) [16, 22]. En la búsqueda de materiales con características superiores al cátodo LSM, han atraído recientemente los cupratos atención para el uso como SOFC por su alta conductividad total hasta 800 S/cm en 1073 K como, por ejemplo  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{2.5-y}$  de estructura perovskita. Los principales inconvenientes de los cupratos como materiales de cátodo en SOFC son sus altos coeficientes de expansión térmica (TEC por Thermal Expansion Coefficient) hasta 17,9 ppm  $\text{K}^{-1}$  para  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-y}$  [23] o 16 ppm  $\text{K}^{-1}$  para  $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6+y}$  [24] en comparación al TEC de 10-12 ppm  $\text{K}^{-1}$  de los electrolitos comunes YSZ y GDC. También ha sido reportado que esos cupratos presentan alta reactividad química con el electrolito. Una de las razones para tal comportamiento podría ser la inestabilidad a alta temperatura de óxidos con cobre en estado de alta oxidación superiores a 2+. Por lo tanto, es esperable que cupratos con mayoritariamente  $\text{Cu}^{2+}$  podrían tener mejores propiedades para aplicaciones de alta temperatura. De hecho  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  tiene TEC promedio tan baja como 12,3 ppm de  $\text{K}^{-1}$ ; sin embargo, presenta una relativamente baja conductividad a altas temperatura (~15 S/cm a 1200 K) [25]. Se ha reportado varios trabajos donde el material  $\text{Nd}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$  (NSCu) o  $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$  (LSCu) haya sido probado como cátodo mezclándolo con el material de electrolito SDC (Ceria dopada con Samario) dando como resultados resistencia de polarización muy bajas de 0.12  $\Omega \text{ cm}^2$  para NSCu-SDC y 0.18  $\Omega \text{ cm}^2$  para LSCu-SDC a 700°C en aire [26-28]. Sin embargo, recientemente, Kun Zheng *et al.* reportaron baja estabilidad de los cupratos  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  y  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  con el electrolito  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  funcionando a 800°C y 1000°C

en aire durante 100 horas [29]. Se sigue hoy en día estudiando los cupratos esperando encontrar composiciones que sean estables en las condiciones de uso y compatibles con los materiales de electrolito, de manera a usarlos como cátodo para la aplicación SOFC.

La presente investigación busca (i) consolidar los resultados sobre la reactividad en los materiales  $RE_2MO_4$  ( $RE=La, Nd$ ) con los electrolitos más comunes de una celda SOFC, ya que no está unánime la literatura al respecto y (ii) estudiar el efecto de un reemplazo del elemento Cu o Ni por el alcalino Li, para ver el efecto sobre las propiedades electroquímicas al futuro. Para eso, se necesita conocer también la compatibilidad de esos compuestos con los electrolitos. Por consiguiente, la presente investigación trata de la síntesis y el estudio de los materiales  $RE_2MO_4$  y  $RE_4LiMO_8$  con  $RE = La$  o  $Nd$  y  $M=Ni$  y  $Cu$ , como posibles cátodos de celdas de combustible de óxido sólido SOFC (Solid Oxide Fuel Cells), en lo cual se estudió la estabilidad térmica en aire de los materiales, así como su compatibilidad química con los electrolitos convencionales que son GCO (ceria dopada con gadolinio) e YSZ (itrio estabilizada con circonio). La técnica principal de análisis ha sido, en el transcurso del trabajo, la Difracción de Rayos X (DRX) y unos análisis morfológicos por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

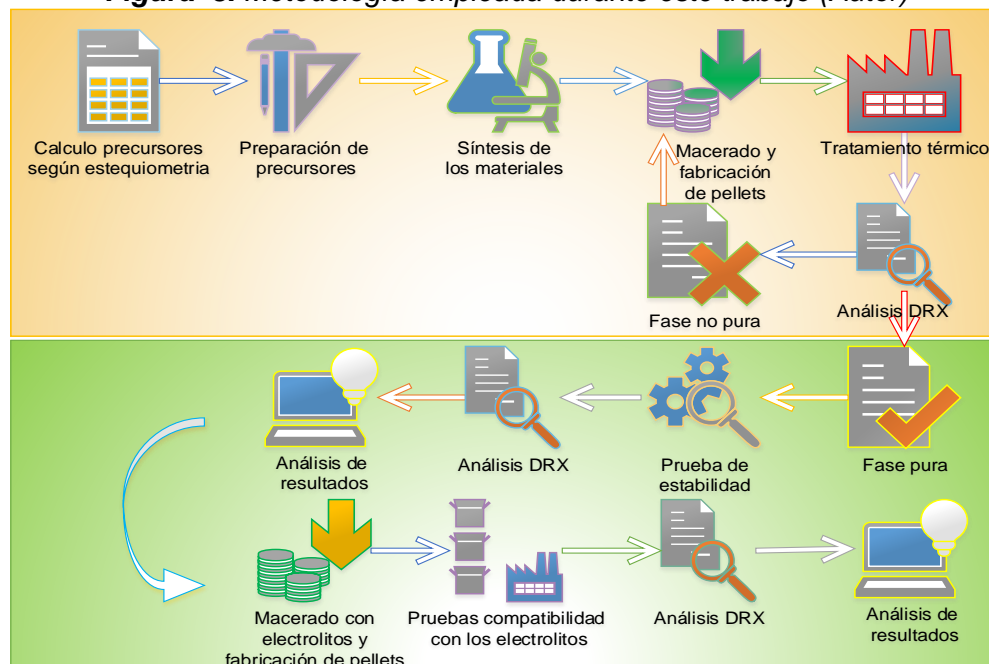
## METODOLOGÍA

### 2.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este trabajo concierne el estudio de los materiales  $RE_2MO_4$  y  $RE_4LiMO_8$  con  $RE = La$  o  $Nd$  y  $M=Ni$  y  $Cu$ . El desarrollo experimento se hizo en dos etapas que consistieron en:

- La síntesis de los materiales y, una vez obtenido puro, su caracterización completa.
- La prueba de estabilidad a altas temperaturas en aire y prueba de compatibilidad con los electrolitos, como se puede ver en la figura 3.

**Figura 3.** Metodología empleada durante este trabajo (Autor)



Después de un exhaustivo trabajo de investigación bibliográfica, se comenzó a realizar la síntesis del material  $La_2NiO_4$  y  $Nd_2NiO_4$  por los métodos de Estado Sólido, Pechini modificado y Autocombustión hasta obtener una fase pura y analizar las dificultades en su obtención. Con lo cual se concluyó, en el no uso del método

de estado sólido por la necesidad de uso de hornos de temperaturas superiores a 1200°C, no disponibles en el momento. Por consiguiente se comenzó realizando las síntesis de todos los materiales a investigar por el método de Pechini. Aunque este método dio buenos resultados para varios de los materiales, algunas síntesis fueron infructuosas, por lo cual se procedió a preparar unos de los materiales por el método de Autocombustión. Una breve descripción de ambos métodos se da a continuación.

## 2.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

El progreso científico ha permitido un gran desarrollo de las técnicas de síntesis química. Para producir los materiales del presente estudio, debido a la dificultad para la obtención de las fases por el método al estado sólido (no descrito), se usaron 2 métodos de síntesis en vía húmeda: el método Pechini y el Autocombustión. Durante esta etapa de síntesis, se usaron los reactivos siguientes:

*Tabla 1. Reactivos utilizados en las síntesis (Autor)*

<b>Reactivo</b>	<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CuO</b>	<b>NiCO<sub>3</sub></b>	<b>LiOH·H<sub>2</sub>O</b>
<b>Proveedor</b>	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Merck
<b>Pureza</b>	≥99,9%	≥99,9%	≥99.7 %	≥99%	≥98%

<b>Reactivo</b>	<b>HNO<sub>3</sub></b>	<b>Ácido Cítrico monohidratado</b>	<b>Etilenglicol</b>	<b>Glicina</b>
<b>Proveedor</b>	Merck	Merck	Panreac	Merck
<b>Pureza</b>	≥65 %	≥99.5%	≥99%	≥99%

### 2.2.1. Método sol-gel modificado Pechini o ruta del citrato

Entre los procedimientos sol-gel, la preparación de óxidos mediante la formación de un poliéster precursor intermedio fue propuesta por Pechini en 1967. El método de Pechini se basa en la capacidad de algunos ácidos orgánicos, como el ácido cítrico (A.C) que forma quelatos entre iones del metal y el ácido. Cuando este complejo es mezclado con un poco de alcohol polihidroxi, por lo general polietilenglicol (PEG), y se calienta, el proceso de polimerización se lleva a cabo.

Por último, la matriz polimérica se descompone térmicamente para eliminar los grupos orgánicos y forma la fase de óxido estequiométrico [30]. En práctica, el procedimiento consistió en:

- 1) Calcular las cantidades estequiometrias a pesar, de cada uno de los precursores y de ciertos ácidos, para la preparación del intermedio de resina (ver Anexo A).
- 2) Adicionar en un vaso de precipitado las cantidades previamente pesadas de precursores en polvo. Con el cálculo de nitratos en solución, se adiciona ácido nítrico en exceso del 50 al 80%, y se mantiene bajo agitación.
- 3) Al tenerse una solución disuelta, adicionar el agente acomplejante, el ácido cítrico (A.C) en relación molar catión:A.C=1:3 y, aumentando la temperatura entre 70°C y 90°C, adicionar cantidades de 2 mL de agua paulatinamente hasta disolver el ácido cítrico completamente.
- 4) Mientras se reduce el volumen, observar la formación de un gel, el cual se mantiene con adición de ácido nítrico hasta obtener nuevamente una solución homogénea.
- 5) Agregar etilenglicol (E.G) en proporción 1:1.5 mol de A.C:E.G; al obtener un sol de volumen reducido, y dejar secar a 100°C con agitación constante de 400 rpm.
- 6) Observar la formación del gel y al ver que es sólido y no libere más vapores (NOx), precalcinar a 100°C/h hasta 300°C durante tres horas.
- 7) Obteniendo cenizas, macerar en un mortero de ágata para homogenizar y reducir el volumen, las cuales son vertidas en un crisol de porcelana para posterior calcinación.
- 8) La calcinación se realiza a 150°C/h hasta 500°C durante 4 horas en mufla con extracción de gases, a presión normal en aire.
- 9) El polvo obtenido se lleva a prensado en forma de pellets a presión entre 10000 y 12000 psi en una prensa hidráulica CARVER modelo C, serie 32000-702, según estabilidad de la pastilla formada, realizando una pastilla menor

grosor posible para uso como sacrificio, la cual es la que tiene contacto entre la placa de alúmina (esta se almacena sin ser macerada para posibles posteriores calcinaciones) y las otras pastillas de la misma muestra.

- 10) Se llevan las pastillas a la temperatura de síntesis en hornos tipo mufla CARBOLITE tipo CWF 12/13, o horno tubular CARBOLITE tipo CTF 12/65/550 con rampa de 300°C/h durante 12 horas y para prever desordenamiento cristalino se controla el enfriamiento del material con rampa de 100°C/h hasta temperatura ambiente.
- 11) Se maceran las pastillas en mortero de agata hasta reducirlas a polvo [31-34].

### **2.2.2. Método de síntesis por Autocombustión**

En este método, se requiere de un agente oxidante (normalmente nitratos de metales) y uno reductor. En el caso de la síntesis por autocombustión con glicina (combustible), se realiza con las mismas dosificaciones que con el método sol-gel Pechini, manteniendo las mismas condiciones de temperatura, y difiriendo en el paso (2) en el cual se adiciona glicina en vez de A.C en una relación 1:1 glicina:cación (ver Anexo A). En el paso (5), se dispone de otra plancha previamente calentada a mayor temperatura posible (400°C aprox) y el montaje de un embudo con papel filtro al cual se realizan aberturas para la liberación de gases. Después de la reacción, relativamente exotérmica, se llevan las cenizas a una mufla con extracción de gases para su posterior maceración y formación de pellets. Finalmente, las pastillas se llevan a la temperatura de síntesis [35, 36].

### **2.2.3. Caracterización de los materiales por Difracción de RX**

Los materiales sintetizados fueron analizados por Difracción de Rayos X (DRX) usando un difractómetro de polvo (BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci Bragg Brentano, radiación Cu-K $\alpha_{1,2}$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ); voltaje=40 KV; corriente=40 mA),. Los difractogramas obtenidos se compararon a la base de datos de perfiles de difracción de la ICDD (International Centre for Diffraction Data) usando

el software Search Match versión 2.0; 3.1, Oxford Cryosystems, en búsqueda de la fase sintetizada. Después de la obtención de una fase pura, se realizó un refinamiento estructural por el método de Le Bail usando el software FullProf (Anexo B) y su interfaz gráfica WinPLOTR (FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction), con el objetivo de confirmar el grupo espacial y determinar con precisión las constantes de celda del material.

### **2.3. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD CON LOS ELECTROLITOS**

Para las pruebas de estabilidad de los materiales, esas consisten en llevar el material en forma de polvo durante 3 horas a 50-100°C superiores a las temperaturas mínimas de sus síntesis, de manera a observar su comportamiento en condiciones de sinterización, o de elaboración de la capa de electrodo sobre el electrolito. La técnica analítica que se usó fue de nuevo la DRX.

