

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE LOS NUEVOS MATERIALES
 $A_{2-x}RE_xMnO_4$ (A: Sr, Ca; RE: La, Nd) CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO
ELECTRODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)**

SILVIA ALEJANDRA DURAN AMAYA

ANDREA LUCIA PRADA DELGADO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE LOS NUEVOS MATERIALES
 $A_{2-x}RE_xMnO_4$ (A: Sr, Ca; RE: La, Nd) CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO
ELECTRODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)**

SILVIA ALEJANDRA DURAN AMAYA

ANDREA LUCIA PRADA DELGADO

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director:

Dr. GILLES GAUTHIER

Codirectora:

M.Sc. MÓNICA VIVIANA SANDOVAL

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

DEDICATORIA

A mi madre por ser siempre mi motor....por quien me esfuerzo cada día, quien siempre me da una frase de aliento, me apoya con cada decisión que tomo, quien siempre está dispuesta a sacrificarse y brindarme todo.

A mi hermano, mi apoyo a pesar de la distancia, mi ejemplo profesional a seguir y motivo de orgullo por los sacrificios.

A mi padre, a pesar de que ya no se encuentra con nosotros, es una de las personas por las cuales realizo mis logros.

A mis amigos, por compartir momentos buenos y malos, por aportarme nuevas experiencias y valores.

Silvia Alejandra Duran Amaya

DEDICATORIA

A Dios, quien es mi padre y la fortaleza de mi vida, por darme la sabiduría y provisión para culminar mis estudios con éxito.

A mis padres y hermano por todo su amor, esfuerzo y apoyo incondicional en cada momento de mi vida, a quienes amo y admiro profundamente.

A mis abuelos y demás familiares, que siempre me han apoyado y contribuyeron a la culminación de esta carrera.

A Alexander Ríos, por su amor, paciencia, compañía y constante motivación durante la realización de este proyecto.

A mis amigos y compañeros, por todos los momentos compartidos y experiencias que aportaron a mi vida durante estos años de carrera.

Andrea Lucia Prada Delgado

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos de manera muy especial al doctor Gilles Gauthier por su paciencia, orientación y conocimiento aportado, además por su apoyo constante para lograr esta meta y hacer posible el desarrollo de esta investigación.

A la M.Sc. Mónica Sandoval por su continua colaboración y dirección en todo momento, y por brindarnos el apoyo necesario para crecer tanto profesional como personalmente.

Al Laboratorio de Rayos-X del Parque Tecnológico Guatiguará adscrito a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión, por su colaboración en los estudios realizados.

A la Universidad Industrial de Santander, especialmente a la Escuela de Ingeniería Química y a su grupo de docentes responsables de nuestra formación integral como ingenieras químicas.

A los integrantes del grupo de investigación Interfase por abrirnos las puertas y por sus aportes en el desarrollo de este proyecto.

A todas las personas que de una u otra forma contribuyeron en la realización de este trabajo de investigación. Finalmente, a nuestro grupo de animalitos, por todas las experiencias y aventuras compartidas.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	16
1. MARCO TEÓRICO.....	16
2. METODOLOGÍA.....	23
2.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES A ESTUDIAR.....	23
2.2. CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.....	25
2.3. REACTIVIDAD CON LOS ELECTROLITOS YSZ Y GDC.....	26
2.4. ESTABILIDAD EN MEDIO REDUCTOR.....	26
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	27
3.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES.....	27
3.2. ESTUDIO DE REACTIVIDAD CON LOS ELECTROLITOS YSZ Y GDC.....	30
3.2.1. Compatibilidad con el electrólito YSZ en atmosfera oxidante.....	31
3.2.2. Compatibilidad con el electrólito GDC en atmosfera oxidante.....	33
3.3. ESTABILIDAD EN MEDIO REDUCTOR.....	40
4. CONCLUSIONES.....	44
5. RECOMENDACIONES.....	45
6. CITAS BIBLIOGRAFICAS.....	46
BIBLIOGRAFÍA.....	51
ANEXOS.....	56

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Principio básico de funcionamiento de una CC de óxido sólido (SOFC).	17
Figura 2. Metodología propuesta	23
Figura 3. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld para $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$	28
Figura 4. Patrones de DRX de la prueba de reactividad de la mezcla $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ con YSZ en aire (a) antes y (b) después de la calcinación a $1100^\circ\text{C}/10\text{h}$ en aire.....	31
Figura 5. Patrones de DRX de la prueba de reactividad de $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ con YSZ en aire a) antes y b) después de la calcinación a $1100^\circ\text{C}/10\text{h}$	32
Figura 6. Patrones de DRX de la prueba de reactividad de $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ con YSZ en aire a) antes y b) después de la calcinación a $1100^\circ\text{C}/10\text{h}$	32
Figura 7. Patrones de DRX de la prueba de reactividad de la mezcla $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ con GDC en aire (a) antes y (b) después de la calcinación a $1100^\circ\text{C}/10\text{h}$	34
Figura 8. Patrones de DRX de la prueba de reactividad de la mezcla $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ con GDC en aire a) antes y b) después de la calcinación a $1100^\circ\text{C}/10\text{h}$	36
Figura 9. Patrones de DRX de la prueba de reactividad de la mezcla $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ con GDC en aire a) antes y b) después de la calcinación a $1100^\circ\text{C}/10\text{h}$	36
Figura 10. Patrones de DRX de $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ a) antes y b) después de la prueba de estabilidad en atmosfera reductora.....	40
Figura 11. Patrones de DRX de $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ a) antes y b) después de la prueba de estabilidad en atmosfera reductora.....	42
Figura 12. Patrones de DRX de $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ a) antes y b) después de la prueba de estabilidad en atmosfera reductora.....	42

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Comparación de parámetros de red experimentales y teóricos.	27
Tabla 2. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld de la fase $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ y $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ sintetizadas.	29
Tabla 3. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld antes y después de la prueba de reactividad de $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ con GDC	34
Tabla 4. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld antes y después de la prueba de reactividad de $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ con GDC.	37
Tabla 5. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld antes y después de la prueba de reactividad de $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ con GDC.	37
Tabla 6. Comparación de los parámetros de red obtenidos por refinamiento Rietveld para $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ antes y después de la prueba de reducción.....	41

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Representación gráfica de la estructura RP N=1 (A,RE) ₂ MnO ₄	56
ANEXO B. Ejemplo de cálculos estequiométricos para los precursores en la obtención de las fases A _{2-x} RE _x MnO ₄ (A: Sr, Ca; RE: La, Nd) por el método de síntesis sol-gel	57
ANEXO C. Generalidades del programa Fullprof.....	60
ANEXO D. Resultados gráficos de refinamientos estructurales por metodo Rietveld	67

LISTA DE ABREVIATURAS

CC	Celda de combustible
SOFC	Celda de combustible de Óxido Sólido
DRX	Difracción de Rayos X
YSZ	Zirconia estabilizada con Itrio
GDC	Ceria dopada con Gadolinio
GEI	Gases del efecto invernadero
MIEC	Mixed Ionic Electronic Conductor
CET	Coeficiente de expansión térmica

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS Y ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE LOS NUEVOS MATERIALES $A_{2-x}RE_xMnO_4$ (A: Sr, Ca; RE: La, Nd) CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO ELECTRODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC).*

AUTORES: DURAN AMAYA SILVIA ALEJANDRA Y PRADA DELGADO ANDREA LUCIA**

PALABRAS CLAVES: SOFCs, manganitas, fases tipo K_2NiF_4 .

DESCRIPCIÓN:

La mayor parte de la demanda energética actual se satisface mediante la combustión de fuentes de energía no renovables tales como combustibles fósiles, lo que trae asociado la producción de grandes cantidades de gases generadores efecto invernadero (GEI) por eso se ha despertado un considerable interés en el uso de fuentes de energía alternativas en las últimas décadas, una de esas fuentes de energía renovable son las celdas de combustible.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que transforman de forma directa la energía química en energía eléctrica por la reacción electroquímica entre un combustible y un oxidante. En este estudio, manganitas $A_{2-x}RE_xMnO_4$ (A: Sr, Ca; RE: La, Nd) con $0 < x \leq 1$ con estructura de tipo K_2NiF_4 ; las cuales hacen parte de la familia de fases de Ruddlesden-Popper $n=1$, fueron sintetizadas por el método sol-gel y estudiadas como materiales de electrodo para celdas de combustible de óxido sólido (SOFC).

El estudio de reactividad de las manganitas fue realizado empleando paralelamente los dos electrolitos YSZ y GDC en medio oxidante. Los materiales de las series estudiadas fueron compatibles químicamente con el electrolito GDC en medio oxidante. Adicionalmente, se encontró que el material $Nd_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ permanece estable en atmosfera reductora (3% H_2/N_2 - 850°C/6 h); cumpliendo con los requerimientos preliminares para ser usado como electrodo y convirtiéndolo en un material prometedor para ser usado simultáneamente como ánodo y cátodo en celdas simétricas.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Dr. Gilles H. Gauthier. Codirectora: M. Sc. Mónica Viviana Sandoval.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND STUDY OF REACTIVITY OF NEW MATERIALS $A_{2-x}RE_xMnO_4$ (A: Sr, Ca; RE: La, Nd) AS ELECTRODE WITH POTENTIAL APPLICATION AS FUEL CELLS OF SOLID OXIDE (SOFC).*

AUTHORS: DURAN AMAYA SILVIA ALEJANDRA Y PRADA DELGADO ANDREA LUCIA**

KEY WORDS: SOFCs, manganites, K_2NiF_4 -type phases.

DESCRIPTION:

Most of the current energy demand is satisfied by burning non-renewable energy sources such as fossil fuels, which brings associated production of large amounts of greenhouse gases (GHG), that has attracted considerable interest in the use of alternative energy sources in recent decades, one of the renewable energy sources are fuel cells.

Fuel cells are electrochemical devices that convert the chemical energy directly into electric power by the electrochemical reaction between a fuel and an oxidant. In this research, the manganites $A_{2-x}RE_xMnO_4$ (A: Sr, Ca; RE: La, Nd) with $0 < x \leq 1$ with K_2NiF_4 structure type; which are part of the family of Ruddlesden-Popper phases $n=1$, were synthesized by the sol-gel method and studied as electrode material for fuel cells of solid oxide (SOFC).

The study of reactivity of the manganites was performed in parallel using both YSZ and GDC electrolytes in oxidizing atmosphere. The materials studied were chemically compatible with the electrolyte GDC in oxidizing atmosphere. Furthermore, it was found that the material $Nd_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ is stable in a reducing atmosphere (3% H_2/N_2 - 850°C/6 h); meeting the preliminary requirements for use as electrode and making it a promising material to be used simultaneously as anode and cathode in symmetrical cells.

* Thesis

**Physicochemical Engineering Department. Chemical Engineering School.

Advisor: Dr. Gilles H. Gauthier. Co-Advisor: M. Sc. Mónica Viviana Sandoval.

INTRODUCCIÓN

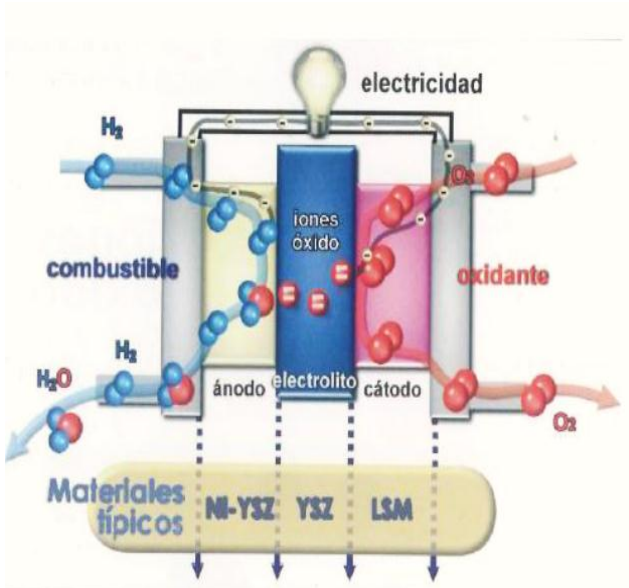
La mayor parte de la demanda energética actual se satisface mediante la combustión de fuentes de energía no renovables tales como combustibles fósiles, lo que trae asociado la producción de grandes cantidades de gases generadores efecto invernadero (GEI), especialmente dióxido de carbono (CO_2) y otras emisiones nocivas a la atmósfera. La disminución gradual de las reservas de combustibles fósiles y los esfuerzos para combatir la polución y emisiones de gases GEI han despertado un considerable interés en el uso de fuentes de energía alternativas en las últimas décadas [1].

Una de la fuente de energía alternativa son las celdas de combustible (CC), dispositivos electroquímicos que consumen hidrógeno y oxígeno para producir electricidad. Diferentes tipos de celdas de combustible se han desarrollado, cada una con características diferentes [2]. Este trabajo se centra en las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFCs, del inglés Solid Oxide Fuel Cells) que es una de las tecnologías más prometedoras ya que ofrece significativamente mayor eficiencia eléctrica, así como co-producción de calor de proceso de alta calidad [1].

1. MARCO TEÓRICO

Una celda de combustible es un dispositivo de conversión de energía que, electroquímicamente convierte la energía química de una reacción de oxidación y reducción directamente, en energía eléctrica [3]. El proceso se desarrolla de manera continua mientras la celda sea alimentada con la suficiente cantidad de combustible y oxidante (fuente externa).

Figura 1. Principio básico de funcionamiento de una CC de óxido sólido (SOFC).



Fuente: Ruiz J.C. y Canales J. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC). [4]

Estas SOFC se basan en la capacidad que presentan ciertos óxidos de permitir el transporte de iones óxido a altas temperaturas (600-1000°C). Además, pueden utilizar directamente tipos de combustible diferentes a hidrógeno, como monóxido de carbono, alcoholes e hidrocarburos; lo que las diferencia de los demás tipos de CC menos flexibles en cuanto a la naturaleza del combustible [4].

Estos sistemas operan mediante una celda electroquímica que consiste principalmente de tres componentes: (i) un ánodo donde ocurre la oxidación del combustible; (ii) un cátodo donde ocurre la reducción de oxidante (el oxígeno del aire por lo general) y, (iii) un electrolito sólido denso por donde se transportan los iones O²⁻ (Figura 1). Cada uno de estos componentes posee diferentes funciones y requiere ciertas características que incluyen: estabilidad química y dimensional en ambientes oxidantes y reductores, actividad catalítica y compatibilidad química con los demás componentes de la celda, entre otros.

Los electrolitos más utilizados son la zirconia estabilizada con 8%mol de óxido de itrio (YSZ) la cual presenta una buena estabilidad mecánica y química, y la ceria (CeO_2) dopada con 10 ó 20%mol de gadolinio (GDC), siendo esta última la más conductora, pero es inestable en ambiente reductor por encima de 700°C [4].

