

**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**

FREDDY LIBARDO DURÁN MARTÍNEZ

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

2012

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ DE
ESTRUCTURA RUDDLESSEN-POPPER ($n=1$) COMO MATERIAL DE ÁNODO
DE CELDAS DE COMBUSTIBLE SOFC**

FREDDY LIBARDO DURÁN MARTÍNEZ

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

Prof. GILLES HENRI GAUTHIER

Co-Director

Prof. ROSE-NOËLLE VANNIER

Prof. CAROLINE PIROVANO

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

2012

DEDICATORIA

A mis padres que son mi apoyo, mi seguro, mi roca... por quienes me esfuerzo y doy mi máximo cada día, quienes siempre me regalan una mirada dulce y una frase de aliento, quienes siempre están dispuestos a hacer sacrificios por mí, quienes aguardan mi llegada siempre con la misma emoción, a quienes amo con todo mi corazón.

A mi hermanita, siempre mi pequeña, motivo de miles de sonrisas, juegos, deseos, sueños... momentos de completa complicidad. Pero cierto, sobre todo, de sonrisas!

A mi familia: mis primas y primos, mis tías y tíos, mis abuelas y abuelos, los partícipes en la consolidación de la unidad familiar, valor del cual estoy muy orgulloso.

A mis amigos, mis compañeros de risas, trabajo, de lucha por vencer cada obstáculo y con quienes en el diario vivir estudiantil, compartieron todo tipo de experiencias que esta casa llamada UIS nos ofrecía.

Freddy Libardo Durán Martínez

AGRADECIMIENTOS

“No hay mejor sentimiento que el reconocimiento expresado”. Por ello, el autor manifiesta su gratitud:

De manera muy especial y afectiva al Dr. Gilles Gauthier quién no sólo como profesor apoyó, orientó y gestó con sabiduría y paciencia cada uno de los pasos para lograr esta meta sino que además, materializó la posibilidad de interacción con otras personalidades que también son autoridad en la materia.

A la Dra. Rose-Noëlle Vannier y la Dra. Caroline Pirovano, por recibirme en su equipo de investigación y brindarme los elementos necesarios para enriquecerme tanto académica como personalmente.

A la Universidad Industrial Santander, especialmente a la Escuela de Ingeniería Química y sus docentes, en cabeza de Dr. Dionisio Laverde, responsables de mi formación y a la Oficina de Relaciones Exteriores, dirigida por el Dr. Álvaro Ramírez, por su apoyo a mi proyecto en el exterior.

A la Universidad de Ciencia y Tecnología de Lille a través de RI y la DIRVED por el apoyo financiero a este proyecto.

A la Escuela Nacional Superior de Química de Lille, en especial a la Oficina de Servicios Internacionales dirigida por la Dra. Zahia Turpin, por su gran apoyo administrativo antes y durante mi estancia de investigación.

A todo el personal técnico de la Unidad de Catálisis et Química del Sólido (UCCS) así como al laboratorio de especializados y de procesos de la Escuela de Ingeniería Química, por su colaboración en las experiencias realizadas.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. MARCO TEORICO	15
1.1 CELDA DE COMBUSTIBLE (CC)	15
1.2 CELDAS DE COMBUSTIBLES DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)	16
1.3 CONDUCTORES MIXTOS	18
1.3.1 Estructura Perovskita	18
1.3.2 Estructura RP	19
2. METODOLOGÍA	21
2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS	21
2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	21
2.2.1 Síntesis del material	22
2.2.2 Análisis	23
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	25
3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL A TEMPERATURA AMBIENTE	25
3.2 ESTUDIO DE ESTABILIDAD TÉRMICA EN ATMÓSFERA CONTROLADA	27
CONCLUSIONES	36
RECOMENDACIONES	37
BIBLIOGRAFÍA	38
ANEXOS	43

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Principios básicos de funcionamiento de una CC.	15
Figura 2. Microestructura de la sección transversal de una SOFC.	17
Figura 3. Perovskita: (a) estructura poliédrica, (b) estructura laminar	19
Figura 4. Estructura Cristalina de $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{MnO}_4$	20
Figura 5. Metodología experimental	21
Figura 6. Esquema de difractómetro en geometría θ - θ	23
Figura 7. DRX al ambiente de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ (azul) – PDF 01-83-1898 (rojo)	25
Figura 8. Afinamiento de parámetros de red a y c de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ – <i>I4/mmm</i>	26
Figura 9. Programa de temperatura – DRX AT	27
Figura 10. DRX en medio oxidante (aire seco) de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$	27
Figura 11. (a) $a = f(T)$ en el aire (b) $c = f(T)$ en el aire	28
Figura 12. DRX en medio reductor (3% H_2/N_2 seco) de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$	30
Figura 13 (a) $a = f(T)$ en aire y 3% H_2/N_2 (b) $c = f(T)$ en aire y 3% H_2/N_2	30
Figura 14. $V = f(T)$	31
Figura 15. Termograma de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ en medio reductor - 5% H_2/N_2	32
Figura 16. Patrones de difracción electrónica del material (izq.) y su fase reducida (der.)	33
Figura 17. DRX en aire - reoxidación de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$	34
Figura 18. (a) $a = f(T)$ después del ciclo redox	34
Figura 18. (b) $c = f(T)$ después del ciclo redox	35

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Tipos de CC principales y sus características.	16
Tabla 2. Reactivos, pureza y laboratorio	21
Tabla 3. Parámetros de red y factores de ajuste de la fase sintetizada	26
Tabla 4. Coeficiente de Expansión Térmica	28
Tabla 5. Radios iónicos del Mn en coordinancia 6	29

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Ejemplo de cálculo de la cantidad estequiométrica de los precursores para el método Citrato-Nitrato	43
Anexo B. Generalidades del programa FULLPROF	45

LISTA DE ABREVIATURAS

ATG	Análisis Termogravimétrico
CC	Celda de Combustible
CET	Coeficiente de Expansión Térmica
DRX	Difracción de Rayos X
DRX AT	Difracción de Rayos X a Alta Temperatura
FP	Fullprof
GEI	Gas de Efecto Invernadero
RP	Ruddlesden-Popper
TA	Temperatura Ambiente
RX	Rayos X
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell (Celda de Combustible de Oxido Sólido)

RESUMEN

TITULO: 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*

AUTORES: DURÁN MARTÍNEZ, Freddy Libardo**

PALABRAS CLAVES: SOFCs, ánodo, manganitas, fases tipo K_2NiF_4 , estabilidad.

DESCRIPCIÓN:

Las celdas de combustible son consideradas como una tecnología alternativa que contribuye al suministro de energía de manera altamente eficiente y con emisiones cero. Entre los diferentes tipos, sobresalen las SOFCs (del inglés Solid Oxide Fuel Cells), especiales por su alta temperatura de operación que permite el reformado interno del combustible, hecho que le posibilita el uso de combustibles diferentes al hidrógeno, actualmente empleado. Por tal motivo, se investigan nuevos materiales con el fin de usarlos en el ánodo (electrodo de combustible). Es aquí donde surge el interés por las manganitas de estructura Ruddlesden-Popper (RP), $n=1$, familia ya considerada como posible material de cátodo por sus interesantes propiedades de transporte y excelente estabilidad termoquímica.

La primera parte de este trabajo describe el proceso de síntesis por el método Citrato-Nitrato del material $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ de estructura RP ($n=1$), que presenta una estructura cristalina de tipo K_2NiF_4 (grupo espacial $I4/mmm$) y parámetros de red $a = 3,8644(7) \text{ \AA}$ and $c = 12,427(4) \text{ \AA}$. En seguida, se examina la estabilidad y la expansión térmica en aire e hidrógeno usando la difracción de rayos X *in situ* a alta temperatura y análisis ATG. Se encontró que el material permanece estable hasta 850°C tanto en atmósfera oxidante como reductora. Además, evidencia una transformación reversible entre los ciclos de oxidación y reducción.

*Trabajo de Grado. Modalidad Pasantía de Investigación

**Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química. Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE). Director: Gilles H. Gauthier

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ OF RUDDLESDEN-POPPER STRUCTURE ($n=1$) AS SOFC ANODE MATERIAL*

AUTHORS: DURÁN MARTÍNEZ, Freddy Libardo**

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

DESCRIPTION:

Fuel cells are considered as an alternative technology that contributes to energy supply in a highly efficient and zero emission manner. Among the different types, SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) is known for its high operating temperature, which allows the fuel internal reforming, what make it possible the use of other fuels than currently used hydrogen. For such purpose, we investigated new materials with potential application in the anode (fuel electrode). Our interest focuses on manganites with Ruddlesden-Popper (RP) structure, $n = 1$, family that has been as possible cathode materials for their interesting transport properties and excellent thermochemical stability.