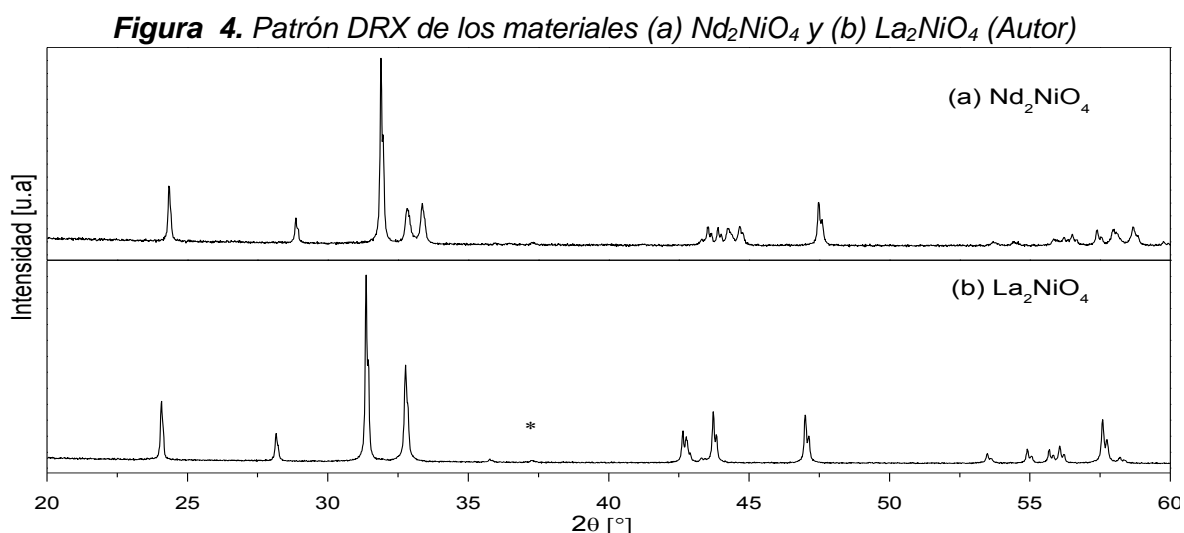
La reactividad entre materiales puede depender de su morfología y, por lo tanto, se puede relacionar con la ruta para su preparación. Esta es la razón por la cual una comparación de reactividades con materiales del electrolito, entre níquelatos obtenidos por diferentes métodos, podría dar una rastro sobre la real aplicabilidad de estos compuestos como electrodos para SOFC [37]. Para la realización de las pruebas de reactividad con los electrolitos, se prepararon mezclas en relación de 50:50 en peso de cada material sintetizado con Ceria dopada con Gadolinio correspondiente a la composición  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  (10GDC) o Zirconia estabilizada con Itrio correspondiente a  $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}O_{0,926}$  (8YSZ). Esos materiales de electrolito SOFC se compraron en forma de polvo de pureza > 99.9% en la empresa estadounidense Fuel Cell Materials. Se realizaron pellets de esas mezclas a una presión de 12000 psi y se llevaron en aire a una temperatura en general igual o superior de 50-100°C a la temperatura de su síntesis durante 3 horas, dependiendo de los resultados obtenidos en la estabilidad de la fase. La técnica de DRX permitió determinar los posibles cambios en la estructura del material o su reacción con el electrolito.

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 3.1. MATERIALES RE<sub>2</sub>MO<sub>4</sub> CON RE=La, Nd Y M=Ni, Cu

#### 3.1.1. Síntesis de los materiales

Los materiales La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> y Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> perteneciente a la serie Ruddlesden-Popper con n=1, se intentaron preparar por el método de Pechini, sin obtención de la fase; por consiguiente, se sintetizaron por el método de autocombustión con glicina, el cual por su flash point garantizaba temperaturas menores para su síntesis con respecto al método de Pechini, descomponiendo el gel a 500°C seguido de una calcinación a 1000°C/12h, macerado y elaboración de pastillas que fueron llevadas a 1100°C/12h. La fase La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> presentó inicialmente una impureza de La<sub>3</sub>NiO<sub>7</sub>, por lo cual se llevó nuevamente a 1100°C por 12h para mejorar la cristalinidad y favorecer la formación de una sola fase.



Con los resultados obtenidos por DRX, se realizó una búsqueda de las fases presentes en los materiales con el programa Search March, dando como resultado la formación de la fase pura de Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> como se observa en la figura 4(a) y la fase de La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> con una pequeña impureza de NiO (\*) en la figura 4(b). En la Tabla 2 se

resumen los factores de ajuste o de bondad del refinamiento, así como los parámetros de red calculados por medio del refinamiento estructural por el método de Le Bail (Ver Figuras correspondientes en Anexo C) a comparar con los valores de la literatura.

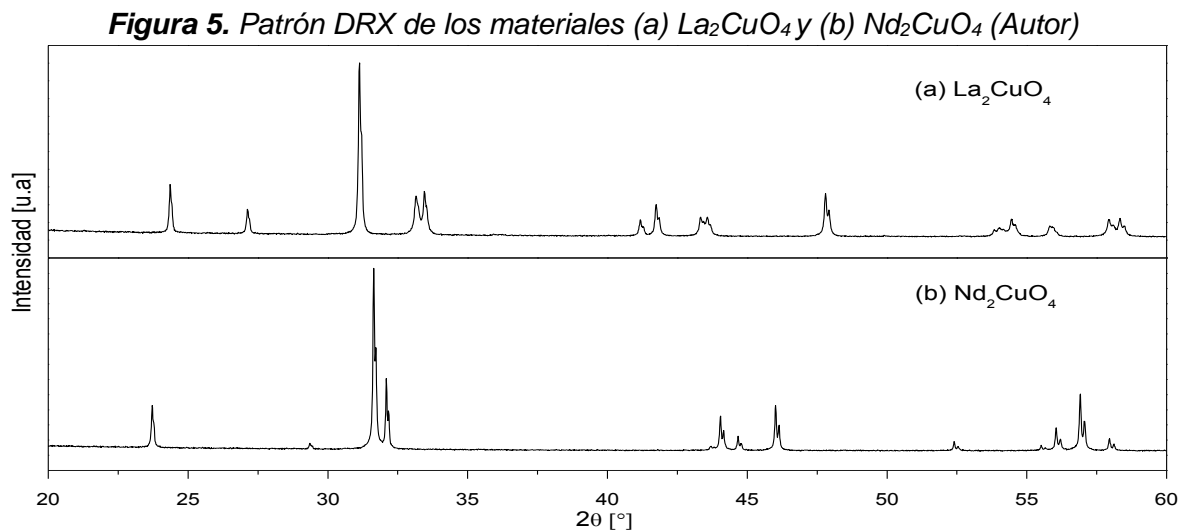
**Tabla 2.** Parámetros de red refinados para  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  y  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  (Autor)

	Experimental $\text{La}_2\text{NiO}_4$	$\text{La}_2\text{NiO}_4$ Grande, 1971 [38]	Experimental $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$	$\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ Liu, 2013 [39]
<b>Sistema Cristalino</b>	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbico	Ortorrómbico
<b>Grupo Espacial</b>	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$Fmmm$	$Fmmm$
<b>a (Å)</b>	3.8645(1)	3.876	5.3723(2)	5.38096
<b>b (Å)</b>	3.8645(1)	3.876	5.4574(4)	5.44185
<b>c (Å)</b>	12.6737(5)	12.683	12.3738(5)	12.35001
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	189.2725(1)	190.5	362.6871(8)	361.638
<b>Factores de Ajuste <math>\text{La}_2\text{NiO}_4</math></b>	$R_p$ (%) 4.19	$R_{wp}$ (%) 5.46	$R_{exp}$ (%) 4.13	$X^2$ 1.74
<b>Factores de Ajuste <math>\text{Nd}_2\text{NiO}_4</math></b>	$R_p$ (%) 5.54	$R_{wp}$ (%) 7.29	$R_{exp}$ (%) 4.42	$X^2$ 2.72

En ambos casos, los factores de ajuste fueron muy buenos, para el caso de RE=Nd, hasta mejor que el estudio de Liu *et al.* quienes reportaron valores  $R_p$  (%) 9.52,  $R_{wp}$  (%) 13.4,  $\chi^2$  6.78 con impurezas de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  0.21 wt% y NiO 1.29 wt% [39]. La formación de un material de muy alta pureza infiere la realización de un buen procedimiento para su síntesis. Los valores de parámetros de red son coherentes con los reportados en la literatura [39]. Para la fase  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , se observa una variación aceptable respecto a los valores reportados por Grande *et al.* [38]. La pequeña diferencia proveniente quizás de la presencia de una pequeña cantidad de impureza NiO.

En el caso de los cupratos, las síntesis se intentaron por el método de Pechini sin obtención de la fase pura por consiguiente se procedieron a realizar mediante el método de autocombustión empleando glicina como agente acomplejante y combustible, precalcinado a 500°C con posterior calcinación a 1000°C/12h, macerado y realización de pellets para llevar finalmente a 1100°C/12h, temperatura

de síntesis. Los difractogramas de las fases puras obtenidas se observan en la Figura 5.



Después de comprobada la pureza de las muestras, se realizó un refinamiento estructural por el método de Le Bail (ver Anexo C); los parámetros de red calculados en el refinamiento, se comparan a los valores de la literatura en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Parámetros de red refinados para  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  y  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  (Autor)

	Experimental $\text{La}_2\text{CuO}_4$	$\text{La}_2\text{CuO}_4$ Tuilier, 1992 [40]	Experimental $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$	$\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ Makarova, 1996 [41]
<b>Sistema Cristalino</b>	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Tetragonal	Tetragonal
<b>Grupo Espacial</b>	<i>Bmab</i>	<i>Bmab</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>
<b>a (Å)</b>	5.3570(6)	5.352	3.9427(3)	3.9488
<b>b (Å)</b>	5.4038(5)	5.413	3.9427(3)	3.9488
<b>c (Å)</b>	13.1517(2)	13.157	12.1652(4)	12.1869
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	380.7121(6)	380.2	189.1057(2)	190.03
<b>Factores de Ajuste <math>\text{La}_2\text{CuO}_4</math></b>	$R_p$ (%) 25.0	$R_{wp}$ (%) 20.3	$R_{exp}$ (%) 11.9	$\chi^2$ 2.91
<b>Factores de Ajuste <math>\text{Nd}_2\text{CuO}_4</math></b>	$R_p$ (%) 6.9	$R_{wp}$ (%) 6.8	$R_{exp}$ (%) 2.7	$\chi^2$ 1.76

Se constata que los valores obtenidos para los materiales, se ajustan a los obtenidos por Tuilier *et al.* [40], Müller *et al.* [42], y Makarova *et al.* [41] en la

obtención de los material con leves variaciones posiblemente debido a las condiciones de síntesis empleados que pueden diferir y/o la presencia de una cantidad muy pequeña de impureza no visible por DRX.

### 3.1.2. Prueba de estabilidad

La prueba de estabilidad se realizó durante 3 horas a 1150°C para la muestra de Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> y a 1300°C para La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, mostrando que las fases eran estables en esas condiciones. El refinamiento de los parámetros de red, usando el método de Le Bail conduce a los valores que están en la Tabla 4, mostrando pocas diferencias respecto a las fases después de síntesis, confirmando la buena estabilidad térmica de esos compuestos.

**Tabla 4.** Parámetros de red después de la prueba de estabilidad para RE<sub>2</sub>MO<sub>4</sub> (RE=La, Nd y M=Ni, Cu) (Autor)

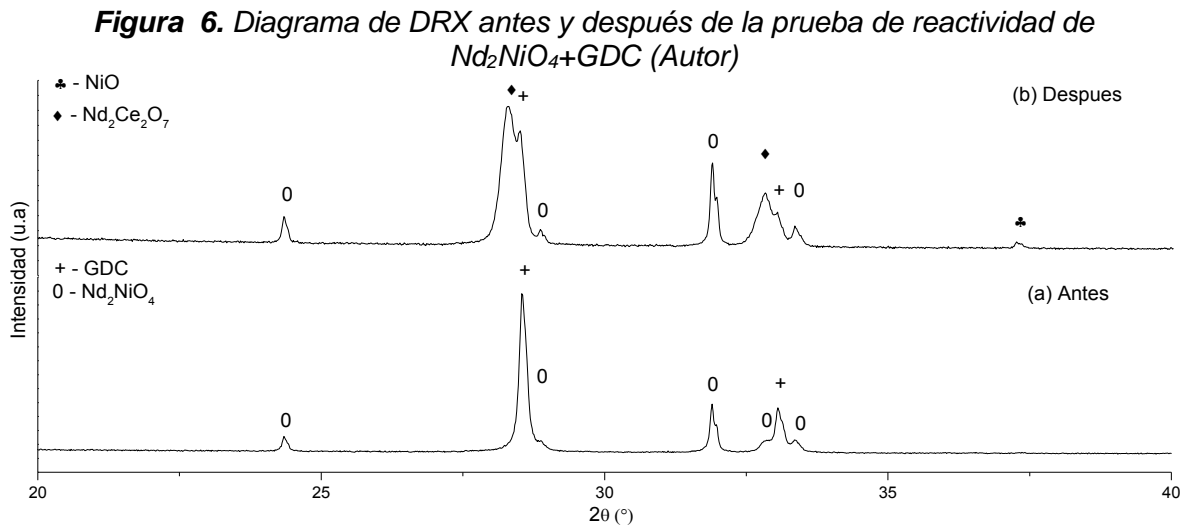
	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>	<i>I4/mmm</i>	3.8725(2)	3.8725(2)	12.6760(8)	189.49(2)
Nd <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>	<i>Fmmm</i>	5.3723(4)	5.4574(2)	12.3737(7)	362.78(3)
Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	<i>I4/mmm</i>	3.9432(5)	3.9432(5)	12.1665(1)	189.17(3)
La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	<i>Bmab</i>	5.3568(3)	5.4036(5)	13.1513(2)	380.67(2)

En el caso de los cupratos, se realizó la prueba de estabilidad a 1150°C durante 3 horas, para identificar si existía alguna variación en la estructura o posible descomposición de la fase. Al realizar el corresponde refinamiento por el método de Le Bail para la fase después de la prueba (Ver tabla 4), se observan los mismos picos de DRX que después de la síntesis, sin ningún cambio significativo en el ancho dando como resultado la conservación de la cristalinidad de la fase. La variación no significativa en los parámetros de red permite afirmar que las fases son estables hasta 1150°C.