El cátodo debe presentar un alto grado de porosidad y una elevada conductividad electrónica e iónica. Idealmente, el material debe ser conductor mixto de electrones e iones O^{2-} , llamándose MIEC por su denominación en inglés: *Mixed Ionic Electronic Conductor*. Por esta razón, se compone generalmente de materiales de óxidos mixtos de tipo estructural perovskita, la cual puede acomodar cationes de una gran variedad de radios iónicos y estados de oxidación, con posibilidad de crear un alta concentración de vacancias de oxígeno, aumentando así la conducción iónica, generalmente la más débil de los dos tipos. Por otro lado, la simetría octaédrica promueve una estructura de bandas metálicas o semiconductoras a alta temperatura, aumentando así la conducción electrónica. El material de cátodo de estado de arte es una perovskita de tipo LaMnO_3 generalmente dopada con calcio (10-30%mol) y más seguido con estroncio (10-20%mol) en lugar de lantano, dando un material de buena conductividad electrónica denominado LSM. El LSM tiene una relativamente buena estabilidad química con el electrolito de zirconia y se mejora aún más con una subestequiometría en el sitio A de la perovskita. Actualmente, la tendencia siendo a la disminución de temperatura de funcionamiento, LSM se encuentra un poco limitado en términos de operación debido a su falta de conductividad iónica a bajas temperaturas [5][6]. En consecuencia, se han desarrollado una gran variedad de materiales para utilizarse como cátodos, entre ellos; los cátodos de tipo Cobaltoferritas (LSCF) de estructura perovskita como $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) [7] o el reportado recientemente $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) [8] o los niquelatos de tierra rara de estructura laminar de tipo Ruddlesden-Popper dentro de los cuales se encuentran los niquelatos de lantano $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ y la

correspondiente fase sustituida con estroncio $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$, los cuales exhiben un rango amplio de hiperestequiometría de oxígeno ($0 \leq \delta \leq 0,25$) [9][10][11].

Del lado anódico, el cermet de níquel/zirconia estabilizada con itrio (Ni/YSZ) es el material más común empleado. En este composite cerámico-metal, el níquel actúa a la vez como conductor electrónico y también como electrocatalizador de la reacción de oxidación; es además capaz de soportar las condiciones de funcionamiento de una SOFC: condiciones reductoras y una temperatura entre 600 y 1000°C. Por su parte, YSZ (el mismo material de electrolito) se utiliza para soportar las partículas de níquel-metal, inhibir el crecimiento y la aglomeración de las partículas metálicas, adicionar conductividad iónica al material y proporcionar un coeficiente de expansión térmica (CET) cercano al CET del mismo electrolito. La problemática de este tipo de ánodo recae en la sensibilidad al azufre, baja estabilidad redox y cuando se usan combustibles hidrocarbonados en vez de hidrogeno puro debido a que el níquel es un catalizador tanto de la reacción de reformado, como del craqueo de hidrocarburos lo que genera depósitos de compuestos carbonatados en la superficie del cermet, envenenando la celda en poco tiempo [12].

Para solucionar los inconvenientes anteriores, se ha propuesto reemplazar el cermet por materiales monofásicos de tipo MIEC, al igual del lado catódico, contribuyendo a un aumento de la zona de reacción anódica. Por lo general, óxidos mixtos presentan una tolerancia al azufre y una disminución de la formación de coque. Así, la mayoría de las investigaciones en materiales alternativos para utilizarse como ánodo se han hecho sobre perovskitas conductoras mixtas (LaCrO_3 ó SrTiO_3 dopado) [13]. Entre las perovskitas funcionando como material de ánodo, uno de los compuestos de más alto interés se generó de la combinación de un material de tipo cromita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ (LSC) con buenas propiedades de estabilidad y conducción electrónica y uno de tipo manganita de lantano (LaMnO_3) con buen rendimiento como material de cátodo,

conduciendo a la familia $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) [14][15]. De manera excepcional, LSCM demostró ser un material promisorio para ser usado no solamente como ánodo, sino también como cátodo, ya que se demostró que es estable en ciclos rédox con propiedades electroquímicas mejoradas en ambos casos.

De hecho, y de manera general, la búsqueda de nuevos ánodos MIEC pone de manifiesto el concepto novedoso de “celdas simétricas” establecido por primera vez en el año 2006, el cual propone una manera más fácil de fabricar celdas usando simultáneamente el mismo material en el ánodo y en el cátodo [14][16]. Esta configuración conduce a un desarrollo más simplificado de las celdas con menor costo de fabricación reduciendo algunos problemas de incompatibilidad entre los componentes. Sin embargo, el electrodo para celdas simétricas debe cumplir con los requerimientos para los materiales tanto de ánodo como de cátodo. Será necesario un MIEC bifuncional que cumpla con las siguientes características: altas conductividades electrónicas (≥ 1 S/cm) e iónicas junto con una buena estabilidad estructural y química bajo condiciones de funcionamiento a altas temperaturas (500-1000°C) y bajas o altas presiones parciales de oxígeno ($p\text{O}_2$), falta de reactividad con el electrolito y coeficientes de expansión térmica similares al mismo. Los materiales MIEC más ampliamente investigados son los óxidos de metales de transición con perovskitas o estructuras relacionadas [17].

Acoplando dos de las ideas anteriores, es decir el uso de las fases RP de gran interés para el lado catódico y LSCM para el lado anódico ó catódico, aparece el interés de explorar nuevas estructuras estables en medio oxidante y reductor, pretendiendo encontrar nuevos materiales que tengan un comportamiento MIEC en ambas condiciones (catódicas y anódicas). De esta manera, este trabajo propone el estudio de las manganitas $\text{A}_{2-x}\text{RE}_x\text{MnO}_4$ (**A: Sr, Ca; RE: La, Nd**) con $0 < x \leq 1$, las cuales hacen parte de la familia de fases de Ruddlesden-Popper $n=1$ (Figura A1, ver Anexo A). Como se había mencionado, existen compuestos de

este tipo estructural, específicamente níquelatos de lantano $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ eventualmente dopados, que poseen propiedades estructurales y de transporte que los hacen materiales prometedores para el lado catódico de una celda SOFC. Desafortunadamente, los materiales basados en el elemento níquel no son aptos del lado anódico ya que son inestables en medio reductor [11].

Recientemente, Skinner *et al.* [18] estudiaron soluciones sólidas $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4\pm\delta}$ ($0,6 \leq x \leq 2,0$) como posible cátodo en celdas de combustible operadas a temperaturas menores a 700°C , mostrando que todos los materiales se mantenían estables hasta 800°C , los coeficientes de expansión térmica ($15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) para $1,4 \leq x \leq 2,0$ eran comparables con los de los materiales de electrolito comercialmente disponibles y la conductividad eléctrica presentaba un valor máximo de $\sim 6 \text{ S cm}^{-1}$ para la fase con $x = 1,8$ a 900°C en aire. De igual forma, estudios realizados por Liping *et al.* [19] para la misma serie con $x = 0.4, 0.5, 0.6$ indican resultados prometedores para la utilización como material de cátodo en CC de alta temperatura. Especialmente, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{MnO}_4$ mostró una resistencia a la polarización más baja ($0,39 \Omega \text{ cm}^2$ a 800°C en aire). En el caso de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_{4-\delta}$, se demostró también estabilidad en medio reductor hasta 800°C ($p\text{O}_2 = 10^{-10} \text{ Pa}$), mejor que la de sus análogas perovskitas AMnO_3 , especialmente por el exceso de iones oxígeno acomodado en los intersticios de la estructura generando capas estabilizantes tipo (A,RE)O (rock salt) [20] Además, en un trabajo anterior del grupo, se sintetizó y estudió la estabilidad del material $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$, resultando ser un material estable en medio reductor como oxidante hasta 850°C , pudiéndose someter a ciclos sucesivos de oxidación y reducción sin perder su estructura[21].

Otra característica fundamental para el buen comportamiento de los materiales de electrodo es que no haya reactividad química con el electrolito; En particular, durante el proceso de preparación (sinterización) de los electrodos sobre el electrolito. En otro trabajo anterior dentro del grupo de investigación, se sintetizó y

estudió la reactividad del material $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ (LSM) con electrolitos convencionales, *i.e.* YSZ o GDC. Se obtuvo que en atmósfera oxidante, después un tratamiento térmico en atmósfera oxidante a 1200°C durante 10 horas, LSM era compatible con GDC pero reaccionaba fuertemente con YSZ [22]. Eso limita fuertemente su uso en celdas SOFC, considerando que los electrolitos a base de óxido de cerio no se pueden usar encima de 700°C , como se mencionó anteriormente. De ahí surge el interés de preparar y estudiar otros compuestos de la misma familia A_2MnO_4 modificando la naturaleza química de los cationes A (alcalinotérreo o tierra rara) y tratando de conseguir la compatibilidad química con YSZ que no se pudo obtener con $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_{4\pm\delta}$.

La investigación previamente realizada por Hong *et al.* para la estructura $\text{R}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ (R: La, Pr, y Nd) demuestra que es posible preparar $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ en atmósfera oxidante mediante el método de estado sólido a 1300°C por 48h, presentando como para el análogo con La una estructura tetragonal de grupo espacial $I4/mmm$ [23].

Por otro lado, Nagai *et al.* observaron el efecto del intercambio de estroncio por calcio en las estructuras $\text{Ca}_{2-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_{4\pm\delta}$. En este caso, la serie $\text{Ca}_{2-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_{4\pm\delta}$ presenta una estructura ortorrómbica con grupo espacial $Acam$ en el intervalo $0,73 \leq x < 0,85$, una estructura ortorrómbica con grupo espacial $Bmab$ en el intervalo $0,55 \leq x \leq 0,73$ y una estructura tetragonal con grupo espacial $I4_1/acd$ en el intervalo $0,85 \leq x \leq 1$, sinterizadas en aire a 1299°C por 48h [24]. Adicionalmente, Taguchi *et al.* estudiaron la misma serie sinterizada a 1099°C por 24h, la cual presentó una estructura tetragonal con grupo espacial $I4_1/acd$ en el intervalo $0 \leq x \leq 0,2$ y una estructura ortorrómbica con grupo espacial $Fmmm$ en el intervalo $0,3 \leq x \leq 0,4$, demostrando así que la serie es estable en diferentes rangos de x, obteniendo un máximo de conductividad eléctrica cuando $x=0,1$ a 120°C [25]. Además, Yamashita *et al.* sustituyendo el neodimio por lantano y estroncio por calcio en la estructura $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{MnO}_{4\pm\delta}$ sintetizada a 1300°C por 20h ($x= 0, 0.01, 0.02, 0.025, 0.0375, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15, 0.175$) observaron que para las muestras

con $x = 0-0.125$ se obtenían puras, es decir, sin la formación de fases no deseadas. [26].

Basándonos tanto en el estado del arte anterior, como en los resultados obtenidos en el trabajo de grado titulado “ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{4\pm\delta}$ como potencial material de electrodo en SOFC – síntesis, caracterización y desempeño electroquímico”[22], el objetivo de este trabajo es la síntesis y estudio de la reactividad con los materiales de electrolito YSZ y GDC y la estabilidad en medio reductor de las manganitas $\text{A}_{2-x}\text{RE}_x\text{MnO}_4$ (A: Sr, Ca; RE: La, Nd) con $0 < x \leq 1$, las cuales hacen parte de la familia de estructuras de Ruddlesden-Popper $n=1$ tipo K_2NiF_4 , como posible material de electrodo en una SOFC simétrica.

2. METODOLOGÍA

En la figura 2 se describen las actividades realizadas para la síntesis y caracterización de los materiales pertenecientes al sistema $\text{A}_{2-x}\text{RE}_x\text{MnO}_4$.

Figura 2. Metodología propuesta



Fuente: [Autores]

2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES A ESTUDIAR

Los materiales correspondientes al sistema $\text{A}_{2-x}\text{RE}_x\text{MnO}_4$ (A: Sr, Ca; RE: La, Nd) con $0 < x \leq 1$, ya que con base en las composiciones encontradas en la literatura mencionada anteriormente, la fase Sr/Nd guarda la misma estequiometría de la fase La/Sr, mientras que en las fases La/Ca y Nd/Ca las composiciones variaron

con respecto a la fase de partida y por tanto, se realizaron varios ensayos con diferentes valores de x , hasta obtener la fase pura. En la tabla B2 (Ver anexo B) se muestran los ensayos realizados en cada fase. Estos materiales fueron sintetizados por el método sol-gel, empleando los precursores correspondientes a óxidos o carbonatos de los iones metálicos: La_2O_3 ($\geq 99,9\%$ Alfa Aesar), Nd_2O_3 ($\geq 99,9\%$ Alfa Aesar), CaCO_3 ($\geq 99,5\%$ Alfa Aesar), MnCO_3 ($\geq 99,9\%$ Aldrich) y SrCO_3 ($\geq 99,9\%$ Aldrich). Las cantidades requeridas de cada uno de los materiales de partida fueron pesadas, teniendo en cuenta los cálculos estequiométricos para la preparación de la fase deseada (Anexo B). Cabe recordar que la estequiometría de las fases de estudio y los gramos a producir no eran los mismos para todos los casos, por tanto, las cantidades de los precursores, ácidos y etilenglicol utilizados variaron de acuerdo con las relaciones descritas en este procedimiento. Los precursores fueron calcinados previamente a 1000°C (La_2O_3 , Nd_2O_3), a 500°C (SrCO_3) y a 200°C (CaCO_3), para eliminar la humedad o CO_2 adsorbido; para el manganeso, se utiliza el Carbonato de manganeso (MnCO_3), para el cual se hace una prueba de pérdida de masa al fuego, como se detalla en el Anexo B. Posteriormente, los precursores fueron mezclados según la composición. A esta mezcla adicionaron 3 mL de agua y la cantidad de ácido nítrico ($\geq 65\%$ Merck) calculada según la cantidad de moles necesaria para cada uno de los precursores puestos en la reacción de conversión a nitratos más un exceso (el doble de la cantidad calculada), con el fin de mejorar la disolución. La solución se mantuvo en agitación durante 20 minutos con el fin de ayudar a una disolución más rápida de los precursores. En paralelo, se preparó una solución de aproximadamente 5 mL de agua y 10 mL de ácido nítrico ($\geq 65\%$ Merck), agregándole una cantidad de ácido cítrico monohidratado ($\geq 99,5\%$ Merck) calculado con una relación molar 3:1 ácido cítrico/moles totales de cationes del compuesto. Acto seguido, esta solución de ácido cítrico y nítrico fue adicionada a la mezcla de precursores manteniendo una agitación constante y un calentamiento suave inicialmente (80°C), hasta lograr una solución traslúcida y homogénea (Fig. B1a, anexo B). Se aumentó la temperatura gradualmente con el fin de disminuir el volumen de la solución (Fig.

B1b, anexo B) y posteriormente se agregó una cantidad de etilenglicol ($\geq 99\%$ Panreac) en relación 1.5 mL/g de producto final (Fig. B1, anexo B). Una vez formado el gel, éste se mantuvo con calentamiento a 200°C por varias horas hasta quedar completamente solidificado y seco (Fig. B1d, anexo B). Luego, el gel seco se maceró en un mortero de ágata y se llevó a una temperatura de 500°C durante 3 horas (Fig. B1e, anexo B). Seguido a esto, se obtuvieron cenizas, las cuales se maceraron nuevamente antes de prensarlas uniaxialmente en forma de pastillas de 1 cm de diámetro (500 Psi), las cuales se sometieron a dos calcinaciones sucesivas: a 1000°C y 1100°C durante 6 horas con rampa de calentamiento de $300^{\circ}/\text{h}$ (Fig. B1f, anexo B). Entre cada calcinación se realizó una molienda y prensado exhaustivos para asegurar una completa homogeneidad.