Single phased $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ has been prepared by citrate-nitrate method. It presents the K_2NiF_4 -type crystal structure (space group $I4/mmm$) with tetragonal lattice constants $a = 3.8644(7) \text{ \AA}$ and $c = 12.427(4) \text{ \AA}$. The stability and thermal expansion in air and hydrogen were examined via the use of *in situ* high temperature X-ray diffraction. It was found that this material remained stable up to a temperature of $850 \text{ }^\circ\text{C}$ in both oxidizing and reducing atmosphere. In addition, evidence of a reversible transformation between oxidation and reduction cycles has been showed.

*Research Work

**Physical-Chemical Engineering College. Chemical Engineering Department. Structural Chemistry Research Group (GIQUE). Advisor PhD Gilles H. Gauthier

INTRODUCCIÓN

El agotamiento de los recursos tradicionales de energía, cuya extracción, manipulación y consumo implica un fuerte impacto sobre el planeta y sus habitantes, impulsa el desarrollo de tecnologías alternativas como solución a la demanda energética de la mayoría de los países del mundo. Las celdas de combustible (CC) son consideradas como una de esas formas ya que trabajan de manera altamente eficiente y son, idealmente, de emisiones cero en contraste con las tecnologías tradicionales que continúan generando cantidades elevadas de dióxido de carbono (CO_2).^[1]

Existen diferentes clases de CC que se diferencian, principalmente, por el electrolito que utilizan y la temperatura a la que operan. El presente trabajo se centra en las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFCs, del inglés Solid Oxide Fuel Cells), especialmente en el material de ánodo donde se busca ampliar la gama de combustibles a utilizar que generen las mismas ventajas que el hidrógeno, actualmente empleado. Es aquí donde surge el interés por las manganitas de estructura Ruddlesden-Popper (RP), $n=1$, estructura ya considerada en varios materiales de cátodo por sus interesantes propiedades de transporte^[2,3] y excelente estabilidad termoquímica.^[4]

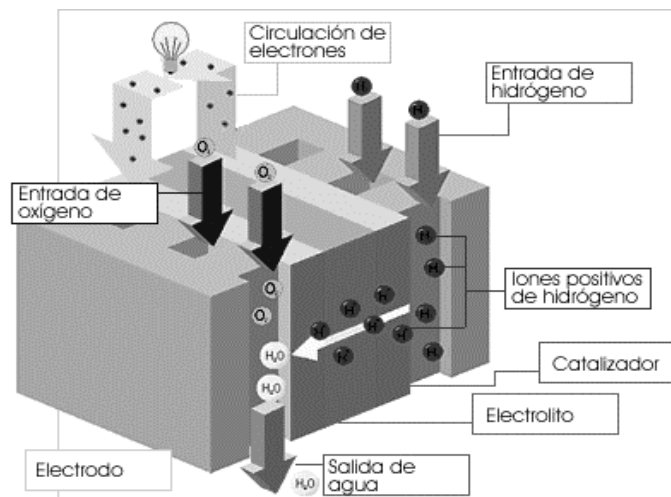
Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, este documento presenta el estudio llevado a cabo en colaboración con la Unidad de Catálisis y Química del Sólido (UCCS) de la Escuela Nacional Superior de Química de Lille (Francia) que consiste en la síntesis del material $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ de estructura RP ($n=1$), focalizándose en el estudio de su estabilidad térmica en atmósfera controlada. Las principales técnicas de análisis serán, en primer lugar, la Difracción de Rayos X en polvo (DRX) y el Análisis Termogravimétrico (ATG), en medio reductor y oxidante.

1. MARCO TEORICO

1.1 CELDA DE COMBUSTIBLE (CC)

Las CCs son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química en eléctrica (similar a una batería) mediante reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar en los electrodos, generando una corriente constante de electrones ya que está diseñada para permitir el reabastecimiento continuo de los reactivos consumidos (Figura 1), es decir, produce electricidad de una fuente externa de manera continua mientras la celda sea alimentada con la cantidad suficiente de reactantes (combustible y oxidante). [5]

Figura 1. Principios básicos de funcionamiento de una CC.



Fuente: CALDERÓN, M., MESA, L., Scientia et Technica Año X, N° 25, 2004.

Existen varios tipos de CC que se diferencian principalmente por el electrolito, el cual determina su fabricación, aplicación y el rango de trabajo de sus variables (temperatura, presión, condiciones de fluidización de los reactantes, etc.). En la Tabla 1 se comparan los principales tipos de CC con sus características más

representativas. El carburante que permite un funcionamiento ideal es el hidrógeno que, sin embargo, presenta problemas técnicos que en ocasiones limitan el sistema de distribución. Por tal motivo, las miradas están puestas en las Celdas de Combustible de Óxido Sólido, SOFCs, ya que permiten el uso directo de hidrocarburos tales como el biogás o el metano, más estable y económico y principal constituyente del gas natural. ^[6]

Tabla 1. Tipos de CC principales y sus características.

Tipo	Electrolito	Temperatura de trabajo	Combustible	Ventajas	Desventajas
Poliméricas (PEM)	Membrana polimérica (Nafión®)	30-100 °C	H ₂	Baja temperatura Arranque rápido Electrolito sólido	H ₂ puro. Catalizadores costosos
Alcalinas (AFC)	KOH (líquido)	65-220 °C	H ₂	Mejores prestaciones de corriente debido a su rápida reacción catódica	Requiere eliminación de CO ₂ del oxidante y combustible
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄	175-200 °C	H ₂	Posible eficiencia de 85% con cogeneración de calor	Catalizador de Pt. Corriente y potencia bajas; peso y tamaño adecuados
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Li, Na, K	600-1000 °C	C _x H _y	Altas temperaturas: mejor conductividad y mayor corriente.	Altas temperaturas facilitan ruptura de elementos
Óxido Sólido (SOFC)	(Zr,Y)O ₂	600-1000 °C	C _x H _y	Altas temperaturas: mejor conductividad y mayor corriente	Altas temperaturas facilitan ruptura de elementos
Conversión directa de metanol (DMFC)	Nafión®	30-100 °C	CH ₃ OH	Combustible líquido, tecnología cercana a la PEM	Lentitud de reacción comparada con la PEM. Migración de combustible del ánodo al cátodo a través de la membrana

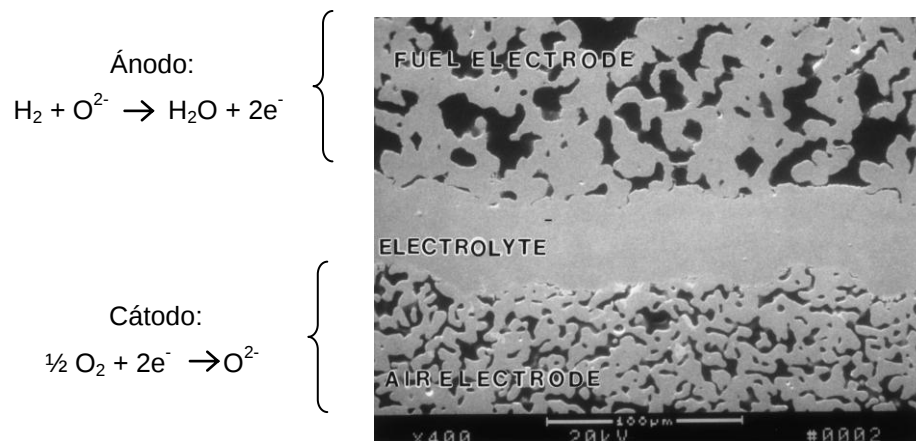
Fuente: GÓMEZ R., Pedro. Mundo Científico. Abril, 2002, N° 233, p. 66-71

1.2 CELDAS DE COMBUSTIBLES DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

La SOFC, cuya especificidad radica en la “alta temperatura” de operación (600 – 1000 °C, necesaria para activar térmicamente tanto la conductividad iónica como las reacciones electroquímicas en los electrodos) permite, a diferencia de los otros tipos de CCs, la utilización de una gran variedad de combustibles carbonados debido a que éstos son reformados dentro de la celda misma sin necesidad de un reformado exterior con la ventaja de un diseño simple del sistema. ^[7] Además, el

uso de conductores sólidos de oxígeno elimina la corrosión y los problemas de manejo del electrolito que si están presentes en otros tipos de CC. El estado del arte de las SOFCs está basado en los materiales estándar siguientes: YSZ (una cerámica de zirconia - ZrO_2 - estabilizada con $\sim 8\%$ mol de Y_2O_3 ^[8]) para el electrolito, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ para el cátodo y el cermet Ni/YSZ para el ánodo (compuesto de 2 fases sólidas: níquel metálico a 50-60 vol.% y YSZ a 40-50 vol.%*, el material siendo poroso en un 20-40 vol.%) para el ánodo ^[9]. La Figura 2 muestra la microestructura de una celda SOFC elaborada por la empresa Siemens Westinghouse la cual consiste del electrodo del aire (cátodo), el electrolito y el electrodo del combustible (ánodo)*.