### 3.1.3. Pruebas de reactividad con los electrolitos GDC y YSZ

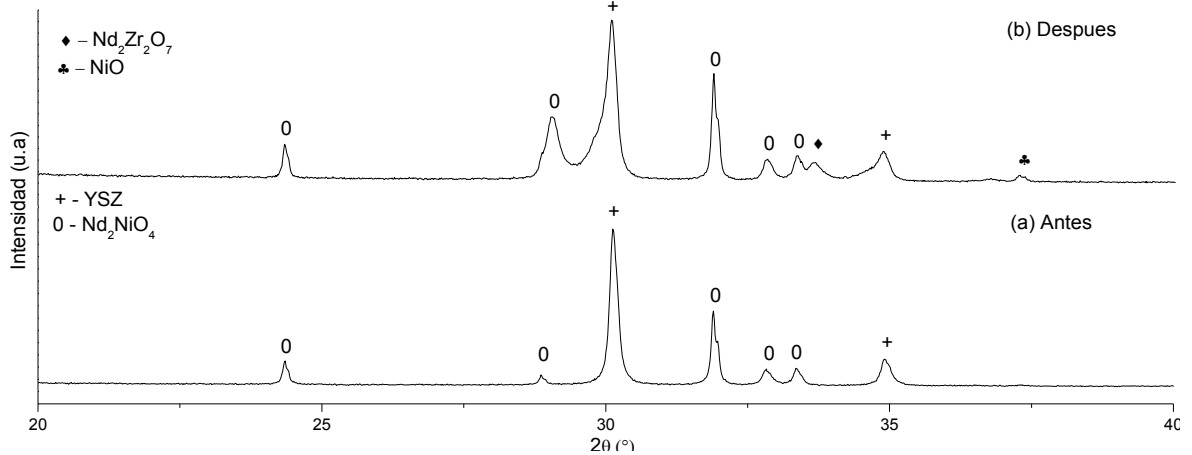
No se realizó las pruebas de reactividad con el material de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ya que al no poderse obtener puro, no se puede tener una prueba fehaciente de su comportamiento con los electrolitos.

En el caso del material  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ , realizando una calcinación a  $1150^\circ\text{C}$  durante 3 horas en aire con los electrolitos GDC ó YSZ, se obtienen los patrones de DRX, antes y después de la prueba, correspondientes a las Figuras 6(a,b) y 7(a,b), respectivamente.



Se evidencia, comparando las Figuras 6(a) y 6(b), una reactividad fuerte entre los niquelatos y la ceria, con presencia de 4 fases, por orden de importancia:  $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  de estructura fluorita, la fase  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  que se mantiene en gran proporción, una fase de tipo GDC todavía presente también y por último unas bajas proporciones de NiO que se atribuye a la descomposición de la fase de interés.

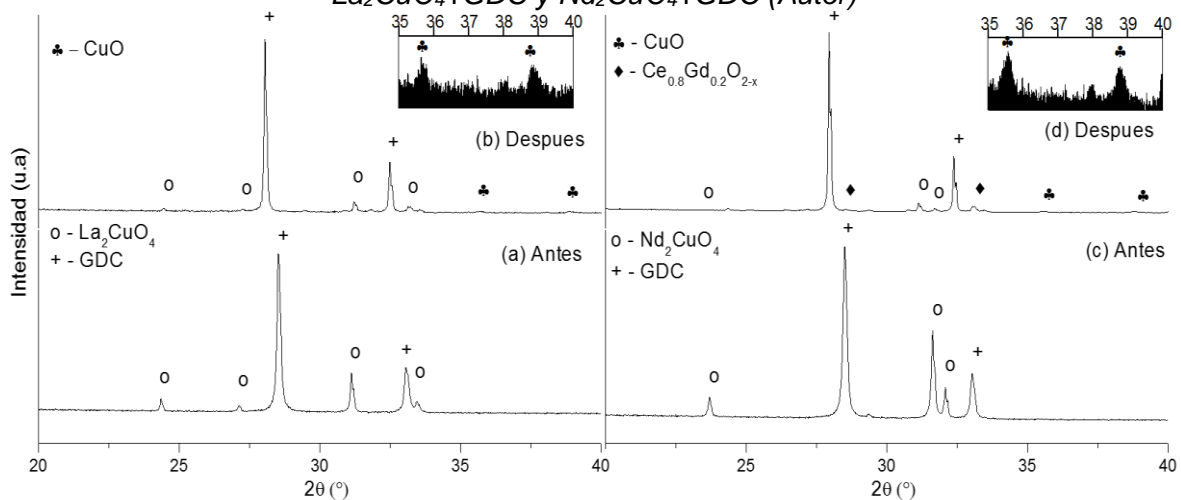
**Figura 7.** Diagrama de DRX antes y después de la prueba de reactividad de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  + YSZ (Autor)



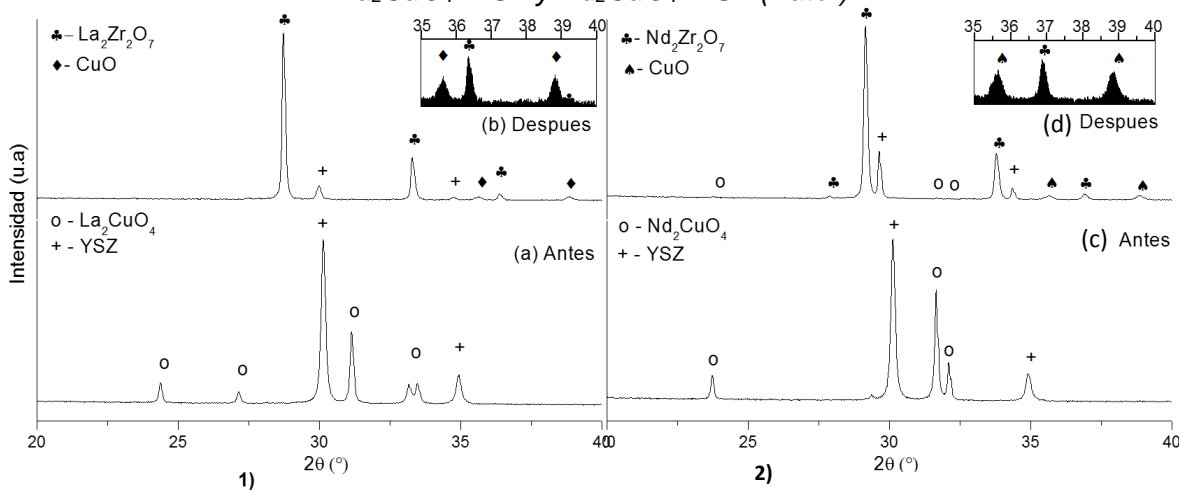
La fase niquelato de Nd presenta también reactividad con el electrolito YSZ, como se ve en las Figuras 7(a) y 7(b), con la formación de una fase aislante de tipo pirocloro  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  así como  $\text{NiO}$ , en adición a las fases iniciales. Realizando una comparación con los datos obtenidos por Montenegro *et al.* [37], nuestros resultados concuerdan perfectamente en la formación de las fases descritas en esta investigación realizada a  $900^\circ\text{C}$  durante 72 horas, avalando la reactividad del niquelato de neodimio con ambos electrolitos con la formación en particular de las fases aislantes fluorita, pirocloro y  $\text{NiO}$ , redhibitoria para la aplicación.

En el caso de los cupratos, las figuras 8 y 9 muestran el patrón de DRX antes y después de una calcinación a  $1150^\circ\text{C}$  durante 3 horas en aire de una mezcla homogénea en forma de pellets de los materiales con cada uno de los electrolitos, GDC y YSZ, respectivamente. En el caso de la reactividad con GDC, en ambos casos ( $\text{RE}=\text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ), se identifica la precipitación del  $\text{CuO}$  como tercera fase, y la reducción de cantidad de la fase cuprato asociada al desplazamiento de los picos de la fase principal de óxido de cerio, lo cual indica que la ceria disolvió el elemento  $\text{RE}=\text{La}$  o  $\text{Nd}$ .

**Figura 8.** Diagrama de DRX antes y después de la prueba de reactividad de  $\text{La}_2\text{CuO}_4+\text{GDC}$  y  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4+\text{GDC}$  (Autor)



**Figura 9.** Diagrama de DRX antes y después de la prueba de reactividad de  $\text{La}_2\text{CuO}_4+\text{YSZ}$  y  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4+\text{YSZ}$  (Autor)



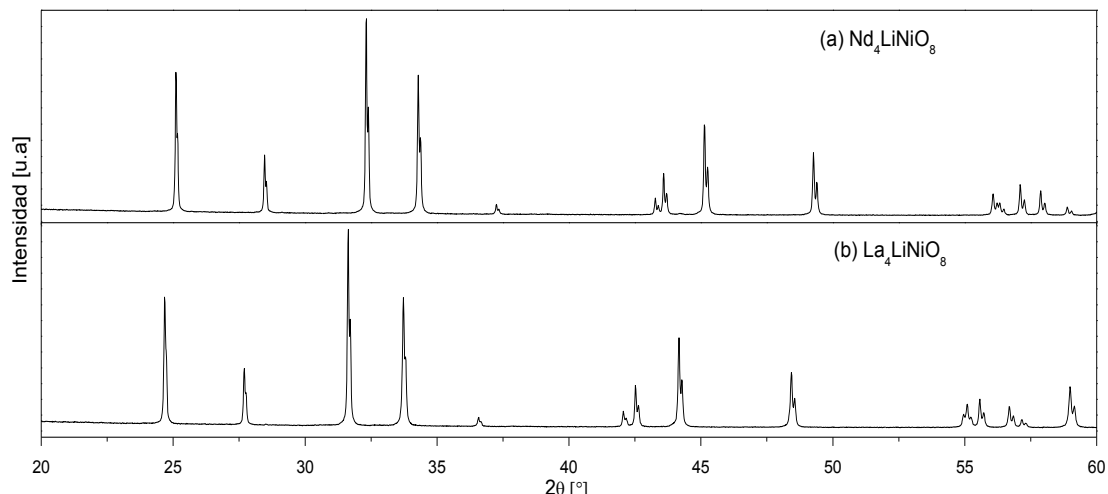
Con el electrolito YSZ, se presenta nuevamente una alta reactividad llevando a la destrucción completa de los electrodos con formación en mayor medida en ambos casos de una fase pirocloro  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  particularmente aislante, la precipitación de cobre en forma de óxido, un poco de fase tipo zirconia siendo todavía presente.

En conclusión parcial, respecto al estudio de esas fases cuprato o niquelato de La/Nd, la única opción que se podría considerar sería quizás la combinación del niquelato con CGO pero en este caso se debe considerar una temperatura de elaboración menor a 1150°C de manera a limitar la reactividad entre ellos.

### 3.2. MATERIALES RE<sub>4</sub>LiNiO<sub>8</sub> CON RE=La, Nd Y M=Ni, Cu

La síntesis de La<sub>4</sub>LiNiO<sub>8</sub> y Nd<sub>4</sub>LiNiO<sub>8</sub> se llevó a cabo por el método de Pechini (sol-gel modificado), realizando una precalcinación a 500°C/3h, luego se realizaron pellets para una calcinación a 850°C durante 12 horas. Para estabilizar el estado de oxidación del metal de transición tal y como lo reporta Kurzman *et al.* [43] se empleó un 50% de exceso de hidróxido de litio en la síntesis. Los difractogramas de las fases preparadas se muestran en la Figura 10.

**Figura 10.** Patrón de DRX de los materiales (a) Nd<sub>4</sub>LiNiO<sub>8</sub> y (b) La<sub>4</sub>LiNiO<sub>8</sub> (Autor)



Los análisis por DRX de los materiales muestran la formación de fases puras y un refinamiento estructural por el método de Le Bail (ver Anexo C), conduce a los resultados reportados en la Tabla 5; se logra comprobar la formación de la estructura La<sub>4</sub>LiNiO<sub>8</sub> y su pureza comparada con la reportada en la literatura. Se comprueba en la comparación con los parámetros de red reportados por Li, G. *et al.* [44] para la fase La<sub>4</sub>LiNiO<sub>8</sub> que se ajusta a los obtenidos, con leves variaciones

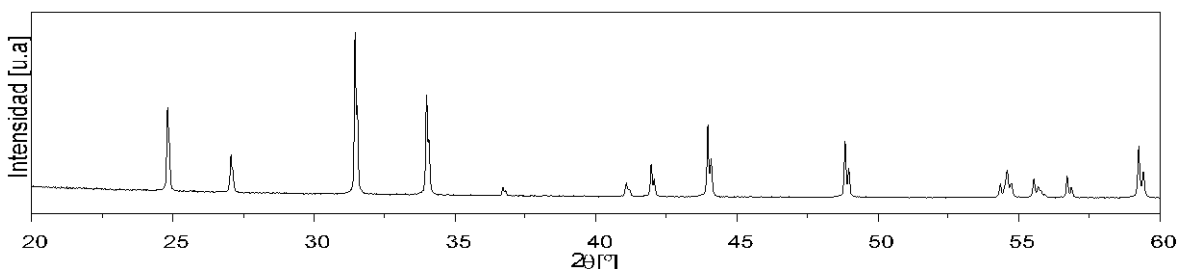
posiblemente debido a las condiciones de síntesis empleados que pueden diferir levemente y/o la presencia de una impureza de muy baja concentración. Se puede afirmar según los análisis anteriores la síntesis de  $\text{Nd}_4\text{LiNiO}_8$  como una nueva fase. Esta fase  $\text{Nd}_4\text{LiNiO}_8$  no ha sido reportada en la literatura (ver ANEXO D) por consiguiente no se puede hacer una comparación de los parámetros de red, pero se asemeja al obtenido en la fase de  $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$ . Se aprecia de hecho un corrimiento de los picos, el cual se atribuye al radio iónico de Shannon, siendo más grande para el lantano (+3 117) que para el neodimio (+3 112) [45].