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

Después de la síntesis se realizó la caracterización de los materiales obtenidos mediante Difracción de rayos-X para confirmar la formación de la fase pura. Para ello, la toma de datos se llevó a cabo a temperatura ambiente, utilizando un difractómetro D8-AVANCE (BRUKER) que trabaja con geometría Bragg Brentano, con radiación tipo $\text{Cu-K}_{\alpha 1,2}$ y bajo las condiciones: $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; Voltaje= 40 kV; Corriente= 40 mA. La toma de datos se realizó en un rango de medición de $5-70^{\circ}$ (2θ) para análisis cualitativo y de $5-140^{\circ}$ (2θ) para análisis Rietveld, con paso de medida de $0,01526^{\circ}$ (2θ) y un tiempo de integración de 0,2 segundos por paso para análisis cualitativo y de 1 segundo por paso para análisis Rietveld.

El difractograma obtenido de cada una de las fases se comparó con los perfiles de difracción reportados en la base de datos de la ICDD (International Centre for Diffraction Data). Después de comprobar la pureza de la fase, se llevó a cabo el refinamiento estructural mediante el método Rietveld, usando el programa Fullprof (Anexo C) y su interfaz gráfica WinPLOTR, con el que se determinó los parámetros de red de la celda y los factores de ajuste; estos resultados fueron comparados con los obtenidos por otros autores o eventualmente reportados en la base de datos de la ICDD.

2.3. REACTIVIDAD CON LOS ELECTROLITOS YSZ Y GDC

Para evaluar la reactividad de los materiales con los electrolitos Zirconia estabilizada con Itrio correspondiente a 8YSZ ($(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08})_{0,926}$) y Ceria dopada con Gadolinio correspondiente a 10GDC ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) se mezcló cada polvo de manganita, sintetizado previamente, con cada uno de los electrolitos en una relación en peso de 50:50. Seguido a ésto, se homogeneizó dicha mezcla en un mortero de ágata, se formaron pastillas prensadas a 500 Psi y finalmente cada muestra se calcinó a 1100°C durante 10 horas en aire simulando un proceso de elaboración de celda SOFC.

Posteriormente, se realizó el respectivo análisis mediante difracción de Rayos-X, antes y después de la calcinación de la muestra, para observar la eventual formación de nuevas fases o los posibles cambios en la estructura de los materiales.

2.4. ESTABILIDAD EN MEDIO REDUCTOR (HIDROGENO DILUIDO SECO).

Para estudiar la estabilidad en medio reductor de los diferentes compuestos, característico del lado anódico de la celda, 1g de cada una de las fases puras se esparció homogéneamente en un bote de alúmina, el cual se introdujo en un horno tubular que consta de dos líneas de flujo: 3% H_2/N_2 y N_2 puro. Inicialmente se abrió la válvula de N_2 puro, y se realizó una purga durante 15 minutos con un flujo constante de 4L/h. Posteriormente, al cerrar la válvula del N_2 puro, se programó el horno a una temperatura de 850°C durante 6 horas y se abrió la válvula de hidrogeno diluido seco (H_2/N_2), a medida que se aumentó la temperatura se mantuvo un flujo de aproximadamente 0,15 L/h. Cuando se alcanzó dicha temperatura el flujo se aumentó a 3 L/h (H_2/N_2) Una vez transcurridas las 6 horas se disminuyó el flujo nuevamente a 0,15 L/h (H_2/N_2) y se mantuvo así hasta alcanzar aproximadamente 250°C . En este momento, se tapó la salida de la manguera y se apagó el flujo. Luego, se extrajo la muestra en el bote de alúmina y

se realizó el respectivo análisis mediante difracción de Rayos-X, con el fin de observar la estabilidad estructural en atmósfera reductora.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES

Aunque ya estudiada en trabajos anteriores, la preparación por método sol-gel de la fase $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ fue de gran interés ya que este método permite la obtención de materiales estequiométricos estables, con propiedades fisicoquímicas controladas y a diferencia del método cerámico necesita una menor temperatura para la formación de los óxidos deseados [6] Este material había sido preparado en nuestro grupo únicamente por el método de estado sólido empleando tres ciclos de calentamiento a alta temperatura (1300°C). Para la muestra pura preparada por sol gel, el refinamiento por el método de Rietveld, figura D1 (Anexo D), se llevó a cabo usando los mismos parámetros del trabajo anterior, una celda tetragonal (grupo espacial $I4/mmm$) [22] que permitió la determinación de los parámetros de red y la comparación con el método de estado sólido en la tabla 1.

Tabla 1. Comparación de parámetros de red experimentales y teóricos.

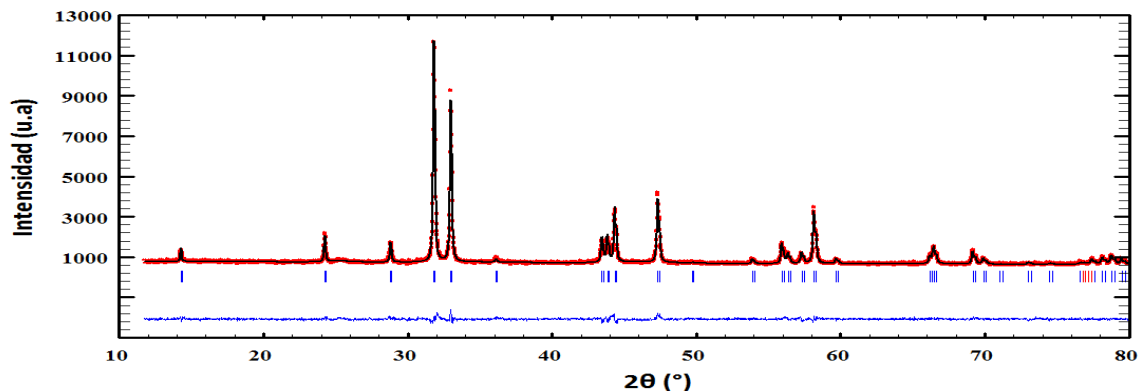
	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ Sintetizado por sol gel a 1100°C	$\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ Experimental	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ [22]	$\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ [23]
Sistema Cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Grupo Espacial	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$
Z		2		
a = b (Å)	3,8592(3)	3,8385(5)	3,8614(6)	3,8311(1)
c(Å)	12,417(1)	12,382(2)	12,4178(6)	12,3685(2)
Vol. (Å³)	184,95(2)	182,46(4)	185,15(1)	181,54(1)
χ^2	2,36	1,73	1,75	3,67
Rp(%)	3,17	3,54	2,18	4,07
Rwp(%)	4,30	4,51	2,97	5,34

Fuente: [Autores]

Teniendo en cuenta los valores de la desviación estándar, se observa que las constantes de celda para la fase obtenida por sol-gel en este trabajo son levemente más bajas que los reportados, la leve variación de los parámetros puede ser debida a que las condiciones de síntesis usadas en cada uno de los casos son un poco diferentes. Esta pequeña diferencia no tiene ninguna incidencia sobre el resto del trabajo y se considera válido el método desarrollado para la síntesis de las demás composiciones.

El material $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ fue sintetizado de manera análoga al material $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ por el mismo método sol-gel y utilizando dos ciclos a 1000°C y 1100°C . La identificación preliminar de la fase $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ se realizó comparando el difractograma experimental con el difractograma correspondiente al mismo compuesto (PDF 01-074-2758). Después de comprobada la pureza de la muestra, el refinamiento por el método de Rietveld (Figura 3) se llevó a cabo usando una celda tetragonal (grupo espacial $I4/mmm$) que permitió la determinación de los parámetros de red. En este procedimiento de cálculo, el programa FULLPROF (Anexo C) calcula un perfil (en negro) que se asemeja al difractograma experimental (en rojo). La calidad del refinamiento se puede estimar mediante la curva azul, que muestra la diferencia entre los datos experimentales y el perfil calculado, o a partir de los factores de ajuste (ver Anexo C), los cuales en nuestro caso fueron de buena calidad.

Figura 3. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld para $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$.



Fuente: [Autores]

En la Tabla 1 se reportan los parámetros de red y los factores de ajuste obtenidos para este compuesto y a su vez son comparados con los obtenidos por otros autores. Teniendo en cuenta los valores de la desviación estándar, se observa que las constantes de celda para la fase obtenida en este trabajo son levemente más altos que los reportados. Sin embargo, los factores de ajuste del refinamiento y la comparación gráfica presentan buenos resultados. De este modo, y de manera análoga al caso del compuesto de lantano, la leve variación de los parámetros puede ser debida a que las condiciones de síntesis usadas en cada uno de los casos son un poco diferentes, como en la investigación previamente realizada por Hong *et al.* donde se preparó la fase $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ en aire mediante el método de estado sólido a 1300°C por 48h [23]; lo cual puede jugar sobre la estequiometría en oxígeno de los materiales, y de hecho sobre sus parámetros de red. Adicionalmente, las constantes y el volumen de celda de $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$, más pequeños con respecto a $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$, presentan un comportamiento lógico debido a que el radio iónico del ion Nd^{3+} es ligeramente más pequeño que el de La^{3+} ($R_{\text{Nd}^{3+}}^{\text{IX}} = 1,09 \text{ \AA}$; $R_{\text{La}^{3+}}^{\text{IX}} = 1,20 \text{ \AA}$ [27]). Las mismas condiciones de preparación se utilizaron para las fases $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ y $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$, obteniendo también fases puras después de 2 etapas de calcinación a 1000°C y 1100°C .

Tabla 2. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld de la fase $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ y $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ sintetizadas.

	$\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ Experimental	$\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ [24]	$\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ Experimental	$\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{1,9}\text{MnO}_4$ [34]
Sistema Cristalino	Ortorrómico	Ortorrómico	Tetragonal	Tetragonal
Grupo Espacial	<i>Fmmm</i>	<i>Fmmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>
Z				
a (Å)	11,8099(9)	11,8023(4)	3,7224(4)	3,725
b (Å)	5,3375(4)	5,3534(2)	3,7224(4)	3,725
c (Å)	5,3375(4)	5,3367(2)	11,9643(5)	11,84
Vol. (Å³)	337,47(4)	337,18(2)	165,78(3)	164,29
χ^2	1,3		1,43	
Rp(%)	2,44	7,02	2,61	
Rwp(%)	3,16	9,76	3,42	

Fuente: [Autores]

De acuerdo con nuestro análisis, la fase $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ cristalizó en una estructura ortorrómbica con grupo espacial $Fmmm$ debido a que se encuentra en el intervalo $0,3 \leq x \leq 0,4$ [24] y la fase $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ cristalizó en una estructura tetragonal, a pesar de que los estudios realizados por Yamashita *et al.* obtuvieron fases puras solo en el rango de $x=0-0,125$ [26], siendo esta última fase la que coincide con el sistema cristalino de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$. De igual forma, los parámetros de red y los factores de ajuste obtenidos fueron comparados con los obtenidos por otros autores y con los reportados por la ICDD. En las Figura D2 y D3 (Anexo D) se muestran los patrones de DRX; en la figura D3 se encuentra una pequeña impureza indicada con (*) la cual no se tuvo en cuenta en el momento de hacer el refinamiento para evitar que este diverja, y en la tabla 2 los parámetros refinados para $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ y $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$. Pese a la pequeña diferencia entre los parámetros de red obtenidos experimentalmente y los reportados en la literatura, es posible concluir que las dos fases son puras debido a que se obtuvieron excelentes valores de ajuste de bondad χ^2 ; de 1,3 para $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ y 1,43 para $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$, siendo esta última comparada con la carta ICDD más cercana.

3.2. ESTUDIO DE REACTIVIDAD CON LOS ELECTROLITOS YSZ Y GDC

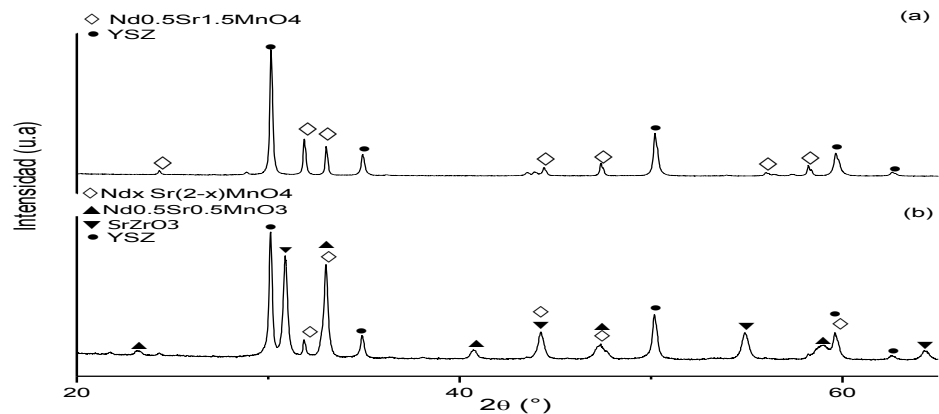
El estudio de la reactividad de los materiales $\text{A}_{2-x}\text{RE}_x\text{MnO}_4$ (A: Sr, Ca; RE: La, Nd) con $0 < x \leq 1$ con los electrolitos YSZ y GDC, tomó como punto de partida el estudio preliminar de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ como electrodo para celdas de combustible de óxido sólido; donde éste presentó estabilidad con el electrolito GDC en atmósfera oxidante pero alta reactividad con el electrolito YSZ formando fases adicionales como SrZrO_3 , $\text{LaMnO}_{3,11}$ y $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, después de un tratamiento térmico a 1200°C durante 10 horas [22]. Con base en esto, inicialmente, se realizó el estudio de reactividad para $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$, la cual es una fase con la misma estequiometría que la anterior pero cambiando La por Nd. Luego, se realizó este mismo estudio para dos nuevas fases: $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ y $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$, donde

se sustituyó estroncio por calcio, con el fin de observar el comportamiento de las fases con los electrolitos, y conocer el efecto del cambio del átomo alcalinotérreo sobre la reactividad del material con los electrolitos YSZ y GDC.

3.2.1. Compatibilidad con el electrolito YSZ en atmosfera oxidante

La Figura 4 muestra el patrón de DRX para la mezcla de $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ + YSZ ($(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08})_{0,926}$) antes y después de ser calcinada durante 10 h a 1100°C . Luego de ponerlos en contacto a alta temperatura, es posible identificar la formación de cuatro fases durante el proceso de calcinación. En mayor proporción se presenta el zirconato de estroncio SrZrO_3 , acompañado de $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ (estructura perovskita), YSZ posiblemente con una proporción estequiométrica diferente y se sabe que está presente una fase de la forma $\text{Sr}_{(2-x)}\text{Nd}_x\text{MnO}_4$ donde no se conoce el valor de x , debido a que el estroncio presente en la fase inicial reaccionó en parte para formar las dos primeras fases.

Figura 4. Patrones de DRX de la prueba de reactividad de la mezcla $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ con YSZ en aire (a) antes y (b) después de la calcinación a $1100^\circ\text{C}/10\text{h}$ en aire.