Figura 2. Microestructura de la sección transversal de una SOFC.



Fuente: SINGHAL, S.C, Solid State Ionics 135 (2000) 305-313

Debido a la complejidad que implica considerar combustibles diferentes al hidrógeno, pocas alternativas se han ensayado. El problema radica en que, en el ánodo, el cermet Ni/YSZ se envenena muy rápidamente con un combustible carbonado debido a la reacción de craqueo catalítico, cinéticamente más rápida que las reacciones de oxidación o de vaporeformado con el agua producida ^[10-14] debido a la presencia de níquel que cataliza tanto las reacciones necesarias para el funcionamiento de la celda como las parásitas.

* Porcentaje en fase sólida

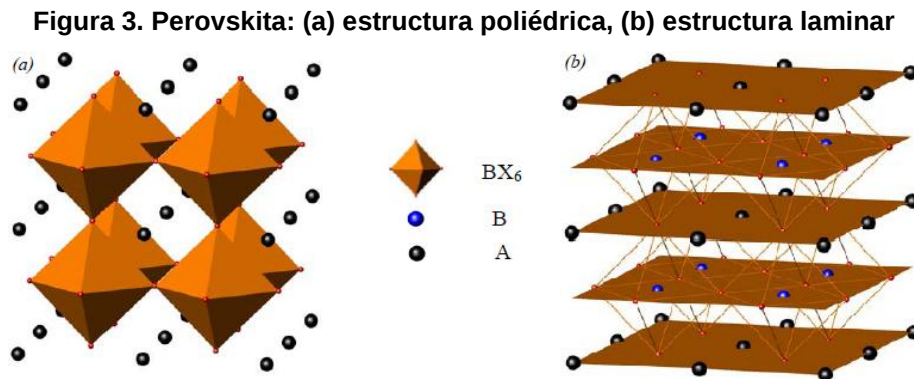
Para solucionar los inconvenientes que acarrea la presencia del Ni en el ánodo, se ha planteado el posible reemplazo del Ni-YSZ por materiales de tipo óxido mixto, los cuales pueden exhibir conductividad tanto iónica como electrónica (MIEC, del inglés Mixed Ionic Electronic Conductor), aumenten el área de la reacción de oxidación, sean insensibles al azufre y eliminen (casi totalmente) la formación de carbono debido a la mayor disponibilidad de oxígeno.

1.3 CONDUCTORES MIXTOS

Para que un MIEC actúe como ánodo eficiente y colector de corriente, debe llenar varios requisitos: (i) alta conductividad iónica, $\sigma_i \geq 0.1$ S/cm y una alta conductividad electrónica, $\sigma_e \geq 100$ S/cm, en las condiciones de operación; (ii) estabilidad dimensional y termodinámica sobre amplios rangos de presión parcial de oxígeno y temperatura; (iii) buen coeficiente de expansión térmica que se ajuste al electrolito; (iv) compatibilidad química con el electrolito durante la fabricación y operación; y (v) alta actividad electrocatalítica para la oxidación del combustible. ^[15] Los candidatos con las propiedades idóneas para esta aplicación pertenecen, en una inmensa mayoría, a la familia de la estructura cristalina perovskita y en particular, las cromomanganitas y titanatos de La/Sr (LSCM ^[16, 17] y LST ^[18-20], respectivamente). En la actualidad, estos óxidos conductores mixtos son estudiados para su posible utilización en aplicaciones electroquímicas de alta temperatura como membranas de separación de oxígeno, reactores para la oxidación de metano, SOFCs y celdas de electrólisis del agua a óxido sólido. ^[21]

1.3.1 Estructura Perovskita. La fórmula general de la perovskita es ABX_3 , donde los *cationes A* son generalmente alcalinotérreos o iones lantánidos, los *cationes B* son esencialmente metales de transición y los *aniones X* pueden ser oxígeno o halogenuro; sin embargo, la mayoría de los elementos de la tabla periódica pueden ser encontrados en los compuestos variantes de esta estructura. La perovskita puede ser descrita como un marco de octaedros BX_6 de esquinas

compartidas, con los *cationes A* localizados en los intersticios y rodeados por 8 octaedros (Figura 3a); otra forma de verla, la cual es muy útil para describir sus variantes, es considerarla como un arreglo alternado de capas rock salt AX (como NaCl) y capas BX₂ (Figura 3b).



Fuente: H.Z.I. El Shinawi, Ph. D thesis, University of Birmingham (UK), 2010.

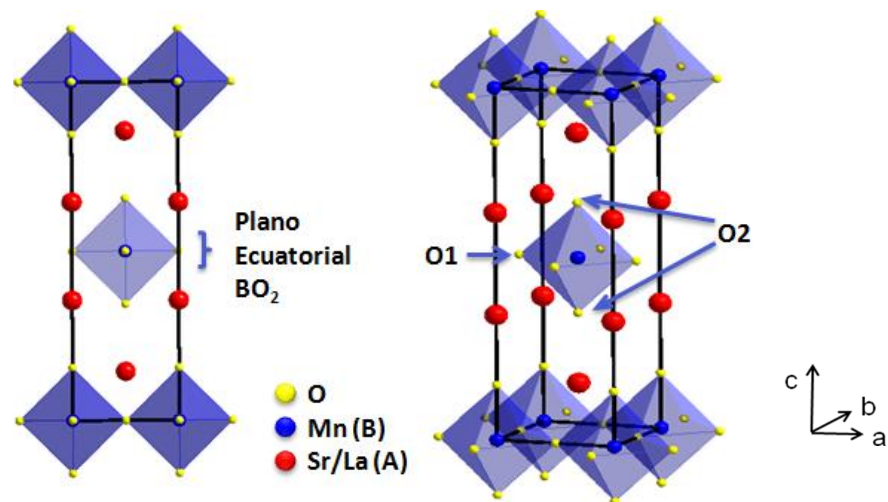
Una segunda dimensión de la diversidad estructural de las perovskitas es su alta tolerancia hacia la baja dimensionalidad que, observando la Figura 3b, radica en la formación de láminas (2D) y la posibilidad de interrumpir dicho apilamiento con el crecimiento de entidades intermedias lo cual nos da una noción de la flexibilidad de estas capas, hecho que resulta realmente interesante y da origen a varias series homólogas de familias de estructuras derivada de la perovskita como lo son las fases de Dion-Jacobson, Aurivillius y Ruddlesden-Popper (RP), la última, siendo, objeto de estudio de esta investigación. ^[22]

1.3.2 Estructura RP. Las series de RP son un ejemplo básico e importante en el cual el apilamiento alternado (AO-BO₂)_n es interrumpido por una capa adicional AO; dicha alteración da origen a la formula general A_{n+1}B_nO_{3n+1}, donde n = 1, 2, 3, 4...∞. Una propiedad muy llamativa en ese tipo de estructuras es la alta susceptibilidad a la no-estequiometría, la cual es muy común para el anión. Bajas concentraciones de vacancias de ión óxido frecuentemente se encuentran desordenadas resultando en potenciales aplicaciones del material como MIEC. Sin

embargo, un alto grado de deficiencia en oxígeno usualmente conlleva a estructuras ordenadas las cuales exhiben interesantes propiedades electrónicas, estructurales y magnéticas.