**Tabla 5.** Parámetros de red refinados para  $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$  y  $\text{Nd}_4\text{LiNiO}_8$  (Autor)

	Experimental $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$	$\text{La}_4\text{LiNiO}_8$ Li, 1998 [44]	Experimental $\text{Nd}_4\text{LiNiO}_8$
<b>Sistema Cristalino</b>	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
<b>Grupo Espacial</b>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>
<b>a (Å)</b>	3,75787(4)	3,7553	3.7002(6)
<b>b (Å)</b>	3,75787(4)	3,7553	3.7002(6)
<b>c (Å)</b>	12,88453(5)	12,8872	12.8845(3)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	181,950(2)	181,739	171.609(3)
<b>Factores de Ajuste de <math>\text{La}_4\text{LiNiO}_8</math></b>	$R_p$ (%) 3,65	$R_{wp}$ (%) 4,68	$R_{exp}$ (%) 3,40 $\chi^2$ 1,89
<b>Factores de Ajuste de <math>\text{Nd}_4\text{LiNiO}_8</math></b>	$R_p$ (%) 5.07	$R_{wp}$ (%) 6.66	$R_{exp}$ (%) 4.57 $\chi^2$ 2.09

En el caso de los cupratos, la síntesis de  $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$  se efectuó empleando el método de Pechini (sol-gel modificado), con precalcinción a 500°C/3h y maceración de las cenizas para posterior elaboración de pellets, seguidamente por una calcinción a 850°C durante 12 horas.

**Figura 11.** Patrón DRX del material  $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$  (Autor)



Realizándose en su DRX una búsqueda de fases por medio de Search Mach se observó la obtención de la fase pura, siendo este un ejemplo de un compuesto de Cu(III) totalmente oxidado, formado por reacción a alta temperatura en aire [46]. El material  $\text{Nd}_4\text{LiCuO}_8$  se trató de obtener en dos ocasiones por el método de Pechini, sin resultados satisfactorios.

**Tabla 6.** Parámetros de red refinados para  $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$  (Autor)

	<b>Experimental <math>\text{La}_4\text{LiCuO}_8</math></b>	<b><math>\text{La}_4\text{LiCuO}_8</math> Demazeau, 1972 [47]</b>
<b>Sistema Cristalino</b>	Tetragonal	Tetragonal
<b>Grupo Espacial</b>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>
<b>a (Å)</b>	3.72619(1)	3.731
<b>b (Å)</b>	3.72619(1)	3.731
<b>c (Å)</b>	13.18944(4)	13.20
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	183.128(3)	183.749
<b>Factores de Ajuste</b>	<b>Rp (%) 4.25</b>	<b>Rwp (%) 5.44 Rexp (%) 3.87 X<sup>2</sup> 1.97</b>

Analizando el difractograma para la fase  $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$  y realizando su respectivo refinamiento estructural por el método de Le Bail (ver Anexo C), se compara con los valores de la literatura obtenidos por otros autores en la Tabla 6. Los parámetros de red obtenidos se ajustan a los obtenidos por Demazeau *et al.* [47] indicando un buen procedimiento para su síntesis.

### 3.2.1. Prueba de estabilidad en aire

La estabilidad térmica de los compuestos  $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$  y  $\text{Nd}_4\text{LiNiO}_8$  se estudió a 900°C durante 3 horas en aire, obteniéndose los parámetros de red de la Tabla 5 por medio de un refinamiento de Le Bail. El estudio de los materiales por DRX muestra que los compuestos no son estables termodinámicamente en esas condiciones.

**Tabla 7.** Parámetros de red después de la prueba de estabilidad para  $RE_4LiMO_8$  ( $RE=La, Nd$ ;  $M=Ni, Cu$ ) (Autor)

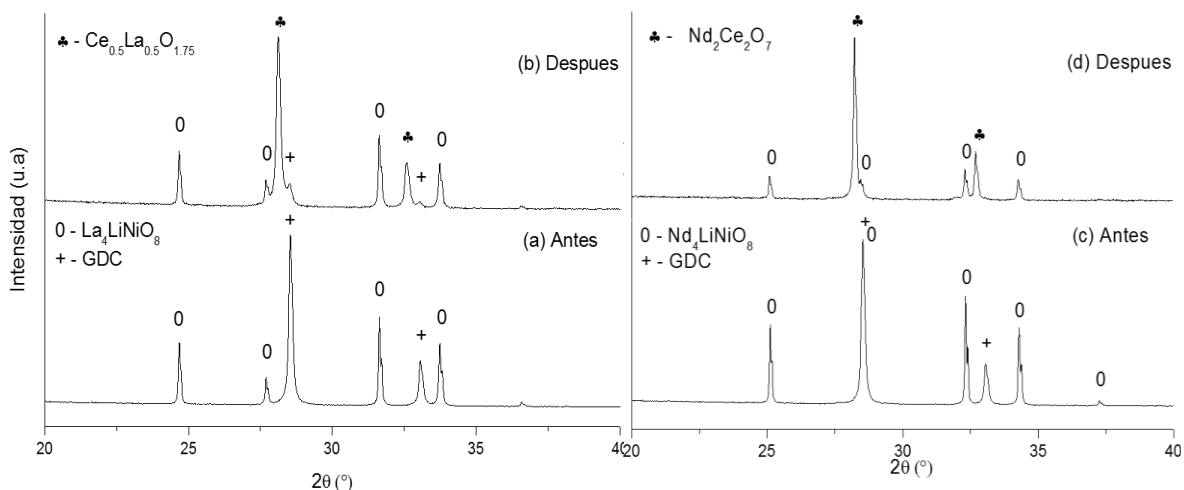
	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
<b>La<sub>4</sub>LiNiO<sub>8</sub></b>	<i>I4/mmm</i>	3.7584(4)	3.7584(4)	12.8829(2)	181.9818(2)
<b>Nd<sub>4</sub>LiNiO<sub>8</sub></b>	<i>I4/mmm</i>	3.70037(3)	3.70037(3)	12.5342(9)	171.629(4)
<b>La<sub>4</sub>LiCuO<sub>8</sub></b>	<i>I4/mmm</i>	3.7277(1)	3.7277(1)	13.1771(2)	183.109(1)

Por consiguiente se realizó nuevamente la prueba de estabilidad a 850°C durante 3 horas de los 3 materiales  $RE_4LiMO_8$ . Después de análisis DRX, se pudo confirmar la estabilidad del material, por lo cual se realizaron las pruebas de reactividad con los electrolitos GDC y YSZ a dicha temperatura de 850°C.

### 3.2.2. Pruebas de reactividad con los electrolitos GDC y YSZ

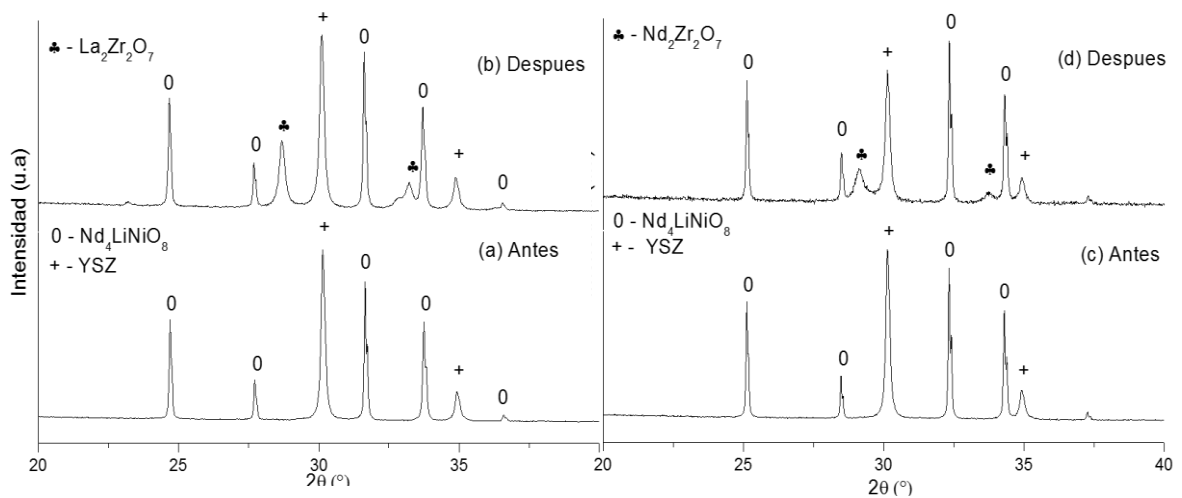
En las figuras 12 y 13 se muestran los resultados de las pruebas de reactividad para los electrolitos GDC e YSZ, respectivamente.

**Figura 12.** Diagrama de DRX antes y después de la prueba de reactividad de  $La_4LiNiO_8$ +GDC y  $Nd_4LiNiO_8$ +GDC (Autor)



La reactividad presentada por  $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$  con GDC en la Figura 12.b no conduce a la destrucción por completo de la fase niquelato, sino a un desplazamiento de los picos de la fase ceria, la cual posiblemente se dopa con La. La diferencia con respecto a las fases niquelato sin Li es la ausencia de formación del óxido NiO, la cual resultaba de la decomposición de la fase de interés. En el caso de  $\text{RE}=\text{Nd}$ , es posible identificar una reactividad más fuerte que en el caso anterior, con desaparición más avanzada del niquelato y otra vez la formación de una fluorita  $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  como en el caso del niquelato sin litio. Como en el caso  $\text{RE}=\text{La}$ , la diferencia está en la ausencia de fase de tipo NiO, lo que constituye una ventaja respecto a las fases sin Li.

**Figura 13.** Diagrama de DRX antes y después de la prueba de reactividad de  $\text{La}_4\text{LiNiO}_8 + \text{YSZ}$  y  $\text{Nd}_4\text{LiNiO}_8 + \text{YSZ}$  (Autor)

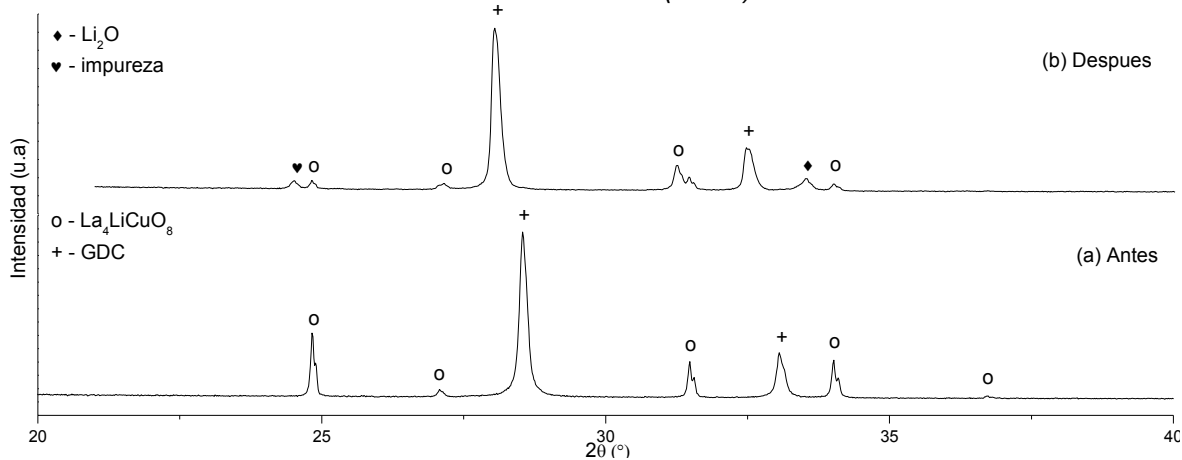


En las Figura 13 se observa como el electrolito YSZ en ambos casos reacciona fuertemente con las fases  $\text{RE}_4\text{LiNiO}_8$  con formación del pirocloro  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $\text{RE}=\text{La}, \text{Nd}$ ), lo que constituye un freno a su uso con el electrolito zirconia ya que esta fase es aislante.

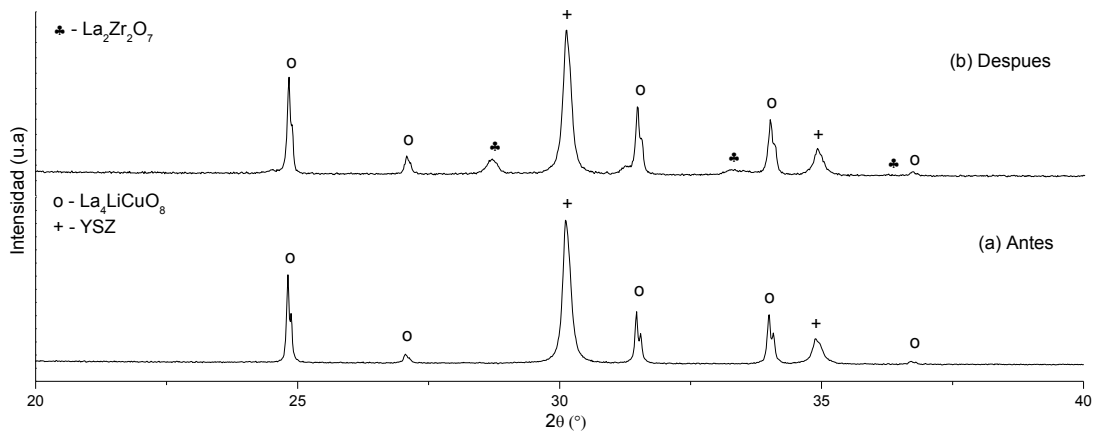
La prueba de reactividad del cuprato  $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$  con los dos electrolitos se analiza a través de los difractogramas de RX correspondientes a las Figuras 14 y 15. En el caso de la ceria, se presenta reactividad, con desplazamiento de los picos

de GDC hacia la izquierda como consecuencia del aumento de su volumen, posiblemente a razón de la interdifusión de los cationes de  $\text{La}^{3+}$  del material hacia el electrolito y de  $\text{Gd}^{3+}$  del GDC hacia el electrodo, como también la fase generó un desdoblamiento hacia la izquierda de una nueva fase de estequiometría no reconocida.

**Figura 14.** Diagrama de DRX antes y después de la prueba de reactividad de  $\text{La}_4\text{LiCuO}_8 + \text{GDC}$  (Autor)



**Figura 15.** Diagrama de DRX antes y después de la prueba de reactividad de  $\text{La}_4\text{LiCuO}_8 + \text{YSZ}$  (Autor)



Considerando la Figura 15, se confirma una fuerte reactividad entre el electrolito YSZ y el material  $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$  presentando formación del pirocloro  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , lo que prohíbe el uso del cuprato con este electrolito.