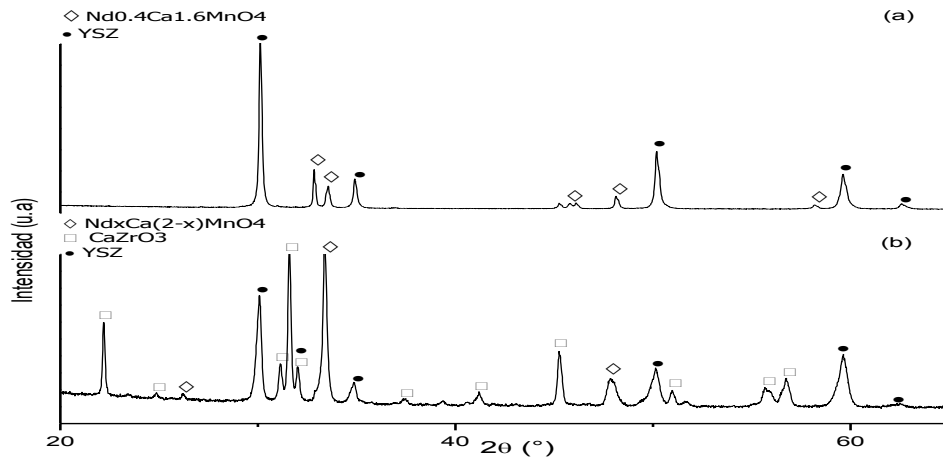


Fuente: [Autores]

De acuerdo con estos resultados, la estabilidad química de $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ con el electrolito YSZ presenta un comportamiento similar al ya reportado para la fase análoga $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ en las mismas condiciones. Por tanto, se realizó este

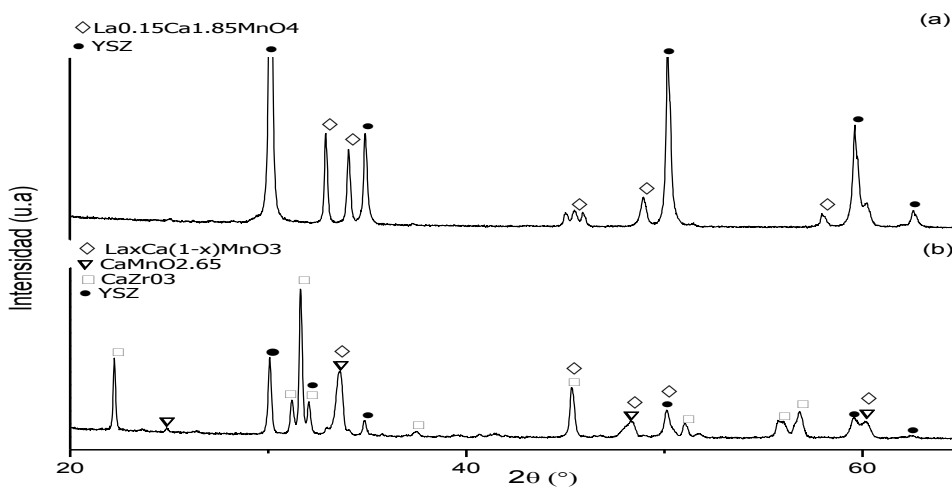
mismo estudio de reactividad para dos nuevas fases $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ y $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$, en las cuales la sustitución corresponde al remplazar estroncio por calcio, con el objetivo de ver si se puede evitar la formación de la fase zirconato de alcalinotérreo.

Figura 5. Patrones de DRX de la prueba de reactividad de $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ con YSZ en aire a) antes y b) después de la calcinación a $1100^\circ\text{C}/10\text{h}$.



Fuente: [Autores]

Figura 6. Patrones de DRX de la prueba de reactividad de $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ con YSZ en aire a) antes y b) después de la calcinación a $1100^\circ\text{C}/10\text{h}$.



Fuente: [Autores]

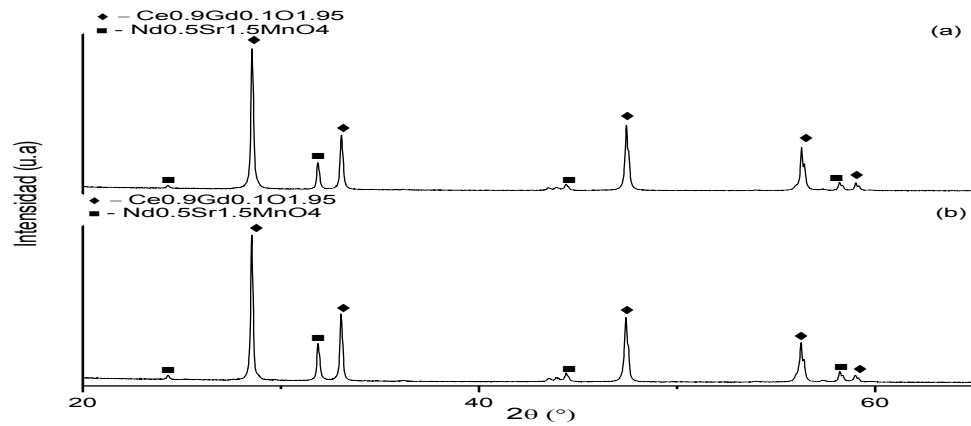
En las Figuras 5 y 6 se muestran respectivamente los patrones de DRX para las mezclas 50:50 en peso $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4 + \text{YSZ}$ y $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4 + \text{YSZ}$, antes y después de ser calcinadas a 1100°C durante 10h. La reactividad de $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ y $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ con el electrolito YSZ a alta temperatura es de nuevo evidente, formando en ambos casos fases adicionales como zirconato de calcio en mayor proporción y manganitas de calcio de estequiometría $\text{CaMnO}_{2,65}$. Además, estarían presentes fases con estequiometría $\text{Nd}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{MnO}_4$ y $\text{La}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{MnO}_3$, desconociendo el valor de x , debido a que existe seguramente un reequilibrio entre los elementos Nd y Ca (con posibles presencia de Zr y/o Y), difícil de determinar por la técnica de DRX, para formar las nuevas fases mencionadas.

3.2.2. Compatibilidad con el electrolito GDC en atmósfera oxidante.

La figura 7 muestra el patrón de DRX para la mezcla de $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4 + \text{GDC}$ ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$), antes y después de ser calcinada durante 10 h a 1100°C . Los resultados demuestran que no existe reactividad química parecida al caso anterior entre el electrolito GDC y $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$, ya que el difractograma no presenta picos adicionales que indiquen la formación de nuevas fases. Sin embargo, se observa que después de la calcinación, hay un leve desplazamiento hacia la izquierda de los picos que corresponden al electrolito GDC, debido al aumento en su volumen, y un desplazamiento hacia la derecha de los picos correspondientes a la fase de estudio, debido a la disminución en su volumen.

Los resultados gráficos de los refinamientos Rietveld para las mezclas $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,50}\text{MnO}_4 + \text{GDC}$ antes y después de la calcinación se observan en las figuras D4 y D5 (Anexo D), respectivamente. La tabla 3 recopila los parámetros refinados tanto para la muestra antes de ser calcinada como para la muestra después de la calcinación.

Figura 7. Patrones de DRX de la prueba de reactividad de la mezcla $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ con GDC en aire (a) antes y (b) después de la calcinación a $1100^\circ\text{C}/10\text{h}$



Fuente: [Autores]

Tabla 3. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld antes y después de la prueba de reactividad de $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ con GDC

	Mezcla de $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ y GDC sin calcinar		Mezcla de $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ y GDC calcinada a $1100^\circ\text{C}/10\text{h}$	
	GDC	$\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$	GDC	$\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$
Sistema Cristalino	Cubico	Tetragonal	Cubico	Tetragonal
Grupo espacial	<i>Fm-3m</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>I4/mmm</i>
a(Å)	5,4189(1)	3,8370(4)	5,4214(3)	3,8371(5)
b(Å)	5,4189(1)	3,8370(4)	5,4214(3)	3,8371(5)
c(Å)	5,4189(1)	12,376(2)	5,4214(3)	12,367(2)
χ^2		1,6		2,02
Vol. (Å³)	159,128(6)	182,21(4)	159,34(2)	182,10(5)
Rp(%)		2,79		3,12
Rwp(%)		3,71		4,13

Fuente: [Autores]

Los datos obtenidos después del refinamiento Rietveld para la mezcla de $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4 + \text{GDC}$ antes y después de ser calcinada muestran que, para la fase de estudio, los valores de las constantes de celda *a* y *b*, no presentan ninguna modificación después del tratamiento térmico, pero la constante *c* y el

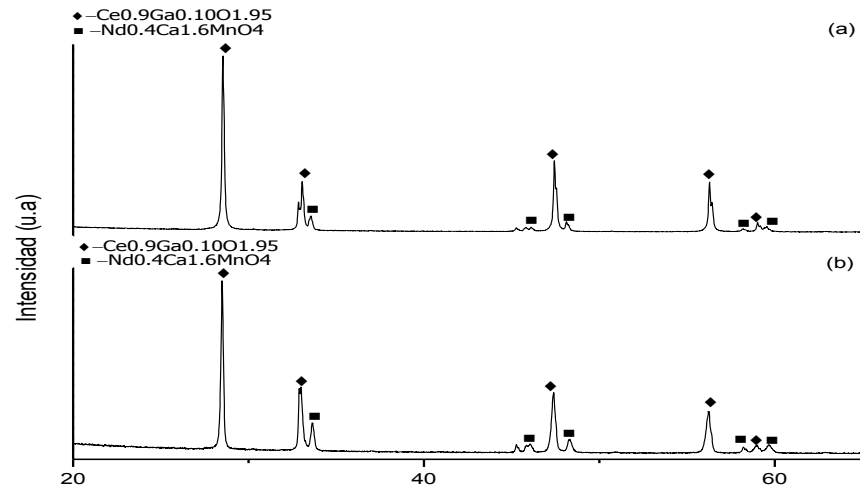
volumen de celda, si presentaron una pequeña disminución, al límite de la precisión de los refinamientos. Este decrecimiento en el volumen de celda se debe a la posible incorporación de cationes Ce^{4+} o Gd^{3+} más pequeños en las posiciones de cationes más grandes Nd^{3+} ($R_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{IX}} = 1,012 \text{ \AA}^*$; $R_{\text{Gd}^{3+}}^{\text{IX}} = 1,107 \text{ \AA}$; $R_{\text{Nd}^{3+}}^{\text{IX}} = 1,163 \text{ \AA}$ [27]). Por su parte, los parámetros de red para el electrolito GDC muestran un leve aumento después del tratamiento térmico. Esta expansión refleja una leve difusión, debido a la posible sustitución del catión Gd^{3+} por el catión más grande como Nd^{3+} ($R_{\text{Gd}^{3+}}^{\text{VIII}} = 1,053 \text{ \AA}$; $R_{\text{Nd}^{3+}}^{\text{VIII}} = 1,109 \text{ \AA}$ [27]). Aunque también se puede considerar una posible sustitución de Ce^{4+} por el catión más grande como Sr^{2+} , ya que se encontró [28] que existen fases de óxido de cerio dopado con estroncio de estequiometría $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ con $0 \leq x \leq 0,5$ ($R_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{VIII}} = 0,97 \text{ \AA}$; $R_{\text{Sr}^{2+}}^{\text{VIII}} = 1,26 \text{ \AA}$ [27]). De acuerdo con estos resultados y teniendo en cuenta los valores de desviación estándar, se concluyó que la fase $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ es estable químicamente con el electrolito GDC en atmosfera oxidante o no presenta modificaciones importantes para que se pueda descartar su uso como electrodo.

Las Figuras 8 y 9 muestran los patrones de DRX para la mezcla $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4 + \text{GDC}$ y $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4 + \text{GDC}$, sin calcinar y calcinadas a 1100°C durante 10 h. Cuando se ponen en contacto el electrolito GDC y las fases $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ ó $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$, se evidencia ausencia de reactividad química, ya que ambos materiales permanecen iguales después del tratamiento térmico sin formación de picos adicionales. Sin embargo, se observa en el difractograma de la mezcla $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4 + \text{GDC}$ que, después del tratamiento térmico, hay un leve desplazamiento hacia bajos valores de theta de los picos correspondientes al electrolito GDC, debido al aumento en su volumen, y un leve desplazamiento hacia altos valores de θ de los picos correspondientes a la fase de estudio, debido a la reducción en su volumen. En cambio, en el difractograma de la mezcla $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4 + \text{GDC}$, se observa que después del tratamiento térmico, hubo

* Este valor se obtuvo mediante una interpolación de los radios iónicos para las coordinaciones del Ce^{4+} .

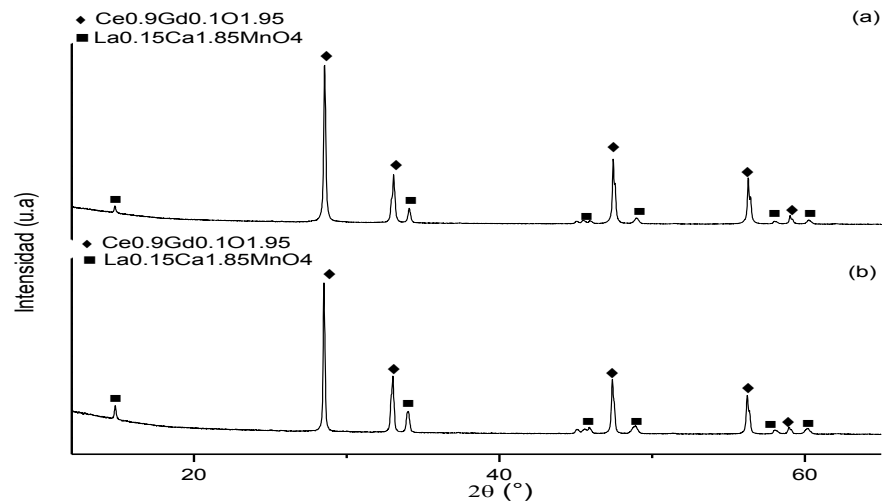
un leve desplazamiento hacia bajo theta todos los picos, debido al aumento de volumen en la fase de estudio.

Figura 8. Patrones de DRX de la prueba de reactividad de la mezcla $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ con GDC en aire a) antes y b) después de la calcinación a $1100^\circ\text{C}/10\text{h}$.



Fuente: [Autores]

Figura 9. Patrones de DRX de la prueba de reactividad de la mezcla $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ con GDC en aire a) antes y b) después de la calcinación a $1100^\circ\text{C}/10\text{h}$.



Fuente: [Autores]

Los resultados gráficos de los refinamientos Rietveld para las mezclas de $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ + GDC y $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ + GDC antes y después de ser calcinadas se muestran en las Figuras D6-D9 (ver Anexo D). En las tablas 4 y 5 se recopilan los parámetros refinados tanto para las muestras antes de ser calcinadas como para las muestras después de la calcinación.

Tabla 4. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld antes y después de la prueba de reactividad de $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ con GDC.

	Mezcla de $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ y GDC sin calcinar		Mezcla de $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ y GDC calcinada	
	GDC	$\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$	GDC	$\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$
Sistema Cristalino	Cubico	Ortorrómbico	Cubico	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Fm-3m</i>	<i>Fmmm</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>Fmmm</i>
a(Å)	5,41904(6)	5,3381(9)	5,4281(5)	5,323(1)
b(Å)	5,41904(6)	5,354(1)	5,4281(5)	5,336(1)
c(Å)	5,41904(6)	11,808(2)	5,4281(5)	11,819(3)
χ^2		1,48		1,77
Vol. (Å³)	159,135(6)	337,4(1)	159,94(2)	335,7(1)
Rp		2,81		3,32
Rwp		3,73		4,4

Fuente: [Autores]

Tabla 5. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld antes y después de la prueba de reactividad de $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ con GDC.