La estructura centro de este estudio hace parte de la fase RP $n = 1$, una manganita de La/Sr cuya fórmula general $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{MnO}_{4\pm\delta}$ (Figura 4) del tipo K_2NiF_4 , de la cual se ha reportado una mayor estabilidad termoquímica comparada con la estructura perovskita. Además, permite acomodar una gran cantidad de no-estequiometría en oxígeno, lo que provoca una fuerte anisotropía estructural representada en la planaridad de la estructura (baja dimensionalidad) y en los túneles formados originados por vacancias ordenadas de oxígenos, frecuentemente producidas en el plano ecuatorial BO_2 de la estructura (sitios O1), cuando el material es sometido a un ambiente reductor. [22,23]

Figura 4. Estructura Cristalina de $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{MnO}_4$



Fuente: El autor

2. METODOLOGÍA

2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

Para la realización de la presente investigación, se hizo uso de los siguientes reactivos (Tabla 2): carbonato de estroncio (II), óxido de lantano (III), carbonato de manganeso (II), ácido nítrico y ácido cítrico. Para las diferentes calcinaciones, se usó un horno Nabertherm 1700 y un epiradiador IR (infrarrojo).

Tabla 2. RACTIVOS, PUREZA Y LABORATORIO

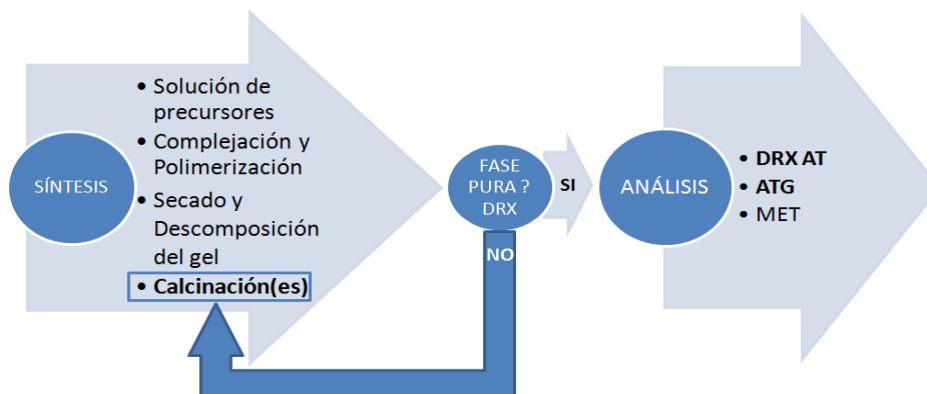
Reactivo	SrCO ₃	La ₂ O ₃	MnCO ₃	C ₆ H ₈ O ₇	HNO ₃
Pureza	≥ 99,9 %	≥ 99,99 %	≥ 99,9 %	≥ 99 %	65 % p/p
Laboratorio	Sigma Aldrich	Sigma Aldrich	Alfa Aesar	Prolabo	Merck

Fuente: El autor.

2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La síntesis y caracterización del material se llevó a cabo teniendo en cuenta el esquema mostrado en la Figura 5:

Figura 5. Metodología experimental



Fuente: El Autor

2.2.1 Síntesis del material.

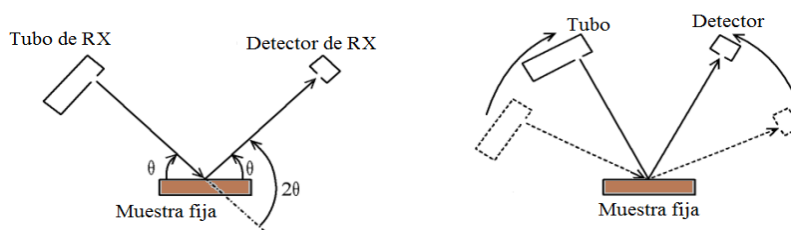
La manganita de fórmula $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ fue sintetizada siguiendo el esquema anterior, previo cálculo de las cantidades de cada sustancia, utilizando las relaciones estequiométricas para los precursores y relaciones semi-empíricas para el agua, el ácido cítrico y el ácido nítrico, el cual se muestra en el anexo A. Esta fase se intentó preparar en los laboratorios de la UIS pero por problemas de pureza con el MnCO_3 , no se obtuvo la fase pura. Por tal razón, se recibió un polvo sintetizado por el Pr. Gilles H. Gauthier en la Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) en Grenoble, Francia.

La síntesis comenzó por la disolución del ácido cítrico (complejante) en agua (solvente) y posterior adición del ácido nítrico, todo sobre una placa calentadora a 40 °C y en una campana de extracción. Acto seguido, se agregaron los precursores debidamente pesados y premezclados en un mortero de ágata subiendo la temperatura de la solución hasta 60 °C (verificada con un termómetro) para agilizar su disolución. Finalmente se calienta la muestra a 90 °C para facilitar la evaporación del agua y la obtención de un gel viscoso que se quemó con un epirradiador IR para llevarlos a cenizas. En la etapa de tratamientos térmicos, previa verificación de la obtención de la sola fase de interés, se realizaron calcinaciones sucesivas: 700 °C - 10h, 1100 °C - 12h, 2 veces a 1200°C por 24h, 2 veces a 1300°C por 24h y a 1350°C por 12h. La forma de establecer si se procede a caracterizar el material es la realización de una difracción de rayos X sobre polvo (DRX) al ambiente con el cual se determina la pureza del material sintetizado ya que este tipo de fases presenta inconvenientes en cuanto a la temperatura de calcinación siendo que, si es baja (inferior a 1300 °C) no se alcanza a formar la estructura pero que por el contrario, si es muy alta (por encima de 1400 °C), se observa la formación de fases parásitas de tipo perovskita.

2.2.2 Análisis

2.2.2.1 DRX: Los resultados de la DRX se registraron a temperatura ambiente, con un difractómetro D8 Advance Bruker con anticátodo de cobre, en el rango de 2θ comprendido entre 10° y 80° , un paso de medida de $0,02^\circ$ y un tiempo de integración de 5 s/paso, con un difractómetro configurado en geometría Bragg-Brentano (θ - θ) utilizando las radiaciones $K\alpha_{1,2}$ del Cu; esta configuración confiere a la muestra una disposición horizontal e inmóvil siendo el tubo de RX (fuente) y el detector los que se desplazan simétricamente sobre un círculo goniométrico (Figura 6).

Figura 6. Esquema de difractómetro en geometría θ - θ



Fuente: El autor

2.2.2.2 DRX AT: El interés de la difracción de RX a alta temperatura (DRX AT) es poder seguir la evolución estructural de un material en función de la variación de la temperatura y/o de la atmósfera, la cual es posible gracias a la adaptación de una cámara-horno que asegura tanto un gradiente de temperatura muy pequeño como la homogeneidad del gas circulante en toda la muestra. Así, la DRX AT permite observar el efecto de la dilatación de la red, detectar eventuales cambios de fase o aún más, de ver la influencia de la atmósfera sobre los parámetros de red del compuesto.

Se realizaron medidas en un difractómetro D8 Bruker XRK 900, con anticátodo de cobre, desde 25°C hasta 850°C con pasos de 25°C , siguiendo tanto la subida

como el descenso en temperatura, las cuales fueron efectuadas sobre diferentes atmósferas:

- En aire seco
- En 3% H₂/N₂ seco

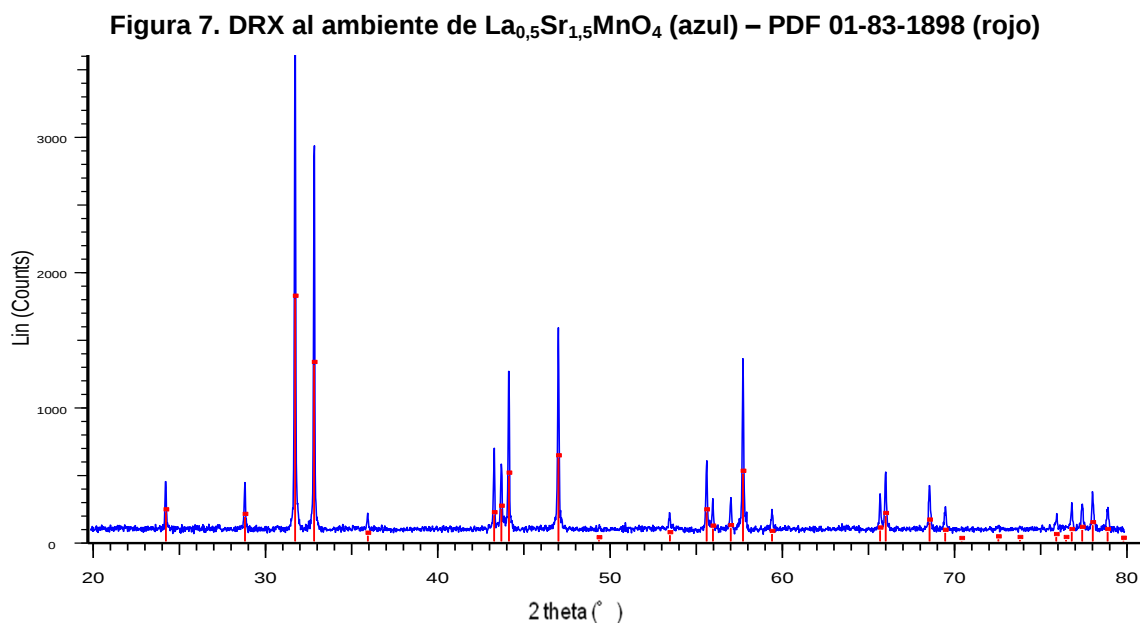
2.2.2.3 ATG: El análisis termogravimétrico (ATG) consiste en medir las variaciones de masa de una muestra en función de la temperatura o del tiempo, cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La masa es medida con la ayuda de una balanza sensible instalada en el horno del equipo. En este estudio, los análisis térmicos se realizaron en una termobalanza acoplada (ATG-ATD/DSC) SETARAM SETSYS, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Este trabajo se orienta hacia la caracterización del material estudiado por DRX en atmósfera oxidante y reductora. El comportamiento en medio reductor y la influencia de una reducción a alta temperatura son igualmente estudiados haciendo uso de técnicas como el ATG o la Difracción Electrónica.

3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL A TEMPERATURA AMBIENTE

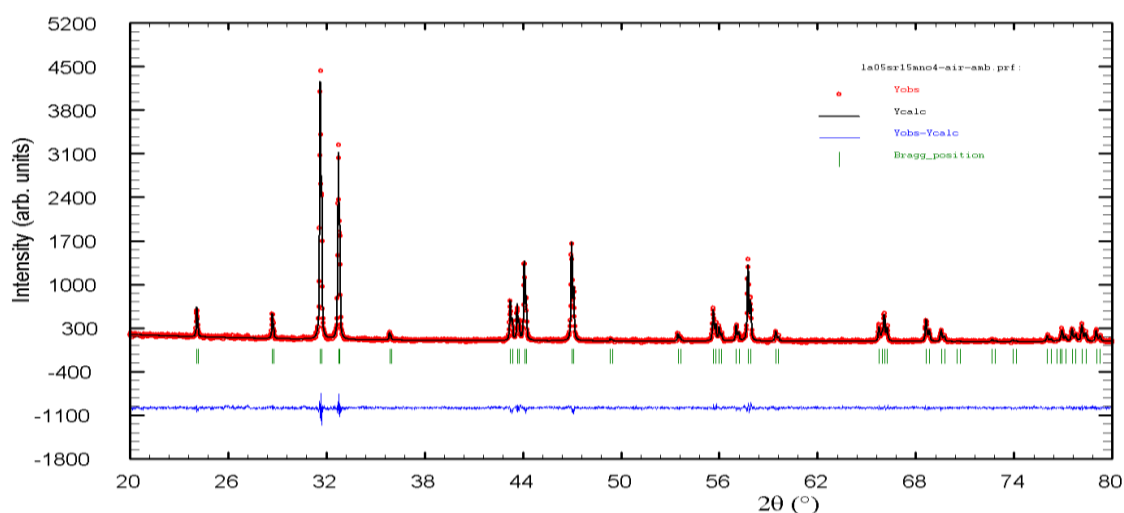
Los datos recolectados de la DRX sobre la muestra sintetizada confirman la formación de la fase cristalina $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ (Figura 7), la cual fue identificada comparando el difractograma obtenido con los patrones de referencia del compuesto (en rojo) de la ficha PDF 01-083-1898 (Powder Diffraction File), presentes en la base de datos "JCPDS" (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) establecida por la "ICDD" (International Center for Diffraction Data).



Fuente: El autor

Después de comprobar la pureza del material, se determinaron los parámetros de red a y c de la celda tetragonal (grupo espacial $I4/mmm$). Por ende, se realizó el refinamiento por mínimos cuadrados siguiendo el método de “Whole Pattern Matching” con el programa FULLPROF (FP - Anexo B), el cual nos permite generar el perfil calculado (en negro) más acorde al difractograma experimental (puntos rojos), basándose en el método de “mínimos cuadrados” (Figura 8). La calidad del refinamiento puede ser estimada por la curva en azul que muestra la diferencia entre los datos experimentales y el perfil calculado, así como varios factores de ajustes o de bondad (valores numéricos que caracterizan la calidad del refinamiento). Los parámetros de red y los factores de ajustes más utilizados, se muestran en la Tabla 2.

Figura 8. Afinamiento de parámetros de red a y c de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4 - I4/mmm$



Fuente: Programa fullprof

Tabla 3. Parámetros de red y factores de ajuste de la fase sintetizada

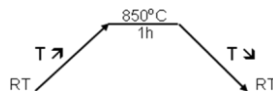
$a = b$ (Å)	3,86041(3)	R_p	6,49 %	χ^2	2.26
c (Å)	12,41632(13)	R_{wp}	8,61 %		
V (Å ³)	185,038(3)	R_{exp}	5,72 %		

Fuente: El autor

3.2 ESTUDIO DE ESTABILIDAD TÉRMICA EN ATMÓSFERA CONTROLADA

Se evaluaron tanto la estabilidad como la expansión térmica del material preparado, a través del uso de la DRX AT, siguiendo el programa térmico que consistió en la subida desde la temperatura ambiente (TA) hasta 850°C, un plato de una hora a esta temperatura y el descenso de nuevo a TA (Figura 9). Este proceso se llevó a cabo en ambas atmósferas: oxidante y reductora.

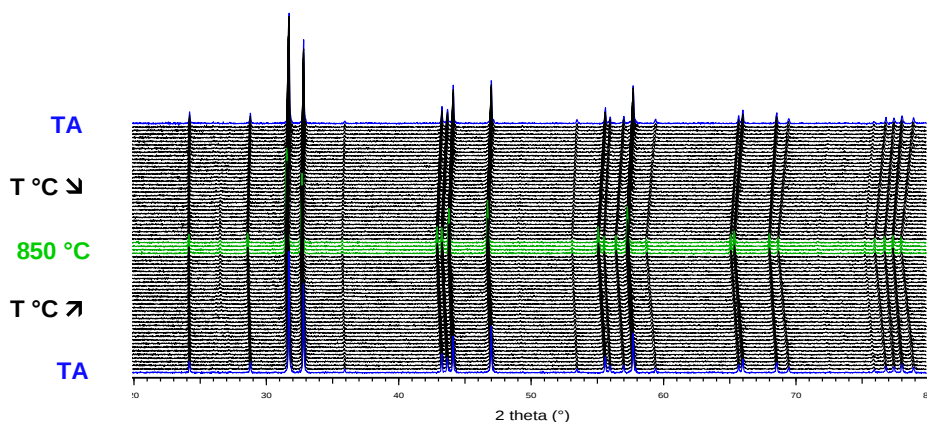
Figura 9. Programa de temperatura – DRX AT



Fuente: El autor

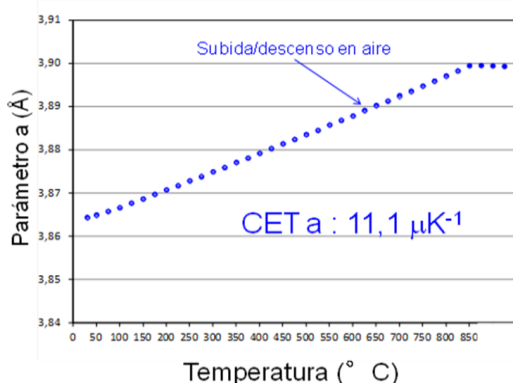
En la figura 10, se pueden observar los resultados obtenidos en el aire. A primera vista, no se puede notar ninguna evolución importante en la apariencia del difractograma. El refinamiento cíclico con FP usando el grupo espacial $I4/mmm$ muestra el aumento en los valores de los parámetros debido a la dilatación de la red por efecto de la temperatura que, como era de esperarse, es reversible entre la subida y el descenso (Figura 11a y 11b).