## CONCLUSIONES

Se logró sinterizar la casi totalidad de los materiales de estequiometría  $RE_2MO_4$  y  $RE_4LiMO_8$  con  $RE = Nd, La$  y  $M = Ni, Cu$  y estructuras  $K_2NiF_4$  y  $Nd_2CuO$ , usando una combinación de dos métodos eficientes que son el método de Autocombustión con Glicina y el método Pechini. En particular, el material  $Nd_4LiNiO_8$  no había sido reportado y se logró sintetizar y caracterizar estructuralmente.

Los materiales sin Li poseen una mejor estabilidad a alta temperatura en aire que los materiales que contienen el alcalino.

Todos los materiales son susceptibles de presentar una alta reactividad con el electrolito YSZ conduciendo en regla general a la formación de una fase aislante de tipo pirocloro  $RE_2Zr_2O_7$ , prohibiendo el uso de YSZ en combinación con esos materiales.

En cambio, los materiales no son tan reactivos con el electrolito GDC, en particular los niquelatos. La reactividad de los niquelatos con GDC es posiblemente relacionado a la alta temperatura a la cual se realizó la prueba, lo cual podría mitigarse con una temperatura de elaboración de celda mas baja.

En conclusión, los materiales  $RE_2NiO_4$  y  $RE_4LiMO_8$  son posibles materiales de electrodo para SOFC, el único punto delicado siendo la relativa baja temperatura de descomposición de los últimos, la cual podría limitar la temperatura de elaboración y de uso de la celda.

## RECOMENDACIONES

Completar el estudio de reactividad de los niquelatos con GDC por un análisis por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) ó Microscopia Electrónica de Barrido con Cañón a Efecto de Campo (FEG-SEM) de manera a confirmar las posibles difusiones catiónicas que se ha producido a la interface electrodo-electrolito.

Estudiar las propiedades de conducción eléctrica de los niquelatos para conocer la influencia del elemento Li sobre esas propiedades, ya que ocupan la mitad del sitio del níquel, al origen de la conducción electrónica.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IRENA (2014). REthinking Energy: Towards a new power system. En: International Renewable Energy Agency. 28/09/14, 2014. vol. no. p.
- [2] AGUADERO, A. Materiales con estructura tipo  $K_2NiF_4$  como cátodos para Pilas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia. Doctor. Madrid: Univesidad Autónoma de Madrid. Centro de investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. 2006. p.
- [3] PEÑA, J., PÉREZ, D., RUIZ, J., MARRERO, D., NUÑEZ, P., BALLESTEROS, B., GÓMEZ, P. & CANALES, J. Pila de combustible de óxido sólido. En: Real sociedad Española de química. 24/11/2006, 2006. vol. no. p. 5.
- [4] STAMBOULI, A. B. & TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2002. vol. 6. no. p. 433-455.
- [5] MINH, N. Q. & TAKAHASHI, T. Science and technology of ceramic fuel cells. 1995.
- [6] SINGHAL, S. & KENDALL, K. High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications. 2003. 406.
- [7] ORMEROD, R. M. Solid oxide fuel cells. En: Chemical Society Reviews. 2003. vol. 32. no. p. 17-28.
- [8] GELLINGS, P. J. & BOUWMEESTER, H. J. Handbook of Solid State Electrochemistry. 2010.
- [9] MAHATO, N., BANERJEE, A., GUPTA, A., OMAR, S. & BALANI, K. Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review. En: Progress in Materials Science. 2015. vol. no. p.
- [10] WINCEWICZ, K. & COOPER, J. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. En: Journal of Power Sources. 2005. vol. 140. no. p. 280-296.
- [11] LAOSIRIPOJANA, N., WIYARATN, W., KIATKITTIPONG, W., ARPORNWICHANOP, A., SOOTTITANTAWAT, A. & ASSABUMRUNGRAT, S. Reviews on Solid Oxide Fuel Cell Technology. En: Engineering Journal. 2009. vol. 13. no. p. 65-84.

- [12] TAKAMURA, H. MIEC Materials. En: Encyclopedia of Applied Electrochemistry. 2014. 1297-1300
- [13] SUNARSO, J., BAUMANN, S., SERRA, J., MEULENBERG, W., LIU, S., LIN, Y. & DA COSTA, J. D. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. En: Journal of Membrane Science. 2008. vol. 320. no. p. 13-41.
- [14] BHOGA, S. S. & KHANDALE, A. P. Cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. En: Indian Journal of Pure & Applied Physics. 2013. vol. 51. no. p. 305-309.
- [15] BEZNOSIKOV, B. & ALEKSANDROV, K. Perovskite-like crystals of the Ruddlesden-Popper series. En: Crystallography Reports. 2000. vol. 45. no. p. 792-798.
- [16] SHARMA, I. B. & SINGH, D. Solid state chemistry of Ruddlesden-Popper type complex oxides. En: Bulletin of Materials Science. 1998. vol. 21. no. p. 363-374.
- [17] FREDDY, D. M. síntesis y caracterización del material de estructura ruddlesden-popper (n=1) como material de ánodo de celdas de combustible SOFC. Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería química. 2012. p.
- [18] MESGUICH, D., BASSAT, J. M., AYMONIER, C., BRÜLL, A., DESSEMOND, L. & DJURADOB, E. Influence of crystallinity and particle size on the electrochemical properties of spray pyrolyzed  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+d}$  powders. En: Electrochimica Acta. 2012. vol. 87. no. p. 330-335.
- [19] WANG, S., JIANG, Y., ZHANG, Y., LI, W., YAN, J. & LU, Z. Electrochemical performance of mixed ionic–electronic conducting oxides as anodes for solid oxide fuel cell. En: Solid state ionics. 1998. vol. 120. no. p. 75-84.
- [20] MAUVY, F., LALANNE, C., BASSAT, J.-M., GRENIER, J.-C., ZHAO, H., HUO, L. & STEVENS, P. Electrode properties of  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln= La, Nd, Pr) AC impedance and DC polarization studies. En: Journal of The Electrochemical Society. 2006. vol. 153. no. p. A1547-A1553.
- [21] HERNÁNDEZ, A. M., MOGNI, L. & CANEIRO, A.  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  as cathode for SOFC: Reactivity study with YSZ and CGO electrolytes. En: International Journal of Hydrogen Energy. 2010. vol. 35. no. p. 6031-6036.

- [22] BRINGLEY, J. F., TRAIL, S. S. & SCOTT, B. A. An ionic model of the crystal chemistry in the superconducting copper oxides of stoichiometry  $(RE)_2CuO_4$ . En: Journal of Solid State Chemistry. 1990. vol. 86. no. p. 310-322.
- [23] YU, H.-C. & FUNG, K.-Z.  $La_{1-x}Sr_xCuO_{2.5-\delta}$  as new cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. En: Materials research bulletin. 2003. vol. 38. no. p. 231-239.
- [24] MAZO, G., KALUZHSKIKH, M., SAVVIN, S., LEONOVA, L., LYSKOV, N. & DOBROVOL'SKII, Y. A. The synthesis and transport properties of the cuprates  $La_{2-x}Sr_{1+x}Cu_2O_{6+\delta}$ . En: Russian Journal of Electrochemistry. 2009. vol. 45. no. p. 450-455.
- [25] KALUZHSKIKH, M. S., KAZAKOV, S. M., MAZO, G. N., ISTOMIN, S. Y., ANTIPOV, E. V., GIPPIUS, A. A., FEDOTOV, Y., BREDIKHIN, S. I., LIU, Y., SVENSSON, G. & SHEN, Z. High-temperature crystal structure and transport properties of the layered cuprates  $Ln_2CuO_4$ ,  $Ln=Pr, Nd$  and  $Sm$ . En: Journal of Solid State Chemistry. 2011. vol. 184. no. p. 698-704.
- [26] HORITA, T., YAMAJI, K., SAKAI, N., YOKOKAWA, H., WEBER, A. & IVERS-TIFFÉE, E. Oxygen reduction mechanism at porous  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-d}$  cathodes/ $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}$  electrolyte interface for solid oxide fuel cells. En: Electrochimica Acta. 2001. vol. 46. no. p. 1837-1845.
- [27] LIU, Q. L., KHOR, K. A. & CHAN, S. H. High-performance low-temperature solid oxide fuel cell with novel BSCF cathode. En: Journal of Power Sources. 2006. vol. 161. no. p. 123-128.
- [28] DING, X., KONG, X., WANG, X., JIANG, J. & CUI, C. Characterization and optimization of  $Ln_{1.7}Sr_{0.3}CuO_4$  ( $Ln = La, Nd$ )-based cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. En: Journal of Alloys and Compounds. 23 July 2010, 2010. vol. Volume 502. no. p. 472-476.
- [29] ZHENG, K., GORZKOWSKA-SOBAŚ, A. & ŚWIERCZEK, K. Evaluation of  $Ln_2CuO_4$  ( $Ln: La, Pr, Nd$ ) oxides as cathode materials for IT-SOFCs. En: Materials research bulletin. 2012. vol. 47. no. p. 4089-4095.
- [30] RODRÍGUEZ, R. M. Synthesis structural characterization and spectroscopic study of nanocrystalline and microcrystalline materials. Universidad De Cantabria. Facultad de Ciencias. 2010. p.
- [31] SANTOS, L. A. P. Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. En: Universidad de Antioquia. 2003. vol. 32. no. p. 51-61.

- [32] PECHINI, M. & ADAMS, N. 1967. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. Massachusetts patent application.
- [33] CONTRERAS, J. C. Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel. En: Universitario de Los lagos. 2014. vol. no. p.
- [34] FEDRIANI, L., MOSQUERA, M. & HERRERA, A. Una idea del método sol-gel. En: Grupo Geles de la Universidad de Cádiz. 2014. vol. no. p.
- [35] JAIRO, G. C. & JESÚS, V. R. Perovskite type oxide synthesis, by polymerisation with citric acid and combustion with glycine. En: Energetica. 2009. vol. 41. no. p. 5-12.
- [36] DELGADO, J. R. Procedimiento sintesis autocombustión. En: Archivos personales. 2014. vol. no. p. 1-4.
- [37] MONTENEGRO-HERNANDEZ, A., VEGA-CASTILLO, J., MOGNI, L. & CANEIRO, A. Thermal stability of  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln: La, Pr, Nd) and their chemical compatibility with YSZ and CGO solid electrolytes. En: International Journal of Hydrogen Energy. 2011. vol. 36. no. p. 15704-15714.
- [38] GRANDE, B. & BUSCHBAUM, M. Zur Kenntnis von  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$  mit einem Beitrag ueber  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  Zeitschrift fuer En: Anorganische und Allgemeine Chemie. 1977. vol. no. p. 152-156.
- [39] LIU, G., CHEN, T. T., WANG, J., LIU, X. Q. & CHEN, X. M. Effect of excess oxygen on crystal structures and dielectric responses of  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ceramics. En: Journal of Alloys and Compounds. 2013. vol. 579. no. p. 502-506.
- [40] TUILIER, M. H., CHEVALIER, B., TRESSAUD, A., BRISSON, C., SOUBEYROUX, J. L. & ETOURNEAU, J. EXAFS study at the LaL III X-ray adsorption edge of superconducting materials obtained by fluorination of  $\text{La}_2\text{xSr}_\text{x}\text{CuO}_4$  oxides ( $0 < \text{x} < 0.15$ ). En: Physica C. 1992. vol. 152. no. p. 113-121.
- [41] MAKAROVA, I. P., SIMONOV, V. I., BLOMBERG, M. K. & MERISALO, M. J. X-ray diffraction study of  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  single crystals at 20 K. En: Acta Crystallographica Section B. 1996. vol. 52. no. p. 93-99.
- [42] MÜLLER-BUSCHBAUM, H. & WOLLSCHLÄGER, M. Über Ternäre Oxocuprate. VII. Zur Kristallstruktur von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ . En: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1975. vol. 414. no. p. 76-80.

- [43] KURZMAN, J. A., MOFFITT, S. L. & SESHADRI, A. R. Neutron diffraction study of  $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$ : Understanding  $\text{Au}^{3+}$  in an oxide environment. En: Solid state chemistry. 2011. vol. 184. no. p. 1439-1444.
- [44] G, L., J, Y., Y, F., S, T. & C, Z. Investigations on the Anisotropic g Factors of the  $\text{Ni}^{3+}$  Site in  $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ . En: Journal of Solid State Chemistry. 1998. vol. 147. no. p. 457.
- [45] ZORRILLA, J. M. G. (2004). clasificacion periodica de los elementos [En línea].
- [46] ATTFIELD, J. P. & FÈREY, G. Preparation and cristal structures of  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$  solid solutions and evidence for a new oxide with a defect  $\text{k}_2\text{NiF}_4$  struture:  $\text{La}_4\text{Li}_2\text{O}_7$ . En: Journal of Solid State Chemistry. January 24, 1989, 1989. vol. 80. no. p. 112-119.
- [47] DEMAZEAU, G., PARENT, C., POUCHARD, M. & HAGENMULLER, P. Sur deux nouvelles phases oxygenees du cuivre trivalent:  $\text{LaCuO}_3$  et  $\text{La}_2\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_4$ . En: Materials research bulletin. 1972. vol. 7. no. p. 913-920.
- [48] YOUNG, R. A. The Rietveld Method. International Union of Crystallography. En: Oxford Science Publications. 1996. vol. USA. no. p. 1-38.
- [49] PETRICK, S. & CASTILLO, R. B. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. En: Laboratorio de Datación, Facultad de ciencias, Universidad Nacional de Ingenieria. 2004. vol. no. p.