	Mezcla de $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ y GDC sin calcinar		Mezcla de $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ y GDC calcinada	
	GDC	$\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$	GDC	$\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$
Sistema Cristalino	Cubico	Tetragonal	Cubico	Tetragonal
Grupo espacial	<i>Fm-3m</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>I4/mmm</i>
a(Å)	5,4190(1)	3,7216(4)	5,4243(3)	3,7294(4)
b(Å)	5,4190(1)	3,7216(4)	5,4243(3)	3,7294(4)
c(Å)	5,4190(1)	11,965(2)	5,4243(3)	11,941(2)
χ^2		1,3		1,63
Vol. (Å³)	159,136(5)	165,72(4)	159,59(1)	166,09(4)
Rp		2,64		3,05
Rwp		3,48		4,16

Fuente: [Autores]

Los datos obtenidos después del refinamiento Rietveld para las mezclas de $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4 + \text{GDC}$ y $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4 + \text{GDC}$ antes y después de ser calcinada, muestran que los parámetros de red no permanecen iguales después del tratamiento térmico, sino que presentan una leve diferencia.

Como se había analizado cualitativamente más arriba, en el caso de $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$, la fase manganita presenta una disminución en el volumen de celda y la fase GDC un aumento. Estas variaciones pueden ser causadas por la interdifusión de átomos de diferente tamaño entre las dos fases; tentativamente, se puede proponer que ocurrió una sustitución de un átomo grande como Nd^{3+} , por un catión más pequeño como Gd^{3+} , de ahí se explica la disminución en el volumen de la fase manganita ($R_{\text{Nd}^{3+}}^{\text{IX}} = 1,163 \text{ \AA}$; $R_{\text{Gd}^{3+}}^{\text{IX}} = 1,107 \text{ \AA}$ [27]). De manera subsiguiente y con base en la literatura [4], el arreglo del óxido de cerio permite la introducción de una amplia variedad de cationes trivalentes o divalentes en el sitio del ion Ce^{4+} . Por tal razón, el aumento en el volumen de la fase GDC, podría atribuirse a la sustitución del catión Ce^{4+} por un catión más grande como Nd^{3+} o Ca^{2+} ($R_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{VIII}} = 0,97 \text{ \AA}$; $R_{\text{Nd}^{3+}}^{\text{VIII}} = 1,109 \text{ \AA}$; $R_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{VIII}} = 1,12 \text{ \AA}$ [27]).

En el caso de $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$, tanto la fase manganita como la fase GDC presentan un aumento en el volumen de celda. De acuerdo con la literatura, se encontró que existen fases de óxido de cerio dopado con lantano de estequiometría $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ [29] con $x = 0; 0,2; 0,5; 0,8; 1$ y $\text{Ce}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_{2-\delta}$ [30] (A: La, Y) con $x = 0,1$ y fases de óxido de cerio dopado con calcio de estequiometría $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{O}_{2-x}$ [31] con $x = 0,150; y = 0; 0,050; 0,060; 0,065; 0,070$. Para ambos casos, los parámetros de red aumentan y de acuerdo con los límites de solubilidad es posible que el catión más grande (La^{3+} o Ca^{2+}) entre en el sitio del catión más pequeño Ce^{4+} , causando un aumento en el volumen de celda de la fase GDC, de manera similar al caso anterior ($R_{\text{La}^{3+}}^{\text{VIII}} = 1,16 \text{ \AA}$; $R_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{VIII}} = 1,12 \text{ \AA}$; $R_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{VIII}} = 0,97 \text{ \AA}$ [27]). Mientras que para el aumento de volumen en la fase manganita, podría proponerse que existió una sustitución de los cationes La^{3+} o Ca^{2+} por un catión más pequeño como Gd^{3+} o Ce^{4+} pero de acuerdo con el tamaño del radio

iónico del Gadolinio y Cerio ($R_{La^{3+}}^{IX} = 1,216 \text{ \AA}$; $R_{Ca^{2+}}^{IX} = 1,18 \text{ \AA}$; $R_{Gd^{3+}}^{IX} = 1,107 \text{ \AA}$; $R_{Ce^{4+}}^{IX} = 1,012 \text{ \AA}$ * [27]), esta sustitución no sería viable, porque causaría una disminución en el volumen de celda. Por tanto, el aumento de volumen en esta fase, se explicaría por el aumento del radio iónico del manganeso debido a una disminución en el estado de oxidación de Mn^{4+} a Mn^{3+} ($R_{Mn^{3+}}^{VI} = 0,65 \text{ \AA}$; $R_{Mn^{4+}}^{VI} = 0,53 \text{ \AA}$ [27]) contrarrestando el reemplazo de Ca^{2+} por Gd^{3+} o La^{3+} por Ce^{4+} (menos probable por la gran diferencia de tamaño).

En conclusión, y aunque se puede evidenciar una interdifusión de elementos, su naturaleza exacta necesita confirmación por otra técnica como el SEM/EDS. El resultado interesante es que ésta interdifusión no es suficiente para dar lugar a la formación de fases secundarias; por tanto es posible concluir que ambas fases son estables químicamente con el electrolito GDC en atmosfera oxidante. Con base en estos resultados, y aunque no se pudo disminuir la reactividad con el electrolito YSZ, es posible decir que todos los materiales preparados pueden ser usados al menos como cátodo, y quizás como ánodo, en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), para lo cual se necesitaría confirmar la estabilidad de esos compuestos en medio reductor.

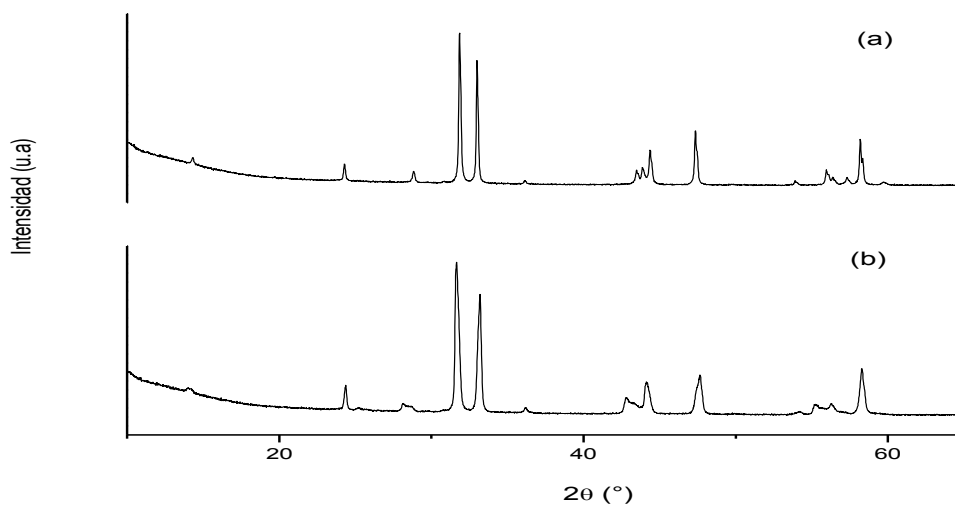
3.3. ESTABILIDAD EN MEDIO REDUCTOR (HIDROGENO DILUIDO SECO)

La evaluación de la estabilidad de las muestras $Nd_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$, $Nd_{0,4}Ca_{1,6}MnO_4$ y $La_{0,15}Ca_{1,85}MnO_4$ en condiciones reductoras se llevó a cabo con el objetivo de observar si esas fases pudiesen ser utilizadas simultáneamente como material de cátodo y ánodo en celdas SOFC. Después de realizada la prueba con las siguientes condiciones reductoras (flujo constante de 3L/h de H_2/N_2 a $850^\circ C$ durante 6 h), se utilizó la técnica de difracción de rayos-X para examinar las fases formadas.

* Este valor se obtuvo mediante una interpolación de los radios iónicos para las coordinaciones del Ce^{4+} .

Para $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$, se comprobó que la fase es estable en atmósfera reductora a 850°C (6 h) (Figura 10). El refinamiento Rietveld Figura D10 (Anexo D) confirmó este resultado, ya que al igual que en el caso de la fase en atmósfera oxidante, fue posible refinar la estructura utilizando una celda tetragonal con grupo espacial $I4/mmm$. Los parámetros de red obtenidos fueron del mismo orden que para la fase sintetizada y son mostrados en la Tabla 6, en la cual se puede observar la disminución de la constante a y el considerable aumento de la constante c y volumen de celda. Esto se explica por el aumento del radio iónico del manganeso debido al proceso de reducción asociado a un cambio de estado de oxidación de Mn^{4+} a Mn^{3+} y posiblemente hacia Mn^{2+} ($R_{\text{Mn}^{2+}}^{\text{VI}} = 0,86 \text{ \AA}$; $R_{\text{Mn}^{3+}}^{\text{VI}} = 0,65 \text{ \AA}$; $R_{\text{Mn}^{4+}}^{\text{VI}} = 0,53 \text{ \AA}$ [27]). Además, esta fase muestra un comportamiento similar al reportado en estudios anteriores [21][22] para la fase análoga $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$, que presenta estabilidad en atmósfera reductora a 850°C .

Figura 10. Patrones de DRX de $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ a) antes y b) después de la prueba de estabilidad en atmósfera reductora



Fuente: [Autores]

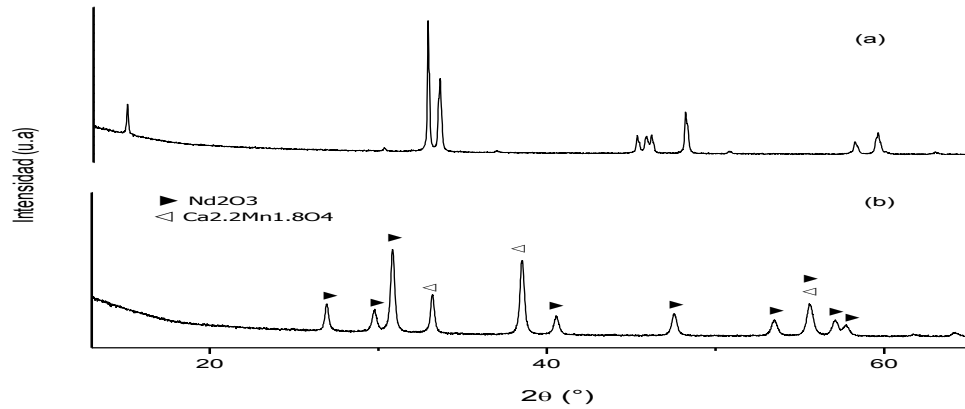
Tabla 6. Comparación de los parámetros de red obtenidos por refinamiento Rietveld para $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ antes y después de la prueba de reducción.

	$\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ Atmósfera Reductora	$\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ Atmósfera Oxidante
Sistema Cristalino	Tetragonal	Tetragonal
Grupo Espacial	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>
Z		
a = b (Å)	3,8102(4)	3,8385(5)
c (Å)	12,753(2)	12,382(2)
Vol. (Å³)	185,14(4)	182,46(4)
χ^2	1,63	1,73
Rp(%)	3,63	3,54
Rwp(%)	4,65	4,51

Fuente: [Autores]

En el caso de las fases de calcio ($\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ y $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$), el comportamiento fue radicalmente diferente al mencionado para las fases de Sr, ya que la exposición a la atmósfera reductora causa la destrucción de las muestras. En los patrones de difracción fue posible identificar claramente los precursores y otras fases que se pudieron formar durante el calentamiento en hidrógeno. En la Figura 11 se muestra el caso del material $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ antes y después del tratamiento en atmósfera reductora. Después del tratamiento en hidrógeno (Figura 11b) es evidente la existencia del óxido Nd_2O_3 y la formación de una fase de tipo $\text{Ca}_{2,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$, mostrando así que la muestra no es estable en estas condiciones. Además, se observó un cambio de color de gris (preparada en aire) a marrón (condiciones reductoras).

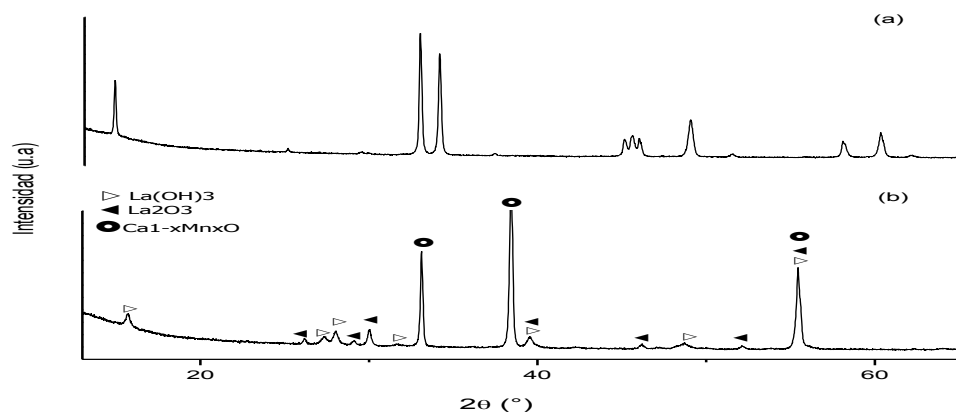
Figura 11. Patrones de DRX de $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ a) antes y b) después de la prueba de estabilidad en atmosfera reductora



Fuente: [Autores]

De igual forma, en la Figura 12 se muestra el caso del material $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ antes y después del tratamiento en atmósfera reductora. El ambiente reductor condujo a la formación de $\text{La}(\text{OH})_3$ y óxido de Lantano (La_2O_3) además de otras tres fases muy distintas de la fase deseada, demostrando la inestabilidad del compuesto en estas condiciones.

Figura 12. Patrones de DRX de $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ a) antes y b) después de la prueba de estabilidad en atmosfera reductora



Fuente: [Autores]

De acuerdo con estos resultados obtenidos, se concluye que las fases, $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{MnO}_4$ y $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ podrían funcionar como cátodo debido a que muestran estabilidad en atmosfera oxidante. Sin embargo, los materiales de Ca no son aptos como electrodos de celdas simétricas, ya que no cumplen el requerimiento como ánodo, al no ser estables en atmósfera reductora.

4. CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar diferentes manganitas $A_{2-x}RE_xMnO_4$ (A: Sr, Ca; RE: La, Nd) con $0 < x \leq 1$ mediante el método sol-gel, optimizando la temperatura de sinterización en todos casos con dos ciclos a 1000°C y 1100°C .

Todos los materiales preparados presentan estabilidad mezclándolos con el electrolito GDC en atmosfera oxidante, después de un tratamiento térmico a 1100°C durante 10 horas. Esta es un requisito importante para que se pueda usar como material de electrodo de celda SOFC.

De los 4 materiales sintetizados, $La_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$ y $Nd_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$ son los materiales más prometedores como electrodos de celdas simétricas, donde la fase $Nd_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$ cumple el requerimiento como ánodo y cátodo, al ser estable tanto en atmosfera reductora como oxidante, comportamiento similar al ya reportado en estudios anteriores para la fase análoga $La_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$.