Figura 10. DRX en medio oxidante (aire seco) de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$

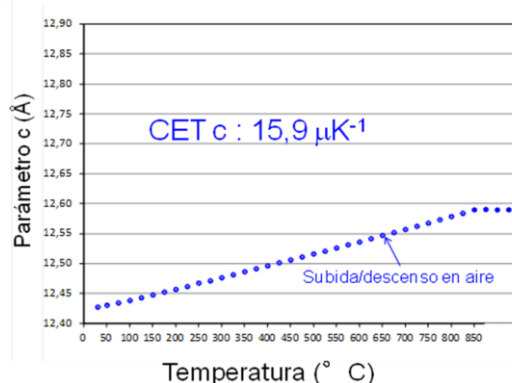


Fuente: El autor

Figura 11. (a) $a = f(T)$ en el aire



(b) $c = f(T)$ en el aire



Fuente: El autor

A partir de las Figuras 11a y 11b, se pudo obtener el valor del Coeficiente de Expansión Térmica (CET) para cada parámetro con ayuda de la ecuación 2.

$$\text{CET } p = (p_f/p_i - 1) / (T_f - T_i) \quad (2)$$

Donde CET p es el coeficiente de expansión térmica del parámetro p , p_f su valor final, p_i el inicial, T_f es la temperatura final y T_i la inicial. Además, se calculó el CET total como la combinación del CET promedio esperado para una muestra policristalina orientada al azar ^[4], como se muestra en la ecuación (3), y cuyo resultado puede compararse con el de la Zirconia estabilizada con Ytria (YSZ) y de la Cerina estabilizada con Gadolinio (CGO), los electrolitos de referencia (Tabla 3).
[25]

$$\text{CET}_{\text{promedio}} = 1/3 (2 \cdot \text{CET } a + \text{CET } c) \quad (3)$$

Donde CET a y CET c corresponden a los coeficientes de expansión térmica de los parámetros de red a y c , respectivamente.

Tabla 4. Coeficiente de Expansión Térmica

CET a	CET c	CET promedio	CET YSZ	CET CGO
11,1 μK^{-1}	15,9 μK^{-1}	12,7 μK^{-1}	10,8 μK^{-1}	12,5 μK^{-1}

Fuente: El autor

Con base en el valor del CET obtenido, se recomienda el uso del CGO como electrolito debido a cercanía de las magnitudes que se refleja en la compatibilidad termomecánica, esencial para el buen funcionamiento del conjunto electrolito-ánodo en las condiciones de operación. También se podría pensar en hacer un gradiente de composición en el ánodo, mezclado YSZ y el material de estudio.

Una vez determinado el CET del material en el aire, se procedió a analizar el efecto del cambio de atmósfera sobre la red y, por ende, sobre la estructura, así que se sometió el material al mismo programa térmico anteriormente descrito pero ahora con el flujo de una mezcla de gases de proporción 3% H₂/N₂ seco. Contrario a lo observado en medio oxidante, se nota una evolución importante del difractograma a 575 °C en la etapa de calentamiento (Figura 12). El análisis se hizo en primera instancia considerando que no se modificaba el grupo espacial *I4/mmm*, lo cual conlleva a las evoluciones mostradas en las Figuras 13a y 13b.

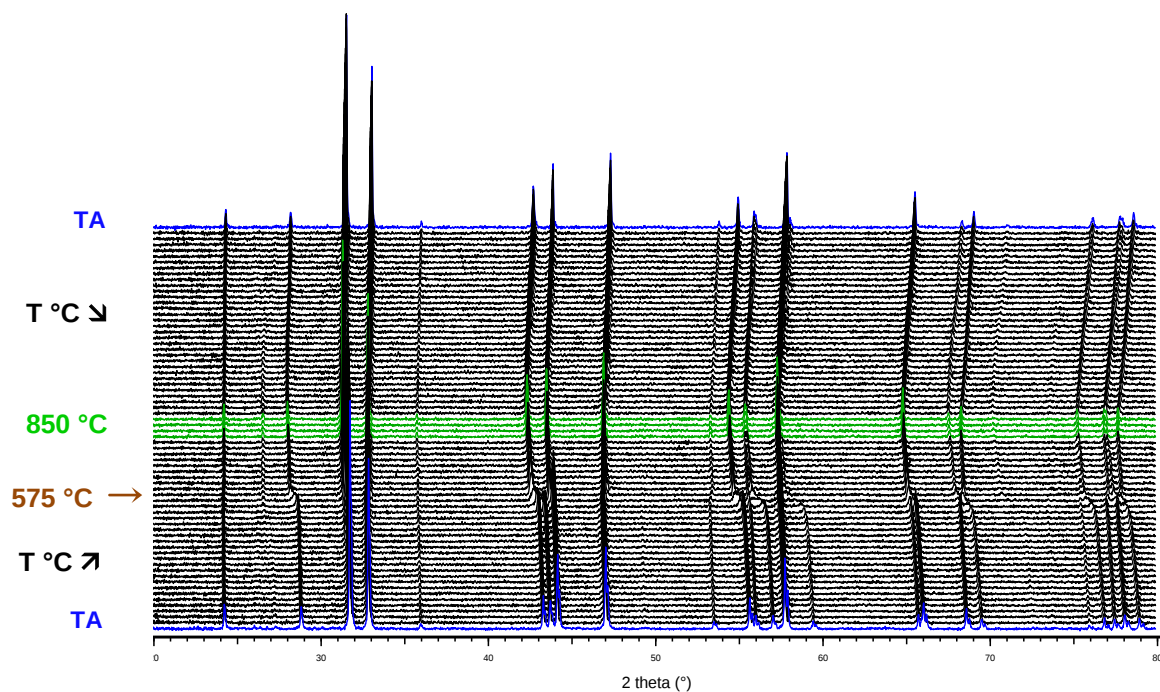
Se puede observar la disminución del parámetro *a* y el fuerte aumento de *c*, que incide sobre el volumen de la celda (Figura 14) y su correspondiente aumento, hecho atribuible al aumento del radio iónico del Mn (Tabla 5) debido a su reducción. [26, 27]

Tabla 5. Radios iónicos del Mn en coordinancia 6

rMn ⁴⁺ (pm)	0,53
rMn ³⁺ (pm)	0,645

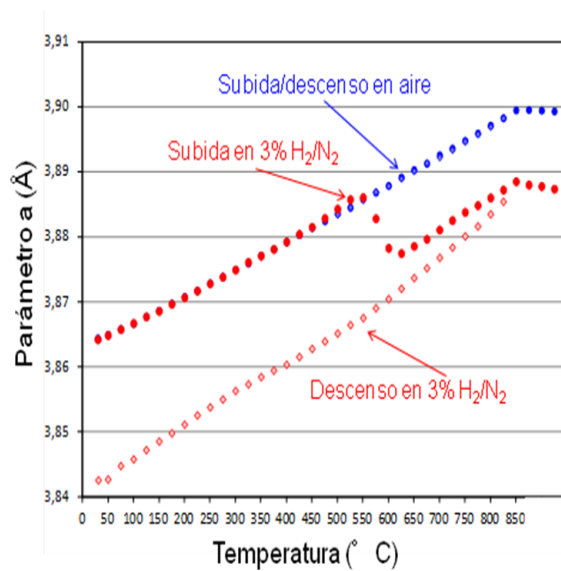
Fuente: R.D. Shannon, Acta Cryst. A, 1976, vol. 32, p. 751-767