## BIBLIOGRAFIA

- Aguadero, A. (2006).  Materiales con estructura tipo K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> como cátodos para Pilas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia. Doctor, Univesidad Autónoma de Madrid.
- Attfield, J. P. and G. Fèrey (1989). "Preparation and cristal structures of La<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>O<sub>4</sub> solid solutions and evidence for a new oxide with a defect k<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> struture: La<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>O<sub>7</sub>." Journal of Solid State Chemistry **80**: 112-119.
- Beznosikov, B. and K. Aleksandrov (2000). "Perovskite-like crystals of the Ruddlesden-Popper series." Crystallography Reports **45**(5): 792-798.
- Bhoga, S. S. and A. P. Khandale (2013). "Cathode materials for intemediate temperature solid oxide fuel cells." Indian Journal of Pure & Applied Physics **51**: 305-309.
- Bringley, J. F., S. S. Trail, et al. (1990). "An ionic model of the crystal chemistry in the superconducting copper oxides of stoichiometry (RE)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>." Journal of Solid State Chemistry **86**(2): 310-322.
- Contreras, J. C. (2014). "Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel." Universitario de Los lagos.
- Delgado, J. R. (2014). "Procedimiento síntesis autocombustión." Archivos personales: 1-4.
- Demazeau, G., C. Parent, et al. (1972). "Sur deux nouvelles phases oxygenees du cuivre trivalent: LaCuO<sub>3</sub> et La<sub>2</sub>Li<sub>0,50</sub>Cu<sub>0,50</sub>O<sub>4</sub>." Materials research bulletin **7**(9): 913-920.
- Ding, X., X. Kong, et al. (2010). "Characterization and optimization of Ln<sub>1.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CuO<sub>4</sub> (Ln = La, Nd)-based cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells." Journal of Alloys and Compounds **Volume 502**(2): 472-476.
- Fedriani, L., M. Mosquera, et al. (2014). "Una idea del método sol-gel." Grupo Geles de la Universidad de Cádiz.
- Freddy, D. M. (2012).  síntesis y caracterizacion del material de estructura ruddlesden-popper (n=1) como material de anodo de celdas de combustible SOFC, Universidad Industrial de Santander.

- G, L., Y. J., et al. (1998). "Investigations on the Anisotropic g Factors of the Ni<sup>3+</sup> Site in La<sub>2</sub>Ni<sub>0.5</sub>Li<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>." Journal of Solid State Chemistry **147**: 457.
- Gellings, P. J. and H. J. Bouwmeester (2010). Handbook of Solid State Electrochemistry, Taylor & Francis.
- Grande, B. and M. Buschbaum (1977). "Zur Kenntnis von Sr<sub>2</sub> Cu O<sub>2</sub> Br<sub>2</sub> mit einem Beitrag ueber La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> Zeitschrift fuer " Anorganische und Allgemeine Chemie: 152-156.
- Hernández, A. M., L. Mogni, et al. (2010). "La<sub>2</sub> NiO<sub>4</sub> + δ as cathode for SOFC: Reactivity study with YSZ and CGO electrolytes." International Journal of Hydrogen Energy **35**(11): 6031-6036.
- Horita, T., K. Yamaji, et al. (2001). "Oxygen reduction mechanism at porous La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-d</sub> cathodes/La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>2.8</sub> electrolyte interface for solid oxide fuel cells." Electrochimica Acta **46**(12): 1837-1845.
- IRENA (2014). "REthinking Energy: Towards a new power system." International Renewable Energy Agency.
- Jairo, G. C. and V. R. Jesús (2009). "Perovskite type oxide synthesis, by polymerisation with citric acid and combustion with glycine." Energetica **41**: 5-12.
- Kaluzhskikh, M. S., S. M. Kazakov, et al. (2011). "High-temperature crystal structure and transport properties of the layered cuprates Ln<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, Ln=Pr, Nd and Sm." Journal of Solid State Chemistry **184**(3): 698-704.
- Kurzman, J. A., S. L. Moffitt, et al. (2011). "Neutron diffraction study of La<sub>4</sub>LiAuO<sub>8</sub>: Understanding Au<sup>3+</sup> in an oxide environment." Solid state chemistry **184**: 1439-1444.
- Laosiripojana, N., W. Wiyaratn, et al. (2009). "Reviews on Solid Oxide Fuel Cell Technology." Engineering Journal **13**(1): 65-84.
- Liu, G., T. T. Chen, et al. (2013). "Effect of excess oxygen on crystal structures and dielectric responses of Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> ceramics." Journal of Alloys and Compounds **579**: 502-506.
- Liu, Q. L., K. A. Khor, et al. (2006). "High-performance low-temperature solid oxide fuel cell with novel BSCF cathode." Journal of Power Sources **161**(1): 123-128.

- Mahato, N., A. Banerjee, et al. (2015). "Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review." Progress in Materials Science.
- Makarova, I. P., V. I. Simonov, et al. (1996). "X-ray diffraction study of Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> single crystals at 20 K." Acta Crystallographica Section B **52**(1): 93-99.
- Mauvy, F., C. Lalanne, et al. (2006). "Electrode properties of Ln<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (Ln= La, Nd, Pr) AC impedance and DC polarization studies." Journal of The Electrochemical Society **153**(8): A1547-A1553.
- Mazo, G., M. Kaluzhskikh, et al. (2009). "The synthesis and transport properties of the cuprates La<sub>2-x</sub>Sr<sub>1+x</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>6+δ</sub>." Russian Journal of Electrochemistry **45**(4): 450-455.
- Mesguich, D., J. M. Bassat, et al. (2012). "Influence of crystallinity and particle size on the electrochemical properties of spray pyrolyzed Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+d</sub> powders." Electrochimica Acta **87**: 330-335.
- Minh, N. Q. and T. Takahashi (1995). Science and technology of ceramic fuel cells, Elsevier.
- Montenegro-Hernandez, A., J. Vega-Castillo, et al. (2011). "Thermal stability of Ln<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (Ln: La, Pr, Nd) and their chemical compatibility with YSZ and CGO solid electrolytes." International Journal of Hydrogen Energy **36**(24): 15704-15714.
- Müller-Buschbaum, H. and M. Wollschläger (1975). "Über Ternäre Oxocuprate. VII. Zur Kristallstruktur von Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>." Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **414**(1): 76-80.
- Ormerod, R. M. (2003). "Solid oxide fuel cells." Chemical Society Reviews **32**(1): 17-28.
- Pechini, M. and N. Adams (1967). Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. United States Patent Office. S. E. Company. Massachusetts. **304,434**.
- Peña, J., D. Pérez, et al. (2006). "Pila de combustible de óxido sólido." Real sociedad Española de química: 5.
- Petrick, S. and R. B. Castillo (2004). "Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas." Laboratorio de Datación, Facultad de ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería.

- Rodríguez, R. M. (2010). Synthesis structural characterization and spectroscopic study of nanocrystalline and microcrystalline materials, Universidad De Cantabria.
- Santos, L. A. P. (2003). "Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición." Universidad de Antioquia **32**: 51-61.
- Sharma, I. B. and D. Singh (1998). "Solid state chemistry of Ruddlesden-Popper type complex oxides." Bulletin of Materials Science **21**(5): 363-374.
- Singhal, S. and K. Kendall (2003). High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications, Elsevier.
- Stambouli, A. B. and E. Traversa (2002). "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy." Renewable and Sustainable Energy Reviews **6**(5): 433-455.
- Sunarso, J., S. Baumann, et al. (2008). "Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation." Journal of Membrane Science **320**(1): 13-41.
- Takamura, H. (2014). MIEC Materials. Encyclopedia of Applied Electrochemistry, Springer: 1297-1300.
- Tuilier, M. H., B. Chevalier, et al. (1992). "EXAFS study at the LaL III X-ray adsorption edge of superconducting materials obtained by fluorination of  $\text{La}_2\text{xSr}_\text{x}\text{CuO}_4$  oxides ( $0 < \text{x} < 0.15$ )." Physica C **152**: 113-121.
- Wang, S., Y. Jiang, et al. (1998). "Electrochemical performance of mixed ionic–electronic conducting oxides as anodes for solid oxide fuel cell." Solid state ionics **120**: 75-84.
- Wincewicz, K. and J. Cooper (2005). "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives." Journal of Power Sources **140**(2): 280-296.
- Young, R. A. (1996). "The Rietveld Method. International Union of Crystallography." Oxford Science Publications USA: 1-38.
- Yu, H.-C. and K.-Z. Fung (2003). "La  $1-x$  Sr  $x$  CuO  $2.5-\delta$  as new cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells." Materials research bulletin **38**(2): 231-239.
- Zheng, K., A. Gorzkowska-Sobaś, et al. (2012). "Evaluation of Ln  $2$  CuO  $4$  (Ln: La, Pr, Nd) oxides as cathode materials for IT-SOFCs." Materials research bulletin **47**(12): 4089-4095.

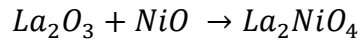
Zorrilla, J. M. G. (2004). "clasificación periódica de los elementos." Química Inorgánica.

## ANEXO A

### CÁLCULOS DE MASAS DE PRECURSORES

Se elige la cantidad de material a sintetizar y se calcula la cantidad estequiometria de cada uno de los precursores. Ejemplificación de  $La_2NiO_4$

- 1) Cantidad a sinterizar 2 gramos de  $La_2NiO_4$



$$400.499 \text{ g/mol } La_2NiO_4 = \begin{cases} La = 138.905 \times 2 \\ Ni = 58.693 \\ O = 15.999 \times 4 \end{cases}$$

Cantidad de  $La_2O_3$

$$pm \text{ } La_2O_3 = 325.807 \frac{g}{mol}$$

$$2g \text{ } La_2NiO_4 \times \frac{1 \text{ mol } La_2NiO_4}{400.499 \text{ g}} \times \frac{325.807g \text{ } La_2O_3}{1 \text{ mol } La_2O_3} = 1.6270g \text{ } La_2O_3$$

Cantidad de NiO

$$pm \text{ } NiO = 74.692 \frac{g}{mol}$$

$$2g \text{ } La_2NiO_4 \times \frac{1 \text{ mol } La_2NiO_4}{400.499 \text{ g}} \times \frac{74.692 \text{ g } NiO}{1 \text{ mol } NiO} = 0.3729g \text{ } NiO$$

- 2) Por medio análisis termogravimétrico (ATG) se determina la temperatura de descomposición de cada compuesto para realizar calcinación, posteriormente se lleva el precursor a temperatura menor a la de su descomposición y se deja reducir pesan en caliente (200°C-300°C), para garantizar la eliminación de carbonatos y humedad absorbida

$$\% \text{ perdida en masa de } NiO$$

- 3) cálculo cantidad de masa ácido cítrico:

$$Pm \text{ } Acido \text{ } citrico \text{ } (anhidro) = 192,11g$$

Se calcula la cantidad de moles cationes

$$\frac{\text{masa } La_2O_3}{Pm \text{ } La_2O_3} = 4,9937 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\frac{La^{3+}}{La^{3+} + 2O^{2-}_3} = \frac{1}{2} \quad 2,4968 \times 10^{-3} \text{ moles } La^{3+}$$

$$\frac{\text{masa } NiCO_3}{Pm \text{ } NiCO_3} = 6,076610^{-3} \text{ mol}$$

$$\frac{Ni^{2+}}{Ni^{2+} + C^{4+} + O^{2-}_3} = 1 \quad 6,0766 \times 10^{-3} \text{ moles } Ni^{3+}$$

Suma total =  $8,5735 \times 10^{-3}$  moles cationes

mol cationes x 3 = mol Acido citrico

$$0,0257 \text{ mol acido cítrico} \times \frac{192,11g}{1 \text{ mol A.C}} = 4,9411g \text{ A.C}$$

4) Cálculo etilenglicol: método de Pechini

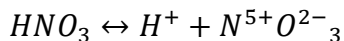
Acido citrico : Etilenglicol      1 mol: 1.5 moles

$$0,0257 \text{ mol A.C} \times \frac{1,5 \text{ mol Etilenglicol}}{1 \text{ mol A.C}} \times \frac{62,07g \text{ Et}}{1 \text{ mol Et}} \times \frac{1 \text{ ml Et}}{1,11g \text{ Et}}$$

$$= 2,15 \text{ ml etilenglicol}$$

5) Cálculo ácido nítrico

Formación de nitratos en solución



$La^{3+} + (NO^-_3) \times 3$       moles  $La^{3+}$  = moles nitrato x 3

$$2,4968 \times 10^{-3} \times 3 = 7,4904 \times 10^{-3} \text{ moles nitrato}$$

$Ni^{2+} + (NO^-_3) \times 2$       moles  $Ni^{2+}$  = moles nitrato x 2

$$6,0766 \times 10^{-3} \times 2 = 0,01215 \text{ moles nitrato}$$

suma total = 0,01964 moles nitrato

$$0,01964 \text{ moles nitrato} \times \frac{63,01 \text{ g nitrato}}{1 \text{ mol nitrato}} \times \frac{100g \text{ sln nitrico}}{65 \text{ g puro}}$$

$$= 1,347 \text{ ml Acido nitrico}$$

## ANEXO B

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL PROGRAMA FULLPROF<sup>1</sup>

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, *Time of Flight*).

#### EL METODO RIETVELD

El método de Rietveld [48] es un procedimiento de minimización complejo que permite modificar ligeramente un modelo preconcebido basado en un conocimiento previo de la estructura, 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. En esta tesis, los refinamientos fueron realizados usando el programa Fullprof y su interfaz gráfica WinPLOT. Los valores de desviaciones estándar fueron calculados tomando en cuenta la corrección de la ecuación de Berar y Lelann.

---

<sup>1</sup> SANDOVAL, Mónica V., Notas personales (UIS, 2012)

Los algoritmos implementados en el 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 [49]:

- 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).

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:

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

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.

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{f=1}^N S_f \sum_{k=k_1}^{k_2} j_{fk} \cdot Lp_{fk} \cdot O_{fk} \cdot M \cdot |F_{fk}|^2 \cdot \Omega_{ifk} \quad (3)$$

Donde:

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

$S_f$  = 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

$\Omega_{ifk}$  = 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  $2\theta$ . Por ejemplo el caso de la ecuación de Cagliotti, Pauletti y Ricci que describe la variación de  $H$  con  $\theta$  para perfiles Gaussianos (3):

$$(FWHM)_G = H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (4)$$

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 COD (*Crystallography Open database*, ver <http://www.crystallography.net/>).