5. RECOMENDACIONES

Para el estudio de estabilidad de los materiales en medio reductor se recomienda que las condiciones del flujo de hidrogeno diluido seco sean mantenidas un mayor tiempo en comparación con las trabajadas en esta tesis, con el fin de evaluar los materiales en condiciones similares a las de funcionamiento de una celda SOFC. Adicionalmente, sería interesante estudiar ahora la reactividad con GDC en medio reductor característico del ánodo, para definitivamente considerar que se pueda usar como ánodo de celda SOFC.

Una vez confirmado lo precedente, el próximo paso sería el estudio de las propiedades eléctricas y finalmente electroquímicas en celdas simétricas, en medio catódico y anódico, usando como electrolito la fase GDC o una capa barrera de GDC entre YSZ y la manganita de estudio.

6. CITAS BIBLIOGRAFICAS

[1] Manoj K.M., Prabhakar S. Future Energy, 2nd Ed., Elsevier, London, United Kingdom, 2014.

[2] Breeze P. Power Generation Technologies, 2^{da} Ed., Newnes, London, United Kingdom, 2014.

[3] Hikosaka N. Fuel cells, current technology challenges and future research needs, 1st Ed., Elsevier, London, United Kingdom, 2012.

[4] Ruiz J.C. y Canales J. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC), 2nd Ed., CCPC, Santa Cruz de Tenerife, España, 2008.

[5] Alvarado J., Ávalos L. Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Revista Mexicana de Física, Vol. 59, pp. 66-87, 2013.

[6] Dzul I.B., Hernández T.C., Garza M.T. Materiales tipo perovskita $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ para su potencial aplicación como cátodo en celdas de combustible de óxido sólido. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2012.

[7] Tu H.Y., Takeda Y., Imanishi N. y Yamamoto O. $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln= La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the electrode in solid oxide fuel cells. Solid State Ionics, vol. 117, pp. 277–281, 1999.

[8] Shao Z. y Haile S.M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. Nature, vol. 431, no. 7005, pp. 170–173, 2004.

- [9] Hernández A.M., Mogni L. y Caneiro A. $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as cathode for SOFC: Reactivity study with YSZ and CGO electrolytes. *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 11, pp. 6031–6036, 2010.
- [10] Montenegro-Hernández A., Vega-Castillo J., Mogni L. y 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. *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 24, pp. 15704–15714, 2011.
- [11] Vashook V.V., Tolochko S.P., Yushkevich I.I., Makhnach L.V., Kononyuk I.F., Altenburg H., Hauck J. y Ullmann H. Oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity of the solid solutions $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$). *Solid State Ionics*, vol. 110, pp. 245–253, 1998.
- [12] Boer B., Vught F.A. SOFC Anode Hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/yttria-stabilised zirconia cermet electrodes. Tesis de doctorado, Universidad de Twente, 1998.
- [13] Verbraeken M., Blank D.H.A., Boukamp B.A., Hotappels P., Bouwmeester H.J.M., Mojet B.L. Advanced supporting anodes for Solid Oxide Fuel Cells. Tesis de maestría, Universidad de Twente, 2005.
- [14] Bastidas D.M., Tao S., and Irvine J.T.S. A symmetrical solid oxide fuel cell demonstrating redox stable perovskite electrodes. *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 17, p. 1603, 2006.
- [15] Ruiz-Morales J.C., Canales-Vázquez J., Ballesteros-Pérez B., Peña-Martínez J., Marrero-López D., Irvine J.T.S. y Núñez P. LSCM–(YSZ–CGO) composites as improved symmetrical electrodes for solid oxide fuel cells. *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 13–15, pp. 4223–4227, 2007.

- [16] Ruiz-Morales J.C., Canales-Vázquez J., Peña-Martínez J., López D.M. and Núñez P. On the simultaneous use of $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ as both anode and cathode material with improved microstructure in solid oxide fuel cells. *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 1, pp. 278–284, 2006.
- [17] Manthiram A., Kim J.H., Kim Y.N., Lee K.T. Crystal chemistry and properties of mixed ionic-electronic conductors. *Journal Electroceram*, Vol. 27, pp. 93-107, 2011.
- [18] Munnings C.N., Skinner S.J., Amow G., Whitfield P.S., Davidson I.J. Structure, stability and electrical properties of the $\text{La}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4+\delta}$ solid solution series. *Solid State Ionics*. vol. 177, pp. 1849–1853, 2006.
- [19] Liping, S., Lihua, H., Hui, Z., Qiang, L., Pijolat, C., La substituted Sr_2MnO_4 as a possible cathode material in SOFC. *Journal of Power Sources*, vol. 179, p. 96–100, 2008.
- [20] Daroukh M. Al, Vashook V.V, Ullmann H., Tietz F. and Raj I.A. Oxides of the AMO_3 and A_2MO_4 -type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion, vol. 158, pp. 141–150, 2003.
- [21] Durán, F.L. Síntesis y caracterización del material $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ de estructura Ruddlesden-Popper (N=1) como material de ánodo de celdas de combustible SOFC. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 2012.
- [22] Murcia M.A., Garcia J.D. $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_{4\pm\delta}$ como potencial material de electrodo en SOFC – síntesis, caracterización y desempeño electroquímico. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 2014.

- [23] Hong C.S., Chi E.O., Kim W.S., Hur N.H., Lee K.W., Lee C.H. Magnetic properties and structural evolution in $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{4\pm\delta}$. Chemistry of Materials. Vol.13, p. 945-951, 2001.
- [24] Nagai T., Yamazaki A., Kimoto K., Matsui Y. Synthesis and structural properties of $n=1$ Ruddlesden-Popper manganites $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{MnO}_4$. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 453, p. 247-252, 2008.
- [25] Taguchi H., Kido H., Hirota K. The relationship between the crystal structure and electrical properties of K_2NiF_4 -type $(\text{Ca}_{2-x}\text{Nd}_x)\text{MnO}_4$. Solid State Sciences. vol. 25, p. 22-27, 2013.
- [26] Yamashita T., Kubo K., Nakao K., Sakurai T., Ikegawa S., Sugiyama J. and Yamauchi H. Electrical and magnetic properties of $(\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{MnO}_4$ ($\text{A}=\text{La}$ and Na). Physical Review B. Vol. 53, No 21, p. 14470-14474, 1995.
- [27] Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Cryst. A, vol. 32, p. 752-753, 1976.
- [28] Hashimoto S. and Iwahara H. Structural, thermal and electrical properties of Ce-doped SrMnO_3 . Journal of electroceramics, p.225-231, 2000.
- [29] Pettalidou K.C., Polychronopoulou K., Efstathiou A.M. Novel catalytic systems for hydrogen production via the water-gas shift reaction. Conference papers in energy. Article ID 426980, p. 1-8, 2013.
- [30] Gupta A., Waghmare U.V., Hedge M.S. Correlation of oxygen storage capacity and structural distortion in transition metal, noble metal and rare earth ion substituted CeO_2 from first principles calculation. Chemistry of Materials. Vol. 22, p. 5184-5198, 2010.

[31] Parkash O., Singh N., Singh N.K., Kumar D. Preparation and characterization of ceria co-doped with Ca and Mg. *Solid State Ionics*, vol. 212, p. 100-105, 2012.

[32] Young R.A. *The Rietveld Method*. Oxford University Press/IUCr, p. 1-38, 1993.

[33] Rodriguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FullProf, Commission on Powder Diffraction (IUCr). *Boletín* 26, p. 12-19, 2001.

[34] Martin M.C., Shirane G., Endoh Y., Hirota K., Moritomo Y., Tokura Y., Magnetism and structural distortion in the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ metallic ferromagnet. *Physical Review B*. Vol. 53, 14285, 1996.

BIBLIOGRAFÍA

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

Bastidas D.M., Tao S., and Irvine J.T.S. A symmetrical solid oxide fuel cell demonstrating redox stable perovskite electrodes. *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 17, p. 1603, 2006.

Boer B., Vught F.A. SOFC Anode Hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/yttria-stabilised zirconia cermet electrodes. Tesis de doctorado, Universidad de Twente, 1998.

Breeze P. *Power Generation Technologies*, 2^{da} Ed., Newnes, London, United Kingdom, 2014.

Daroukh M. Al, Vashook V.V, Ullmann H., Tietz F. and Raj I.A. Oxides of the AMO_3 and A_2MO_4 -type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion, vol. 158, pp. 141–150, 2003.

Durán, F.L. Síntesis y caracterización del material $La_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$ de estructura Ruddlesden-Popper (N=1) como material de ánodo de celdas de combustible SOFC. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 2012.

Dzul I.B., Hernández T.C., Garza M.T. Materiales tipo perovskita $Pr_{1-x}Ca_xFe_{0,8}Co_{0,2}O_3$ para su potencial aplicación como cátodo en celdas de combustible de óxido sólido. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2012.

Gupta A., Waghmare U.V., Hedge M.S. Correlation of oxygen storage capacity and structural distortion in transition metal, noble metal and rare earth ion substituted CeO₂ from first principles calculation. Chemistry of Materials. Vol. 22, p. 5184-5198, 2010.

Hashimoto S. and Iwahara H. Structural, thermal and electrical properties of Ce-doped SrMnO₃. Journal of electroceramics, p.225-231, 2000.

Hernández A.M., Mogni L. y Caneiro A. La₂NiO_{4+δ} as cathode for SOFC: Reactivity study with YSZ and CGO electrolytes. Int. J. Hydrogen Energy, vol. 35, no. 11, pp. 6031–6036, 2010.

Hikosaka N. Fuel cells, current technology challenges and future research needs, 1st Ed., Elsevier, London, United Kingdom, 2012.

Hong C.S., Chi E.O., Kim W.S., Hur N.H., Lee K.W., Lee C.H. Magnetic properties and structural evolution in Nd_{0.5}Sr_{1.5}MnO_{4±δ}. Chemistry of Materials. Vol.13, p. 945-951, 2001.

Liping, S., Lihua, H., Hui, Z., Qiang, L., Pijolat, C., La substituted Sr₂MnO₄ as a possible cathode material in SOFC. Journal of Power Sources, vol. 179, p. 96–100, 2008.

Manoj K.M., Prabhakar S. Future Energy, 2nd Ed., Elsevier, London, United Kingdom, 2014.

Manthiram A., Kim J.H., Kim Y.N., Lee K.T. Crystal chemistry and properties of mixed ionic-electronic conductors. *Journal Electroceram*, Vol. 27, pp. 93-107, 2011.

Martin M.C., Shirane G., Endoh Y., Hirota K., Moritomo Y., Tokura Y., Magnetism and structural distortion in the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ metallic ferromagnet. *Physical Review B*. Vol. 53, 14285, 1996.

Montenegro-Hernández A., Vega-Castillo J., Moggi L. y 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. *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 24, pp. 15704–15714, 2011.

Munnings C.N., Skinner S.J., Amow G., Whitfield P.S., Davidson I.J. Structure, stability and electrical properties of the $\text{La}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4+\delta}$ solid solution series. *Solid State Ionics*. vol. 177, pp. 1849–1853, 2006.

Murcia M.A., Garcia J.D. $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{4\pm\delta}$ como potencial material de electrodo en SOFC – síntesis, caracterización y desempeño electroquímico. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 2014.

Nagai T., Yamazaki A., Kimoto K., Matsui Y. Synthesis and structural properties of $n=1$ Ruddlesden-Popper manganites $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{MnO}_4$. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 453, p. 247-252, 2008.

Parkash O., Singh N., Singh N.K., Kumar D. Preparation and characterization of ceria co-doped with Ca and Mg. *Solid State Ionics*, vol. 212, p. 100-105, 2012

Pettalidou K.C., Polychronopoulou K., Efstathiou A.M. Novel catalytic systems for hydrogen production via the water-gas shift reaction. Conference papers in energy. Article ID 426980, p. 1-8, 2013.

Rodriguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FullProf, Commission on Powder Diffraction (IUCr). Boletín 26, p. 12-19, 2001.

Ruiz J.C. y Canales J. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC), 2nd Ed., CCPC, Santa Cruz de Tenerife, España, 2008.

Ruiz-Morales J.C., Canales-Vázquez J., Ballesteros-Pérez B., Peña-Martínez J., Marrero-López D., Irvine J.T.S. y Núñez P. LSCM-(YSZ-CGO) composites as improved symmetrical electrodes for solid oxide fuel cells. J. Eur. Ceram. Soc., vol. 27, no. 13–15, pp. 4223–4227, 2007.

Ruiz-Morales J.C., Canales-Vázquez J., Peña-Martínez J., López D.M. and Núñez P. On the simultaneous use of $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ as both anode and cathode material with improved microstructure in solid oxide fuel cells. Electrochim. Acta, vol. 52, no. 1, pp. 278–284, 2006.

Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Cryst. A, vol. 32, p. 752-753, 1976.

Shao Z. y Haile S.M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. Nature, vol. 431, no. 7005, pp. 170–173, 2004.

Taguchi H., Kido H., Hirota K. The relationship between the crystal structure and electrical properties of K_2NiF_4 -type $(\text{Ca}_{2-x}\text{Nd}_x)\text{MnO}_4$. Solid State Sciences. vol. 25, p. 22-27, 2013.

Tu H.Y., Takeda Y., Imanishi N. y Yamamoto O. $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\square}$ (Ln= La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the electrode in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, vol. 117, pp. 277–281, 1999.

Vashook V.V., Tolochko S.P., Yushkevich I.I., Makhnach L.V., Kononyuk I.F., Altenburg H., Hauck J. y Ullmann H. Oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity of the solid solutions $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$). *Solid State Ionics*, vol. 110, pp. 245–253, 1998.

Verbraeken M., Blank D.H.A., Boukamp B.A., Hotappels P., Bouwmeester H.J.M., Mojet B.L. Advanced supporting anodes for Solid Oxide Fuel Cells. Tesis de maestría, Universidad de Twente, 2005.

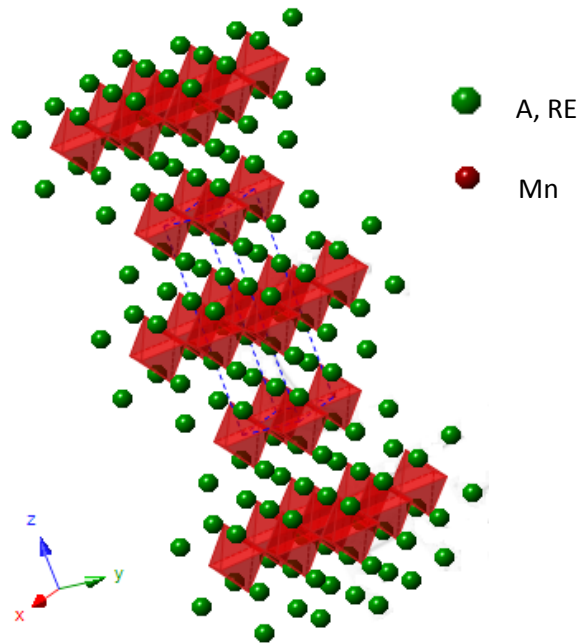
Yamashita T., Kubo K., Nakao K., Sakurai T., Ikegawa S., Sugiyama J. and Yamauchi H. Electrical and magnetic properties of $(\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{MnO}_4$ (A=La and Na). *Physical Review B*. Vol. 53, No 21, p. 14470-14474, 1995.