Figura 12. DRX en medio reductor (3% H₂/N₂ seco) de La_{0,5}Sr_{1,5}MnO₄

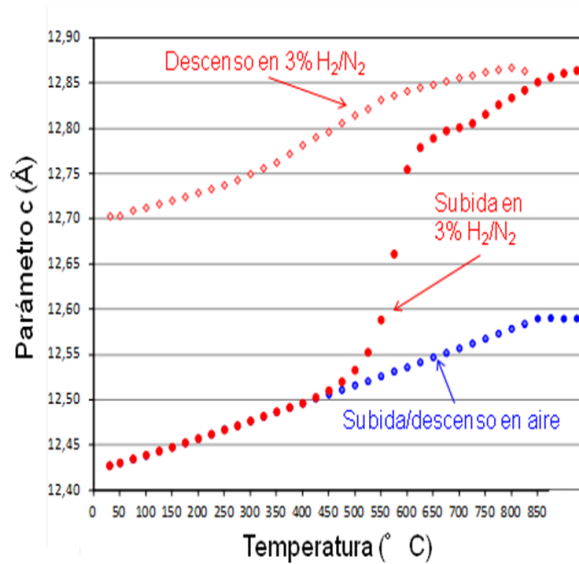


Fuente: El autor

Figura 13 (a) $a = f(T)$ en aire y 3% H₂/N₂

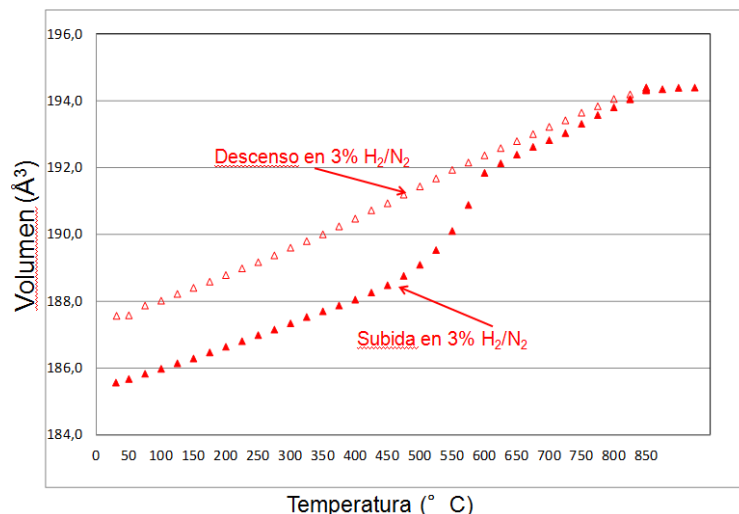


(b) $c = f(T)$ en aire y 3% H₂/N₂



Fuente: El autor

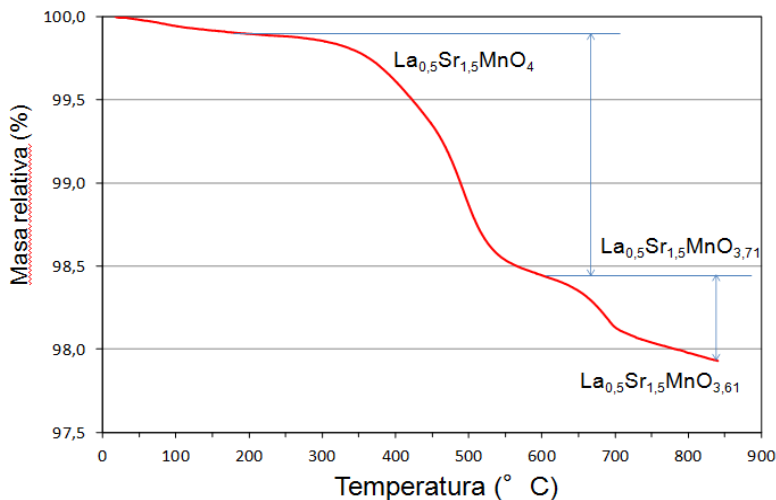
Figura 14. $V = f(T)$



Fuente: El autor

El análisis por ATG en medio reductor se muestra en la Figura 15, en la cual se ven 2 pérdidas de masa sucesivas: una primera muy marcada que corresponde al fuerte aumento del parámetro c y la disminución de a , y luego una segunda que corresponde a una pequeña irregularidad en los alrededores de $T = 700^{\circ}\text{C}$, el cual se puede igualmente ver en la Figura 13b. La estequiometría de las dos fases reducidas que se presentan en la figura 15 se calcularon partiendo de la hipótesis de que el material se encuentra en una estequiometría $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_{4,1}$ y no exactamente $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$, como lo reportan Karita *et al* ^[24]. Así, cada pérdida observada se puede interpretar como el cambio de estado de oxidación del Mn que pasa, en un primer instante, de estar en una mezcla $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ ($\text{Mn}^{3,12+}$ para $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_{3,81}$) a casi Mn^{3+} puro (estequiometría teórica $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_{3,75}$) y posteriormente a una mezcla $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ ($\text{Mn}^{2,92+}$ para $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_{3,71}$)

Figura 15. Termograma de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ en medio reductor - 5% H_2/N_2



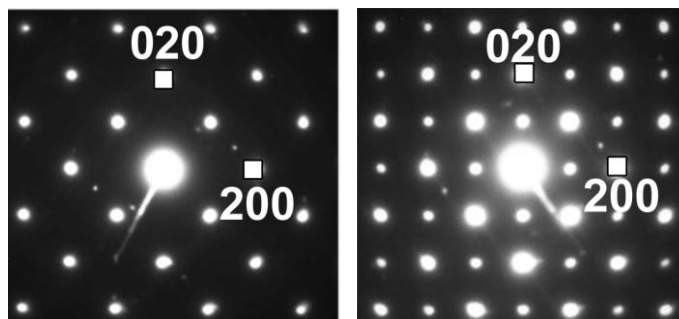
Fuente: El autor

La evolución del parámetro a exhibe una apariencia diferente al reportado por el trabajo de F. Tonus ^[26] con la serie análoga $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CrMnO}_{8+\delta}$, donde la tendencia creciente de este parámetro en el calentamiento, no se ve interrumpida por ninguna disminución de la pendiente como sucede en nuestro caso. La razón de dicha diferencia puede estar relacionada con el hecho que el grupo espacial real del material reducido no sea $I4/mmm$ en medio reductor. Gillie *et al.* ^[27] y Munnings *et al.* ^[29] han demostrado que el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$ es más acorde para el material $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3,5}$ (obtenido por reducción de la fase Sr_2MnO_4) debido a que se encontró un mejoramiento estadístico significativo ajustándolo a este modelo, contrario al reporte previo de Bouloux *et al.* ^[30] quien sugería el grupo tetragonal $I4/mmm$ para la fase $\text{Sr}_2\text{MnO}_{4-\delta}$. Adicionalmente, en la Figura 12 se nota en realidad la aparición de un nuevo pico de DRX ($2\theta \sim 26,5^\circ$) a partir de $T = 575^\circ\text{C}$, que muestra que este cambio de estructura podría estar relacionado con una inclinación o “tilt” de los octaedros y, posiblemente, con una contracción del parámetro a y no una expansión.

Siguiendo esta hipótesis, se realizó un estudio de difracción electrónica (Figura 16) donde se estima que un posible cambio del grupo de centrado de red I (izq.) a P

(der.) puede llevarse a cabo como lo indica la aparición de picos de difracción (hkl) de tipo $h+k+l=\text{impar}$; sin embargo, al intentar refinar la estructura en este modelo, no se logró ajustar el perfil a todos los picos experimentales con un mejoramiento sustancial con respecto al anterior modelo. La solución para poder lograr un mejor afinamiento es el uso de una técnica más compleja de Difracción de Neutrones en Polvo (NPD), técnica que es sensible a átomos ligeros como el oxígeno, y con la cual se puede determinar con certeza el grupo espacial del material reducido.

Figura 16. Patrones de difracción electrónica del material (izq.) y su fase reducida (der.)



Fuente: El autor.

En aras de estudiar la reversibilidad del material a un ciclo de oxidación-reducción (redox), el material se pasó nuevamente por un ciclo en aire seco a las mismas condiciones iniciales para reoxidarlo. Se enfatiza el hecho de que a la temperatura de 350 °C (Figuras 17 y 18), ocurre una nueva transición en la apariencia del difractograma, la cual, observando las Figuras 13a y 13b, se puede anotar como el reencuentro progresivo hacia los valores iniciales de cada parámetro, en la etapa de subida y su completa superposición en el descenso, que evidencia la perfecta estabilidad del material entre los ciclos de oxidación y reducción.