### **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  $\chi^2$ , cuyas expresiones se muestran a continuación:

$$R_p = \sum |y_i - y_{ci}| / \sum |y_i| \quad (5)$$

$$R_{wp} = [\sum w_i (y_i - y_{ci})^2 / \sum w_i y_i^2]^{1/2} \quad (6)$$

$$R_{exp} = [(N - P) / \sum w_i y_i^2]^{1/2} \quad (7)$$

$$\chi^2 = GOF = [S_y / (N - P)]^{1/2} \quad (8)$$

$R_p$  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.

$\chi^2$  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  $R_e$ . 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).

$$R_B = \sum |I_o - I_c| / \sum |I_o| \quad (9)$$

$$R_F = \sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}| / \sum |I_o^{1/2}| \quad (10)$$

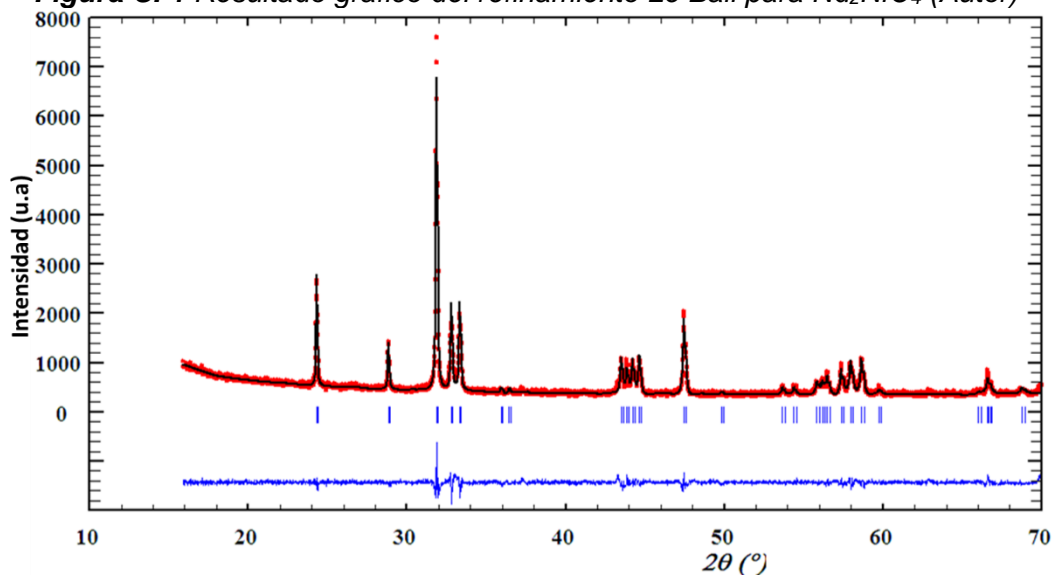
Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura, es decir, da un indicio de si el modelo escogido ha sido el correcto. Cuando el ajuste de los máximos es malo; pero 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.  $2\theta$  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.  $2\theta$ . 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.

**ANEXO C**  
**RESULTADOS GRÁFICOS DE REFINAMIENTOS ESTRUCTURALES USANDO**  
**EL MÉTODO RIETVELD/LE BAIL**

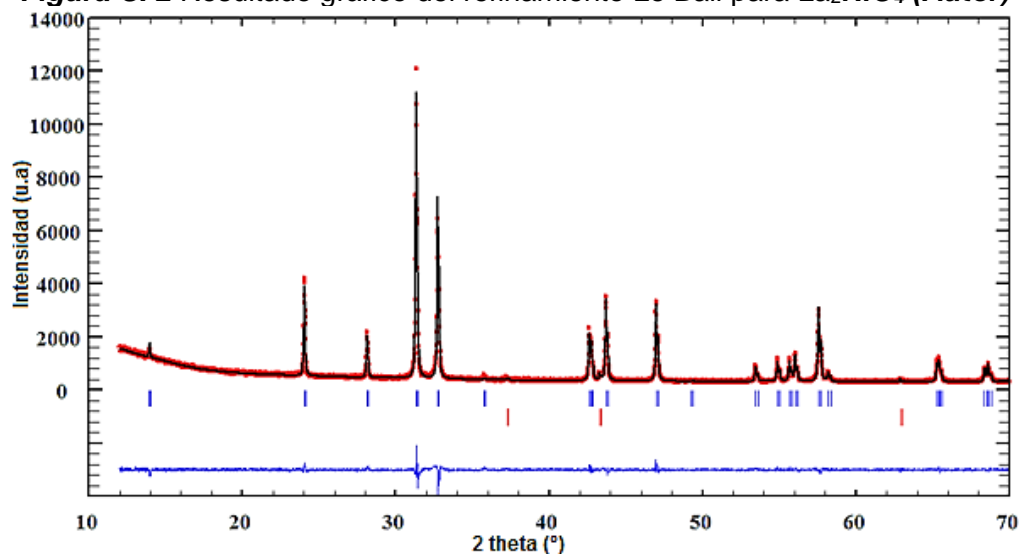
- $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$

**Figura C. 1** Resultado gráfico del refinamiento Le Bail para  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  (Autor)



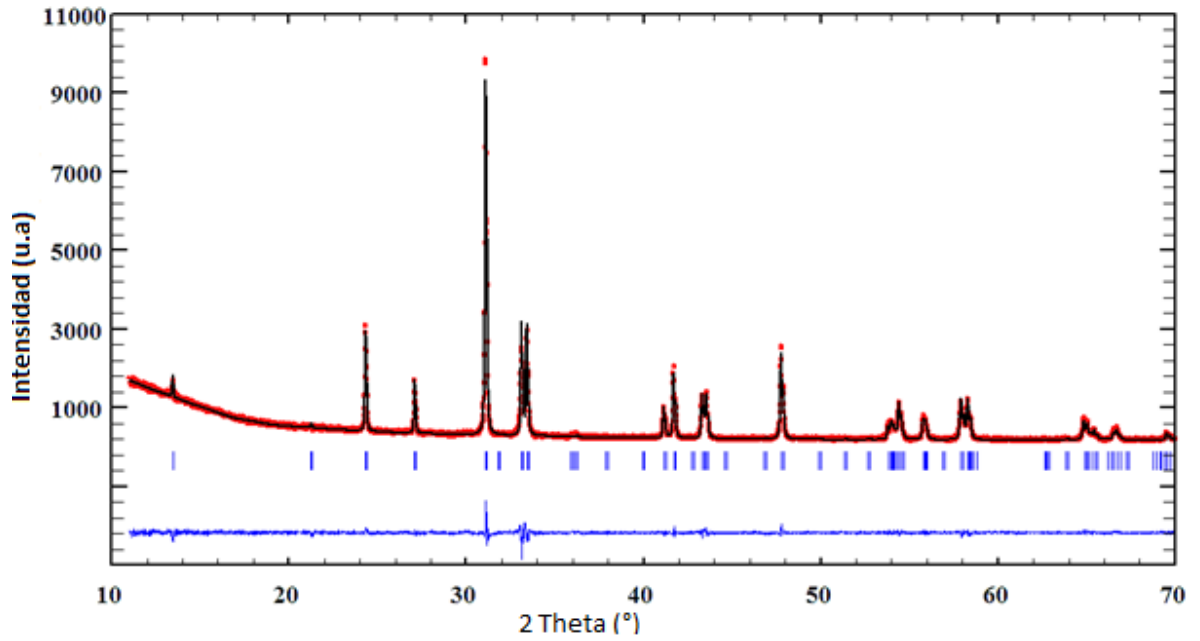
- $\text{La}_2\text{NiO}_4$

**Figura C. 2** Resultado gráfico del refinamiento Le Bail para  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (Autor)

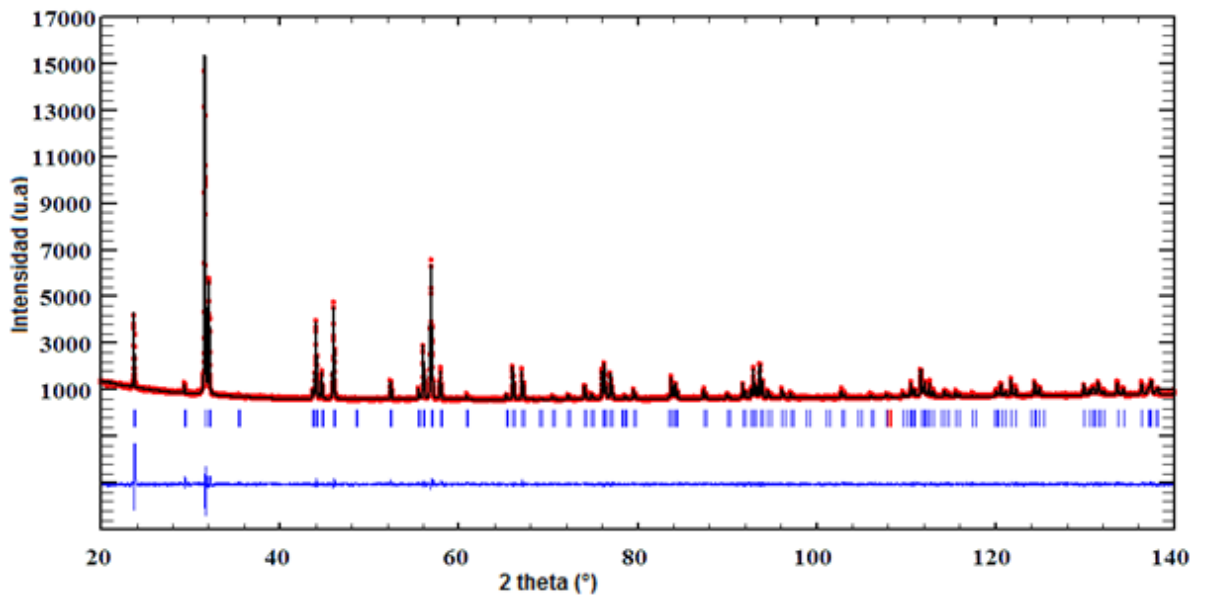


- $\text{La}_2\text{CuO}_4$

**Figura C. 3** Resultado gráfico del refinamiento Le Bail para  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (autor)

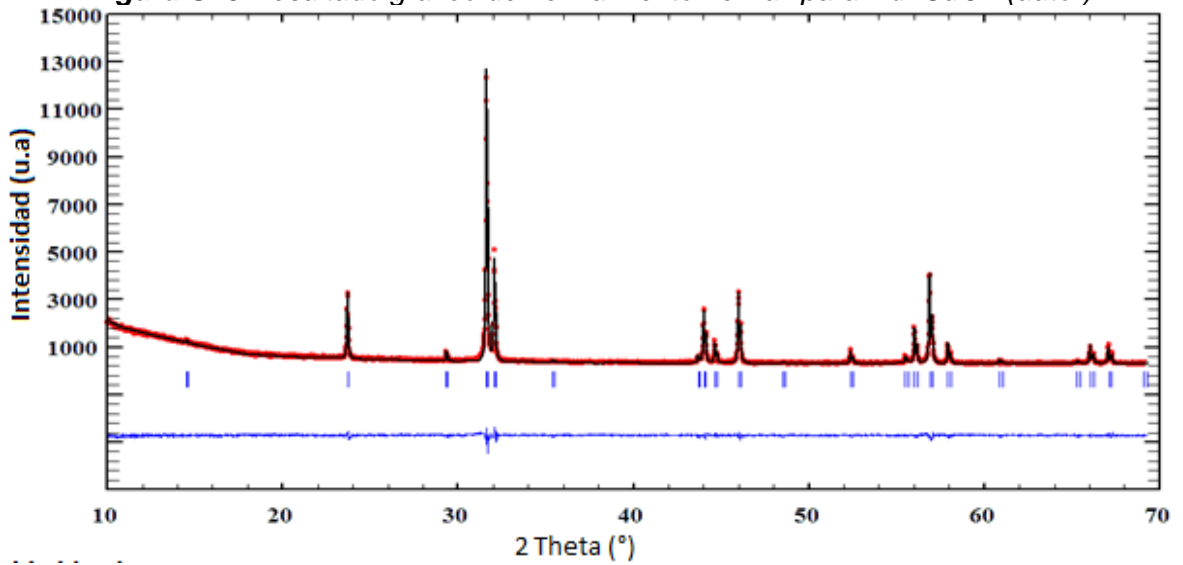


**Figura C. 4** Resultado gráfico del ajuste Le Bail después de prueba de estabilidad para  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Autor)

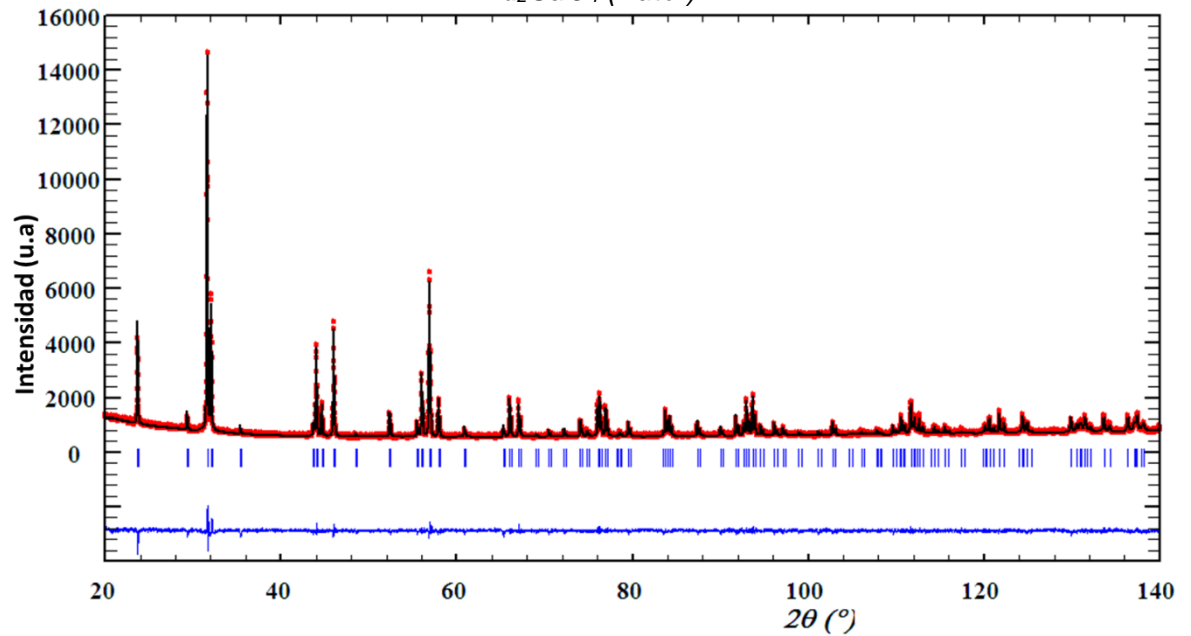


- $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$

**Figura C. 5** Resultado gráfico del refinamiento Le Bail para  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  (autor)