Young R.A. *The Rietveld Method*. Oxford University Press/IUCr, p. 1-38, 1993.

ANEXOS

ANEXO A

Figura A1. Representación gráfica de la estructura RP N=1 $(A,RE)_2MnO_4$

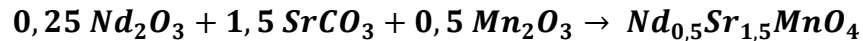


Fuente: [Autores]

ANEXO B

EJEMPLO DE CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA LOS PRECURSORES EN LA OBTENCIÓN DE LAS FASES $A_{2-x}RE_xMnO_4$ (A: Sr, Ca; RE: La, Nd) POR EL MÉTODO DE SINTESIS SOL-GEL

Adelante se explicitan los cálculos para la preparación de la fase $Nd_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$, cuya reacción balanceada se expresa de la siguiente manera:



Para determinar las cantidades estequiométricas a pesar de cada uno de los precursores, se debe conocer la cantidad a producir de la fase, para este caso serán 3 gramos. Ahora, se multiplica el coeficiente estequiométrico (CE) de cada precursor por su respectivo peso molecular (PM) y se realiza la sumatoria de estos tres valores que corresponden al peso molecular de la fase a sintetizar (PMF); a este valor se le multiplica la cantidad de gramos que se desean producir. Finalmente la cantidad que se requiere por cada precursor se puede expresar de la siguiente forma:

$$Cantidad\ de\ precursor = \frac{CE * PM}{PMF} * gramos\ a\ producir$$

De esta manera se pueden realizar los cálculos para todos los compuestos, excepto para el Óxido de Manganeso (Mn_2O_3), ya que en realidad se debe pesar es el Carbonato de Manganeso ($MnCO_3$). Por tanto, se debe calcular inicialmente la cantidad a pesar de Mn_2O_3 como se indicó en la anterior ecuación y este valor se multiplica por el factor (1,4867) que corresponde al valor obtenido en la prueba de pérdida de peso realizada a una temperatura de 700°C durante 5 horas con una rampa de calentamiento de 300°C.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de los cálculos realizados:

Tabla B1. Cantidades de precursores pesados para la síntesis de $Nd_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$

Precursor	Peso Molecular (g/mol)	Cantidad necesaria (g)
SrCO ₃	147,62	1,7277
Nd ₂ O ₃	336,48	0,6563
Mn ₂ O ₃	157,88	0,6159
MnCO ₃	114,946	0,6159*1,4867 = 0,9157

Fuente: [Autores]

Tabla B2. Composiciones sintetizadas de las fases de estudio

Fase de estudio	Composición
Sr _{2-x} Nd _x MnO ₄	0,5
Sr _{2-x} La _x MnO ₄	0,25; 0,5
Ca _{2-x} Nd _x MnO ₄	0,25; 0,4
Ca _{2-x} La _x MnO ₄	0,15; 0,25; 0,5

Fuente: [Autores]

Figura B1. Procedimiento Sol-Gel

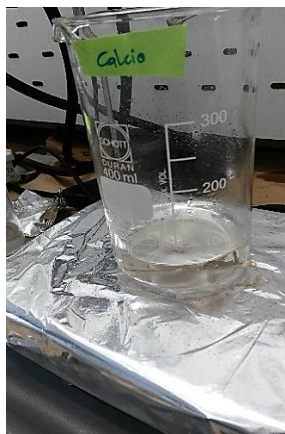


Fig. B1a

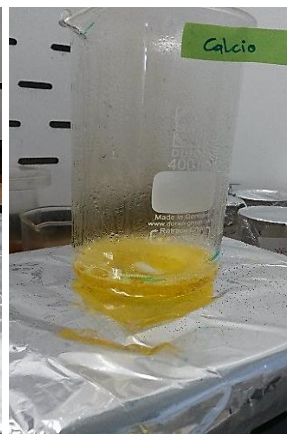


Fig. B1b



Fig. B1c



Fig. B1d



Fig. B1e



Fig. B1f

Fuente: [Autores]

ANEXO C

GENERALIDADES DEL PROGRAMA FULLPROF

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

EL METODO RIETVELD

El método de Rietveld [32] es un procedimiento de minimización complejo que permite modificar ligeramente un modelo preconcebido basado en un conocimiento previo externo, con el fin de ajustarlo a un patrón experimental. Los parámetros de partida para este modelo deben similares a los valores finales, teniendo en cuenta que la secuencia en la que los diferentes parámetros son refinados influyen notoriamente en el resultado final. Este método es un proceso de refinamiento estructural que utiliza cada punto del patrón como un dato de observación.

El ajuste de los perfiles de difracción es llevado a cabo punto a punto en el difractograma, permitiendo realizar un proceso de ajuste iterativo hasta alcanzar una convergencia entre lo teórico y lo experimental. En esta tesis, los refinamientos fueron realizados usando el programa Fullprof [33] y su interfaz gráfica WinPLOT. Los valores de desviaciones estándar fueron calculados tomando en cuenta la corrección de la Ecuación de Berar y Lelann.

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

- Las características del instrumento (la curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a los desajustes del goniómetro, geometría experimental, características del detector).
- Parámetros estructurales (parámetros de celda unidad, posiciones atómicas, ocupaciones atómicas, desplazamientos atómicos).
- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino medio y microtensiones, defectos estructurales).
- Parámetros de la muestra (orientación preferencial, estrés residual, excentricidad, grosor, transparencia, absorción y fracciones de fase). Los parámetros refinados fueron: función del background, posición zero point, factor de escala, parámetros de la celda unidad, contribución a la forma del pico, parámetros U, V, W y coeficientes asimétricos.

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

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

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

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

Donde:

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

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

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

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

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

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

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

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

Parámetros de pico

La forma del pico es un factor de importancia a la hora de estudiar una muestra por difracción de polvo. El correcto refinamiento de la forma de pico es fundamental no solo para un ajuste visual razonable entre la intensidad calculada y la observada, sino para que los valores de los parámetros estructurales de la muestra, dependientes de la intensidad integrada, tengan sentido físico. Si bien, en un perfil de difracción se observa que H (el ancho máximo a la altura media del pico) es función del módulo del vector de dispersión, en ausencia de anisotropía por tamaño de cristales o tensiones reticulares, la función H puede modelarse empíricamente. Esto hace que el parámetro H de cada pico no sea una de las variables en el ajuste, en lugar se ajustan los coeficientes de las ecuaciones que describen la variación del ancho máximo a la altura media del pico con 2θ . Por ejemplo el caso de la ecuación de Cagliotti, Pauletti y Ricci que describe la variación de H con θ para perfiles Gaussianos (3):

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

El refinamiento de Rietveld emplea una función de perfil que modela los picos de difracción, por medio del ancho a la altura media, la asimetría, la orientación

preferencial, el fondo, etc., las funciones más utilizadas son la Gaussiana (G), Lorentziana (L), Pseudo-Voigt y Pearson VII.

Generalmente, el procedimiento práctico utilizado para ajustar el modelo a los datos y evitar falsos mínimos exige trabajar con modelos parciales cada vez más complejos donde una serie de valores razonables $(x_1, \dots, x_{m-n})_0$ de los parámetros iniciales se dejan fijos, permitiendo al subconjunto (x_{m-n+1}, \dots, x_m) variar hasta alcanzar el mínimo. El modelo se va ampliando a medida que el ajuste va mejorando y la función de minimización se va acercando al mínimo absoluto hasta lograr, en forma razonable, que todos los parámetros del modelo puedan ser libres de variar simultáneamente de forma estable. La selección de los distintos modelos estructurales de las respectivas fases a refinar por el método de Rietveld, pueden ser tomados a partir de las diferentes bases de datos de estructuras cristalinas, tales como la *ICSD* (*International Centre Structural Database*) (ver <http://barns.ill.fr/dif/icsd/>), la base de datos del Sistema Estructural de la Cambridge (*The Cambridge Structural Database System*) (ver www.ccdc.cam.ac.uk) y la *IUCr* (*International Unión Crystallographic*) en un Round Robin de Análisis Cuantitativo de Fases (<http://www.iucr.ac.uk/iucr-top/comm/cpd/QARR/data-kit.htm>).

Criterios de ajuste

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

patrón pesado), R_{exp} (R-experimental), y el χ^2 cuyas expresiones se muestran a continuación:

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

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

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

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

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

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

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

χ^2 es el parámetro utilizado para realizar el *test* de bondad de ajuste (GOF: *goodness of fit*). Numéricamente igual a la raíz cuadrada de S_y dividido entre la diferencia del número de observaciones (N) y el número de parámetros ajustados

(P). Su expresión está relacionada con los parámetros R_{wp} y R_e . Este valor tiende a 1 cuando el ajuste es perfecto, pero cuando toma valores inferiores a 1 se puede concluir que la calidad de los datos (estadística de conteo en cada punto, número de puntos, etc.) es insuficiente para describir el número de parámetros que se está intentando ajustar. Debe optarse por un modelo más sencillo u obtener un conjunto de datos más adecuado al modelo. Además de los parámetros de ajuste mencionados anteriormente existen otros, como son el R_B (Factor R - Bragg) y el R_F (Factor R –estructura) que se calculan para asesorar al experimentador sobre el ajuste de las intensidades calculadas I_c (mediante integración de la curva ajustada a los máximos experimentales) a las intensidades observadas I_o (determinadas mediante la integración numérica de los picos en la región determinada por el modelo).

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

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

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

Aunque se han mencionado 6 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de éste puede obtenerse durante el experimento, es decir, mediante la inspección visual de la curva y_i vs. 2θ cuando es representada junto con la curva y_{ci} vs. 2θ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es

muy útil representar, la curva de diferencia de intensidades ($y_i - y_{ci}$) vs. 2θ . En ésta última, es muy sencillo detectar errores en el ajuste de la intensidad, la forma del pico, el background, etc., en regiones puntuales del perfil de difracción que poco afectan a los parámetros globales del ajuste. Por lo tanto, todos los programas de refinamiento de Rietveld cuentan con un programa gráfico que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática. †

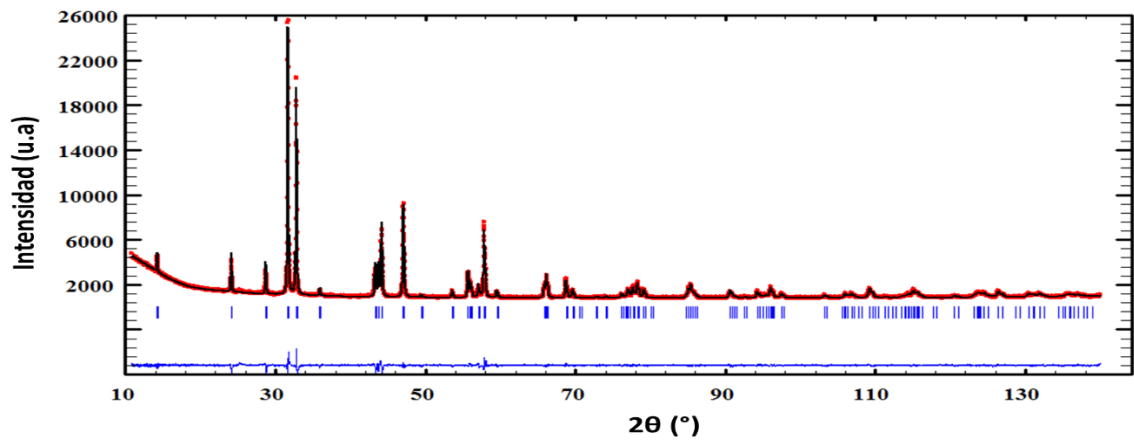
† SANDOVAL, Mónica V., Notas Personales (UIS, 2012).

ANEXO D

RESULTADOS GRAFICOS DE REFINAMIENTOS ESTRUCTURALES POR METODO RIETVELD

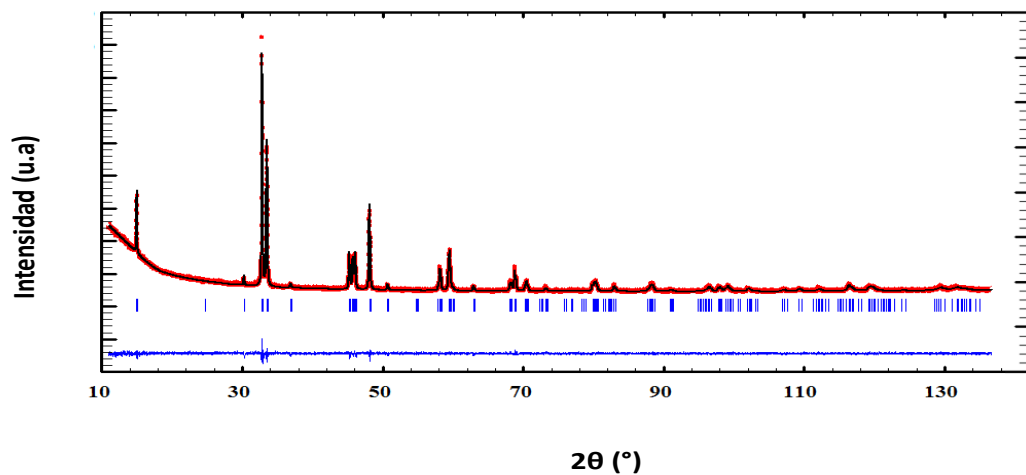
En las figuras D1 a D10, los difractogramas experimentales están representados por una línea punteada roja, los calculados por una línea solida negra y la diferencia por una línea azul.

Figura D1. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld para la fase $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,50}\text{MnO}_4$ sintetizada.



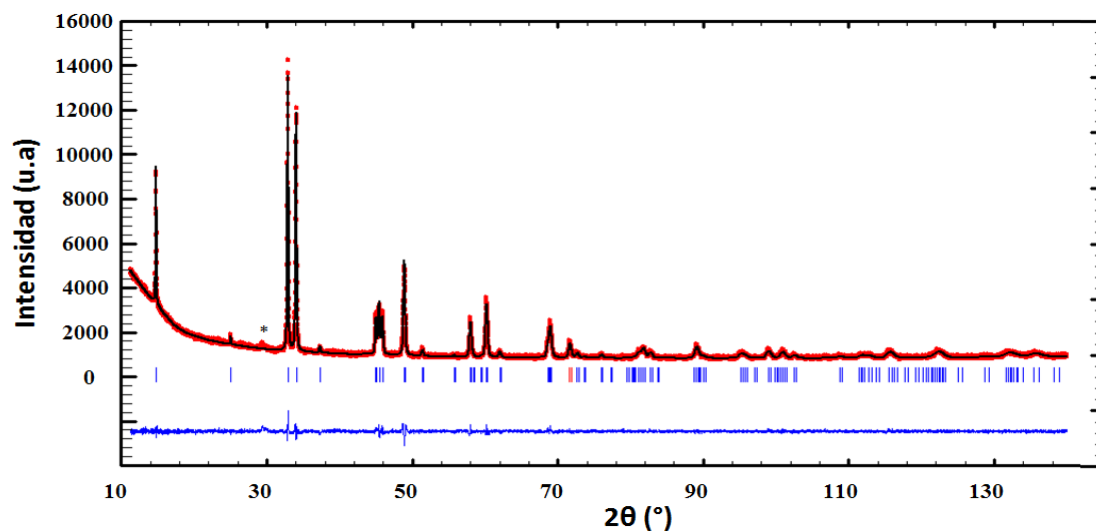
Fuente: [Autores]

Figura D2. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld para la fase $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,60}\text{MnO}_4$ sintetizada.