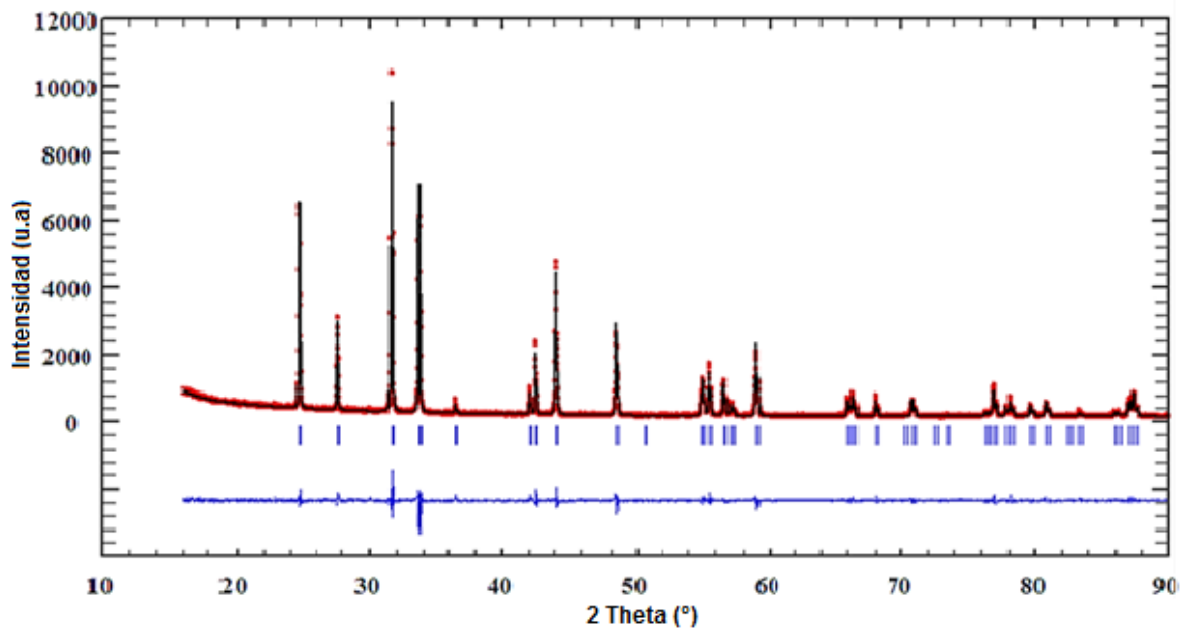


**Figura C. 6** Resultado gráfico del ajuste Le Bail después de prueba de estabilidad para  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  (Autor)

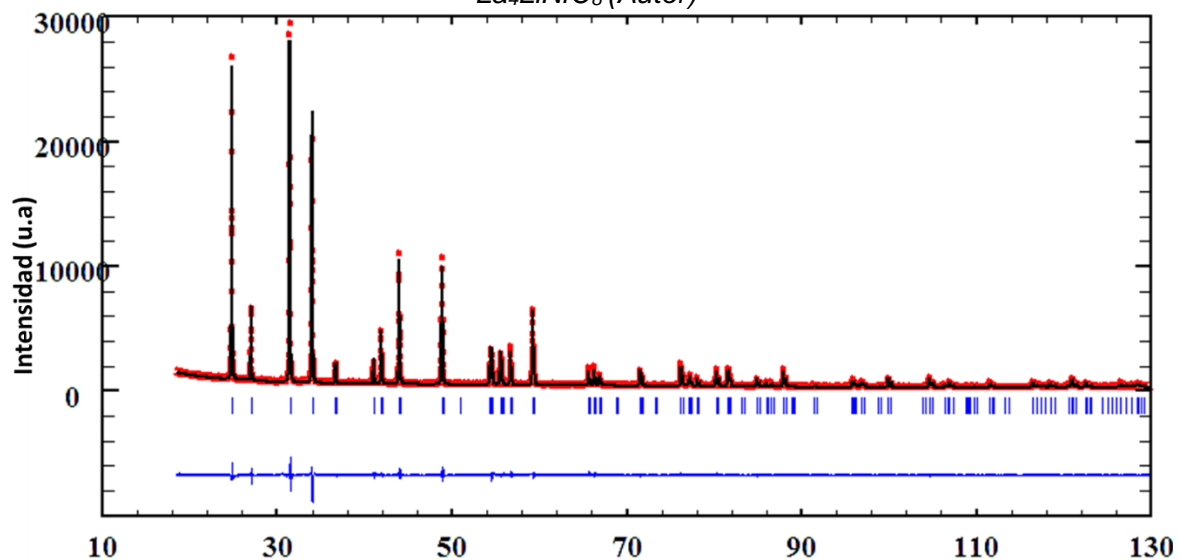


- $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$

**Figura C. 7** Resultado gráfico del refinamiento Le Bail para  $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$  (autor)

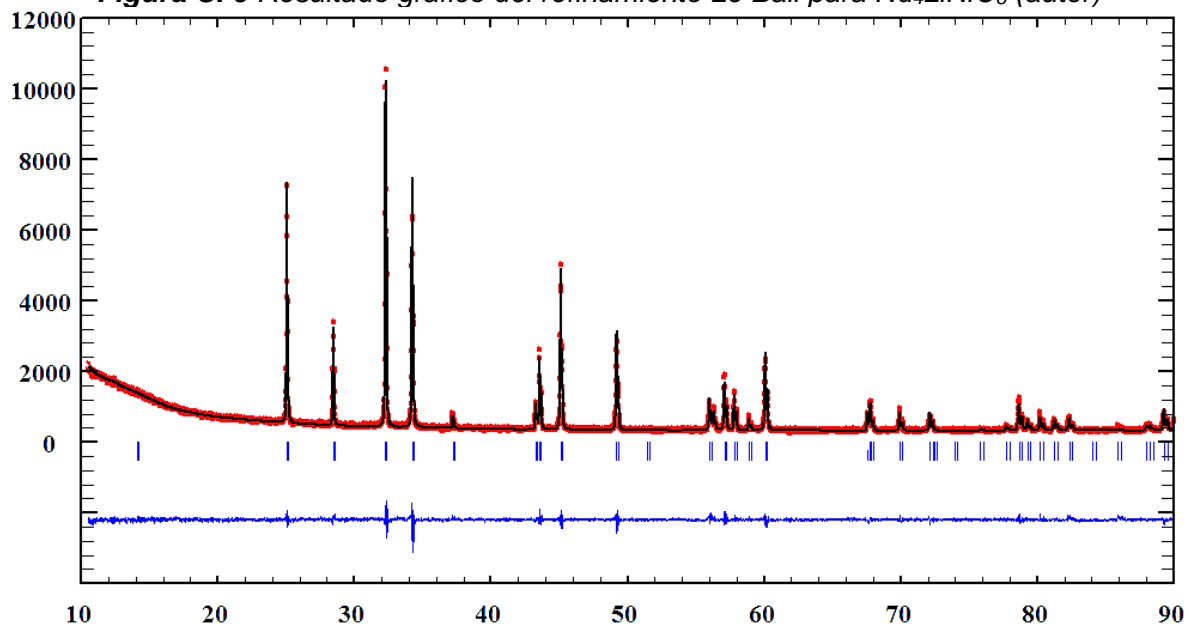


**Figura C. 8** Resultado gráfico del ajuste Le Bail después de prueba de estabilidad para  $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$  (Autor)

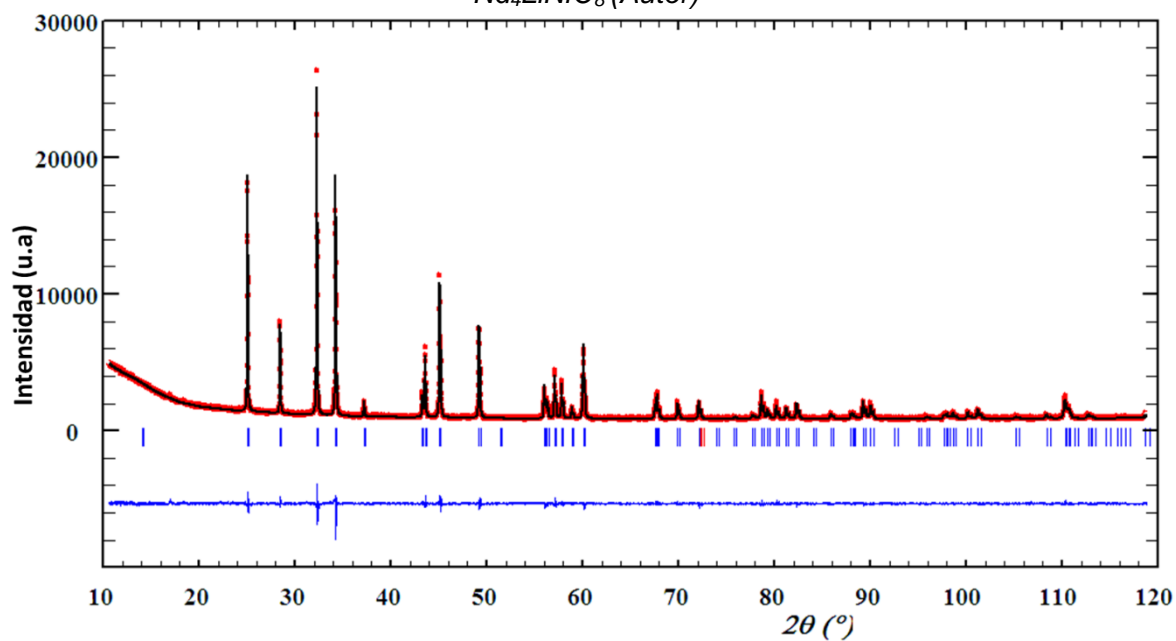


- $\text{Nd}_4\text{LiNiO}_8$

**Figura C. 9** Resultado gráfico del refinamiento Le Bail para  $\text{Nd}_4\text{LiNiO}_8$  (autor)

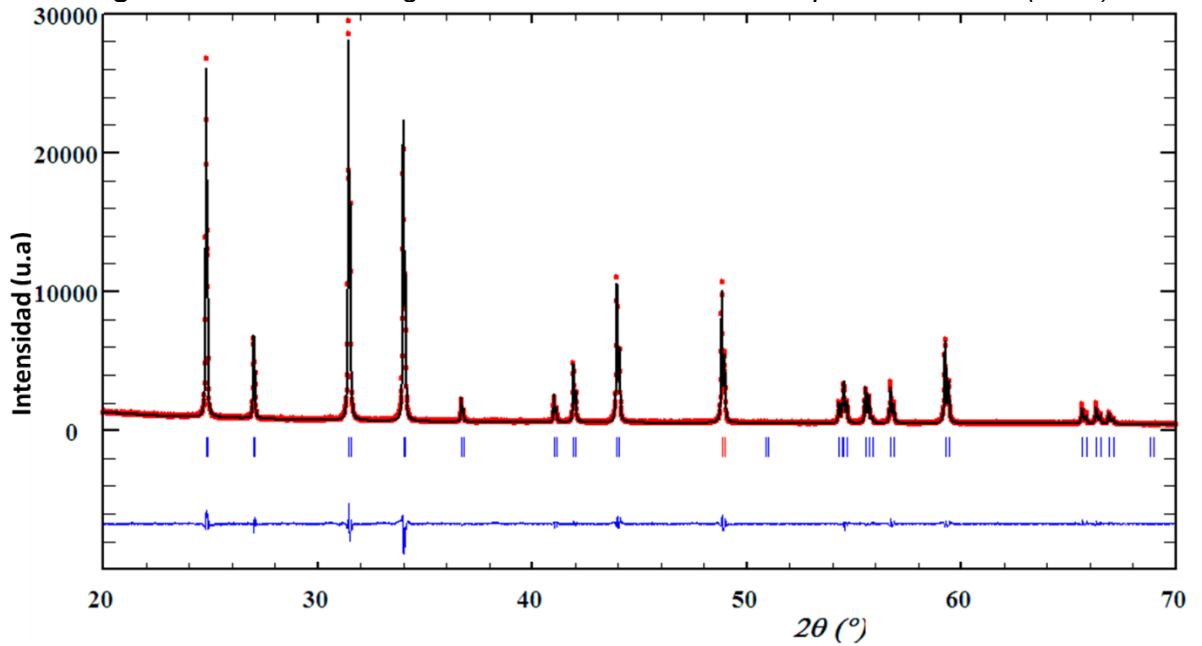


**Figura C. 10** Resultado gráfico del ajuste Le Bail después de prueba de estabilidad para  $\text{Nd}_4\text{LiNiO}_8$  (Autor)



- $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$

**Figura C. 11** Resultado gráfico del refinamiento Le Bail para  $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$  (autor)



**Figura C. 12** Resultado gráfico del ajuste Le Bail después de prueba de estabilidad para  $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$  (Autor)