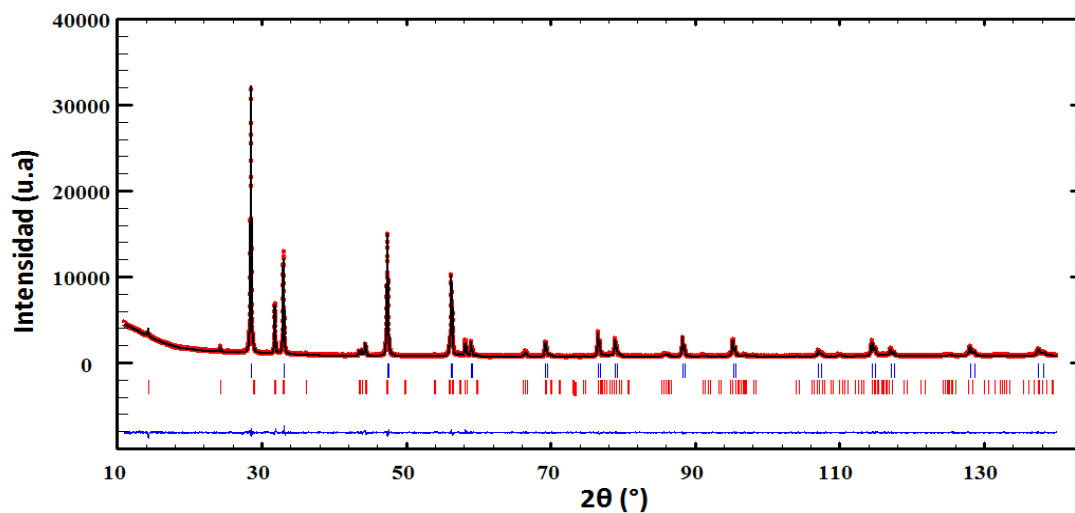
Fuente: [Autores]

Figura D3. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld para la fase $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ sintetizada.



Fuente: [Autores]

Figura D4. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld para la mezcla de $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,50}\text{MnO}_4$ + GDC antes de ser calcinada.



Fuente: [Autores]

Figura D5. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld de la mezcla $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ + GDC después de calcinarla a $1100^\circ\text{C}/10\text{h}$

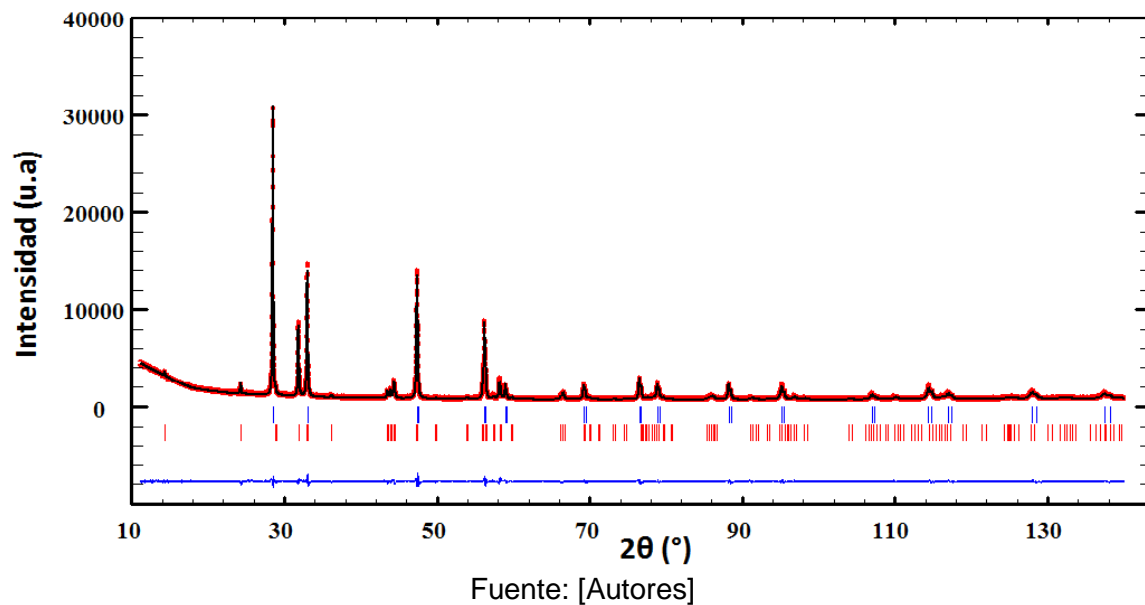


Figura D6. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld para la mezcla de $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,60}\text{MnO}_4$ + GDC antes de ser calcinada

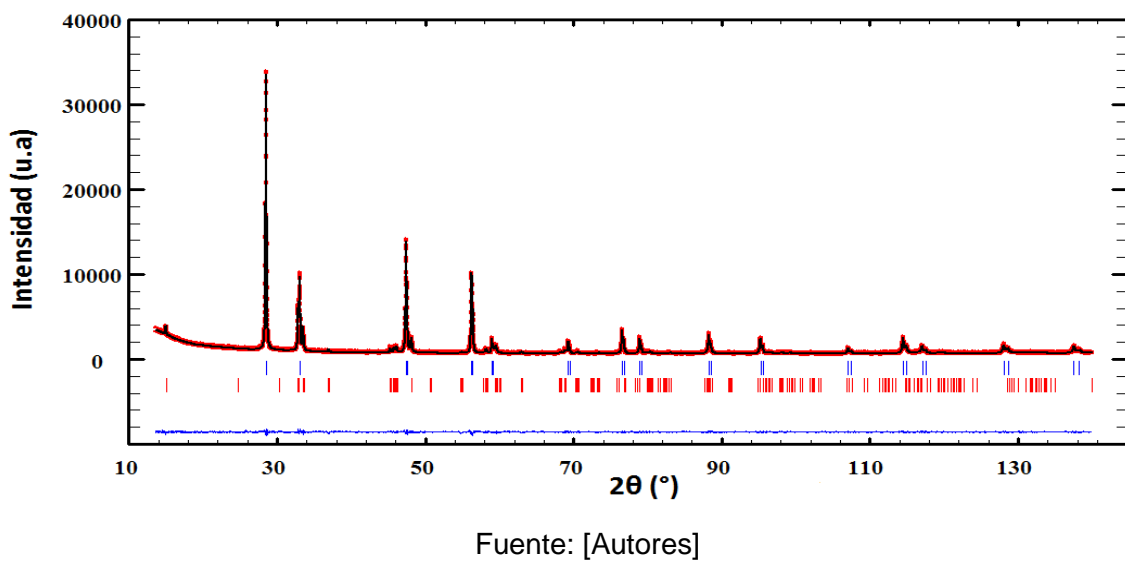
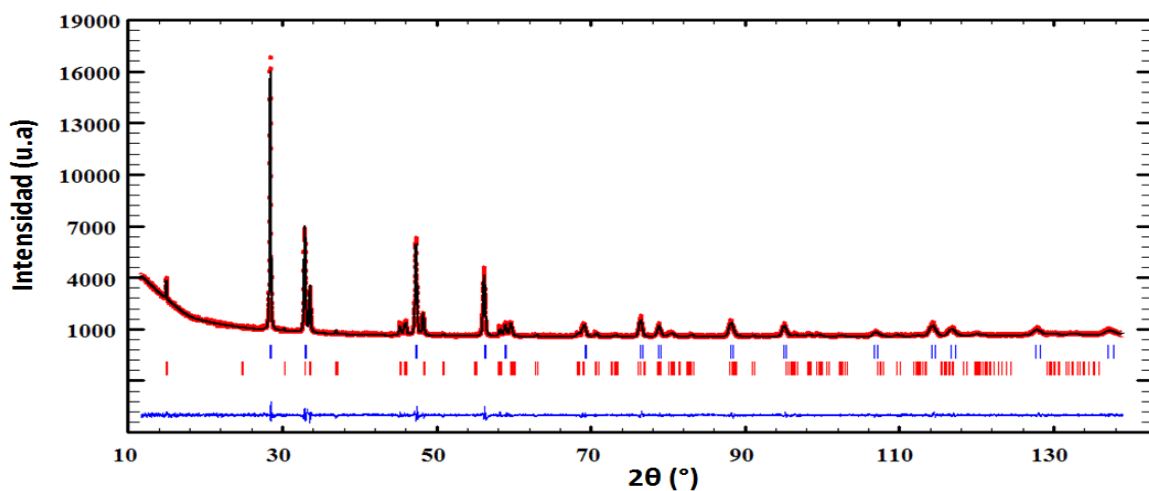
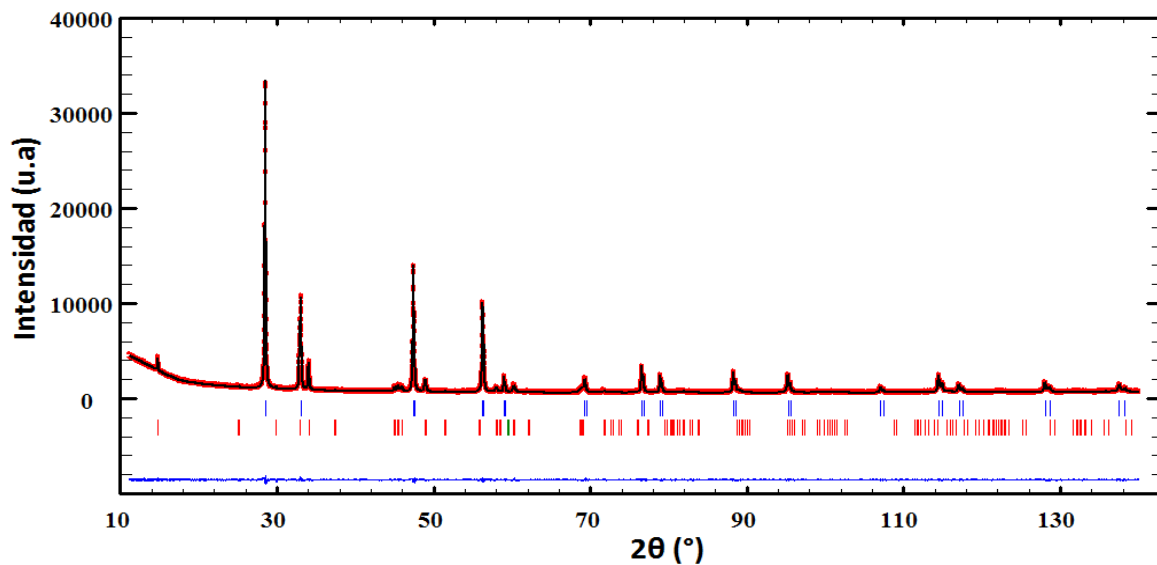


Figura D7. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld para la mezcla de $\text{Nd}_{0,4}\text{Ca}_{1,60}\text{MnO}_4$ + GDC después de ser calcinada a 1100°C en aire.



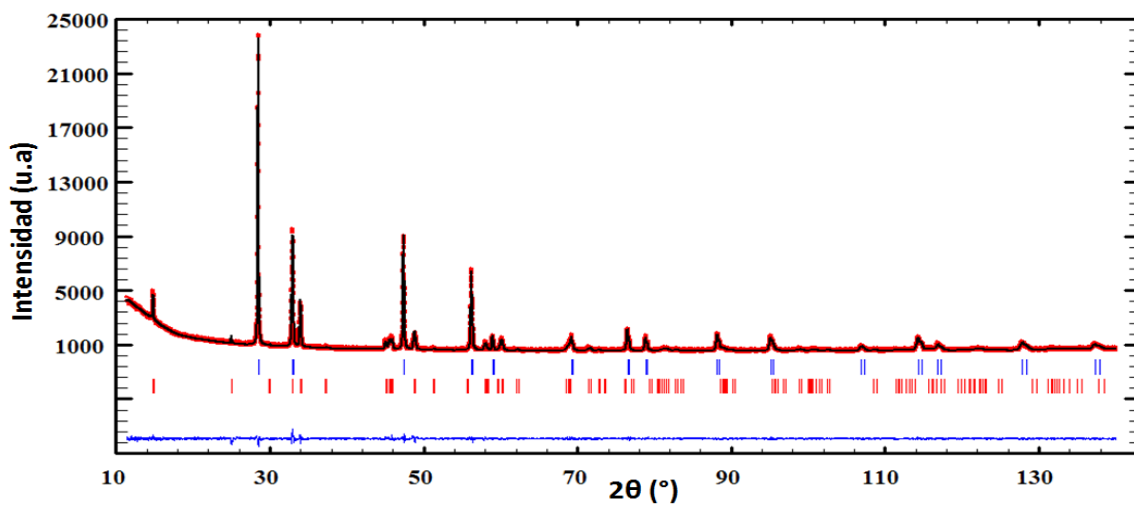
Fuente: [Autores]

Figura D8. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld para la mezcla de $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ + GDC antes de ser calcinada.



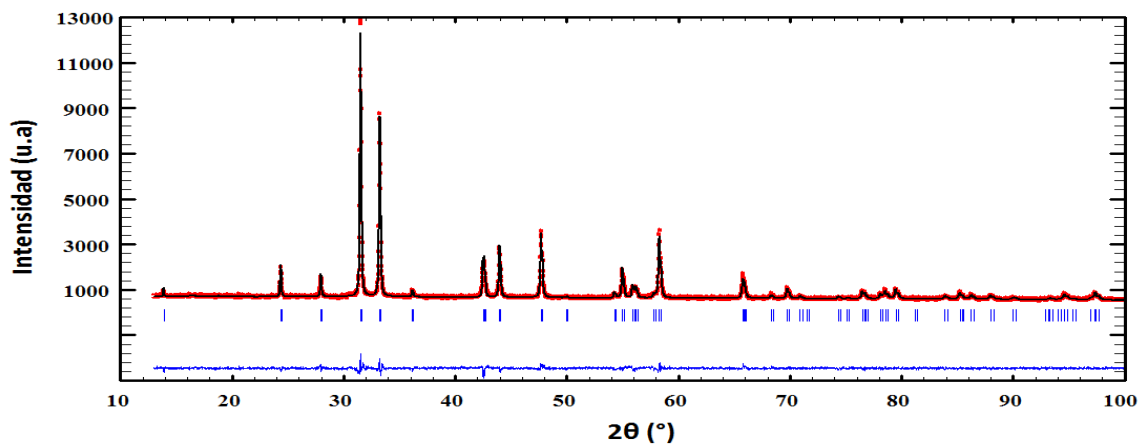
Fuente: [Autores]

Figura D9. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld para la mezcla de $\text{La}_{0,15}\text{Ca}_{1,85}\text{MnO}_4$ + GDC después de ser calcinada a 1100°C en aire.



Fuente: [Autores]

Figura D10. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld de $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ después de la prueba de reducción.



Fuente: [Autores]