Figura 17. DRX en aire - reoxidación de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$

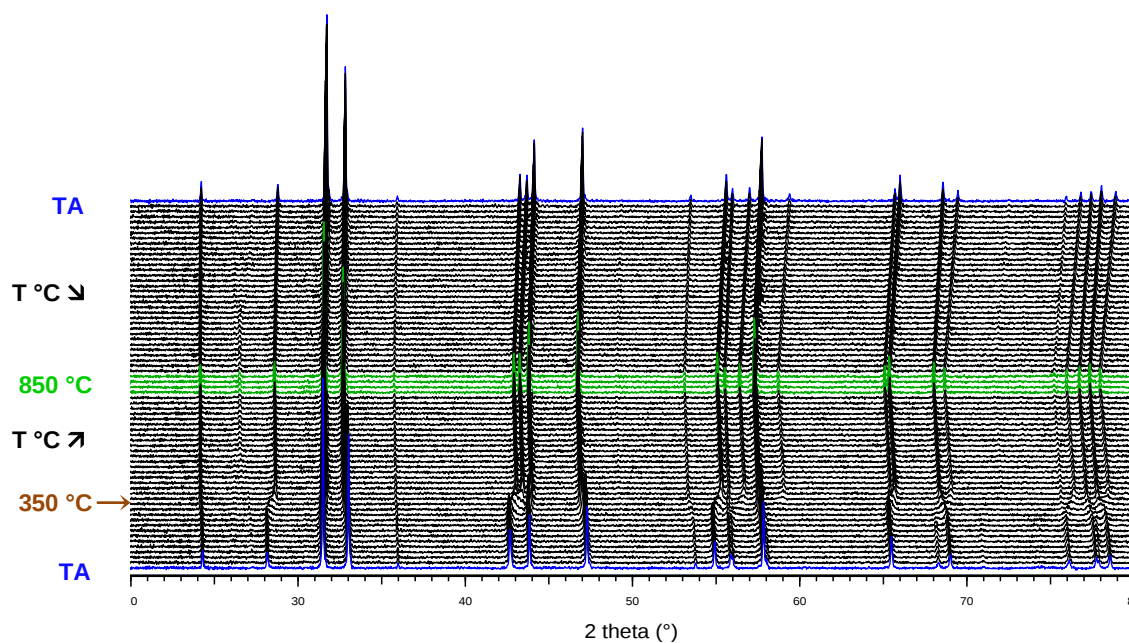


Figura 18. (a) $a = f(T)$ después del ciclo redox

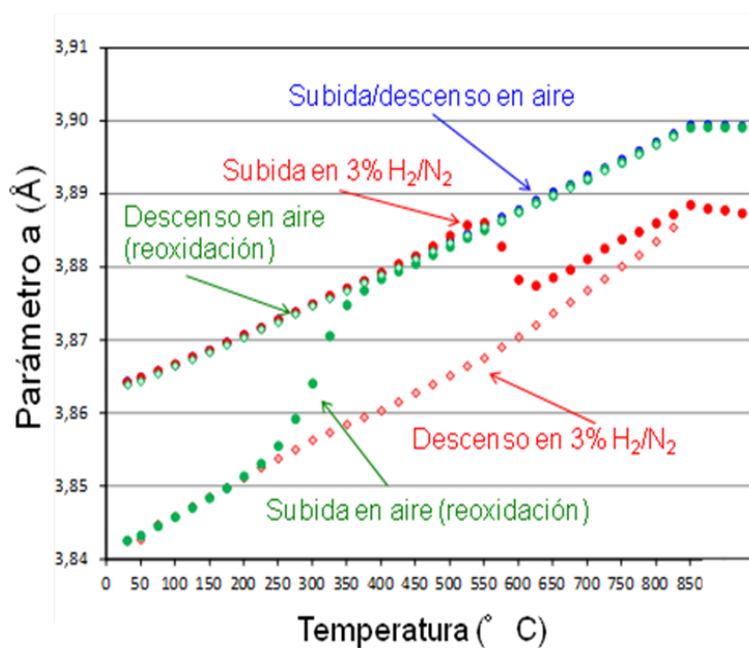
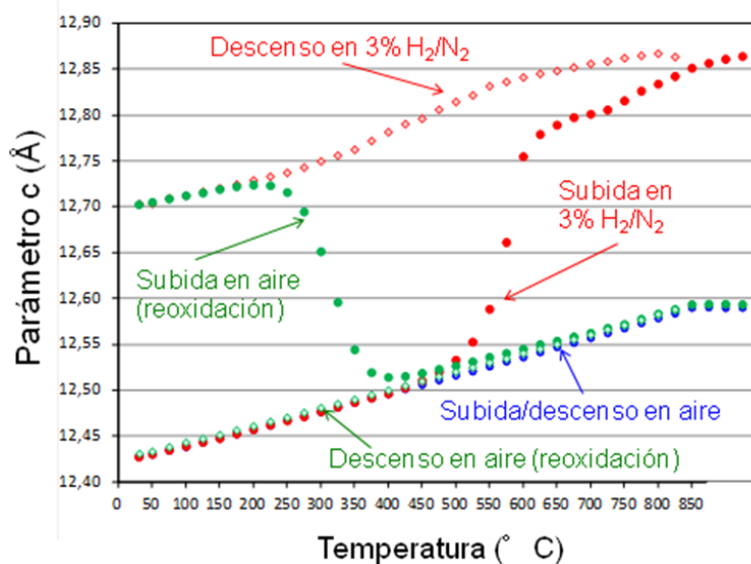


Figura 18. (b) $c = f(T)$ después del ciclo redox



Fuente: El autor.

En la reoxidación, la evolución de los parámetros de red puede estar relacionada con la incorporación de las especies de oxígeno en los sitios intersticiales según lo observado por Tonus *et al.* Incluso, Munnings *et al.* sostienen que, para $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3,5+x}$, la celda sufre una modificación estructural de $P2_1/c$ a $I4/mmm$ en el calentamiento, asociada con la reoxidación de las especies Mn^{3+} a Mn^{4+} .

CONCLUSIONES

La manganita de La/Sr de fórmula $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ sintetizada por el método citrato-nitrato resulto ser un material que es estable tanto en medio reductor como oxidante hasta 850 °C, es decir, no se encontraron indicios de descomposición del material a las condiciones evaluadas. Ésta una característica principal para los materiales de ánodo.

El material estudiado puede someterse a ciclos de oxidación y reducción sucesivos sin riesgo de perder su estructura ya que sufre transformaciones reversibles, comportamiento que lo postula como buen material de electrodo de combustible de una SOFC.

La determinación estructural del material reducido es un tema del cual no se tiene total certeza. La contracción del parámetro a debido a la reducción parece corresponder a un grupo espacial lo que puede confirmarse con la ayuda de la difracción de neutrones.

RECOMENDACIONES

Para tener una caracterización completa del material sintetizado, se sugiere la realización de una titulación yodométrica que permita conocer la estequiometría del oxígeno de partida así como después de su reducción, y facilite la determinación de los demás materiales después del análisis térmico en medio reductor.

Información detallada sobre las especies de oxígeno es necesaria para dar una respuesta acertada a las preguntas surgidas por los picos extra en el difractograma de DRX en medio reductor que no se explicaban con el grupo *I4/mmm*. Por ende, un estudio de difracción de neutrones en polvo (NPD) nos otorgaría un panorama más claro en relación al verdadero grupo espacial.

Para poder considerar este material apto para el fin propuesto, es imprescindible continuar con la caracterización electroquímica y catalítica, sabiendo que a este punto, este material sigue siendo muy interesante para dicha aplicación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] St-Pierre, Jean, Wilkinson, David P., Fuel Cells: a new, efficient and cleaner power source. En: AIChE Journal. Julio, 2001, vol. 47 N° 7, p. 1482-1496.
- [2] Skinner, Stephen J., Kilner, John A., Oxygen diffusion and surface exchange in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. En: Solid State Ionics. Noviembre, 2000, vol. 135 N° 1, p. 709–712.
- [3] Vashook, V.V., Ullman, H., Olshevskaya, O.P., Kulik, V.P., Lukashevich, V.E., Kokhanovskii, L.V., Composition and electrical conductivity of some cobaltates of the type $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4.5-x/2\pm\delta}$. En: Solid State Ionics. Agosto, 2000, vol.138, p. 99–104.
- [4] Munnings, Christopher N., Skinner, Stephen J., Amow, Gisele, Whitfield, Pamela S., Davidson, Isobel J., Structure, stability and electrical properties of the $\text{La}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4\pm\delta}$ solid solution series. En: Solid State Ionics. Enero, 2006, vol. 177, p. 1849-1853.
- [5] Primucci, M., M.S. Prat, J.R. Colomer, Diseno y validacion de estrategias de diagnosis para pilas de combustible tipo PEM, 2006.
- [6] PÉRILLAT-MERCEROZ, Cédric, Titanates de structures pérovskite et dérivées: Influence des éléments constitutifs et de la dimensionnalité sur les propriétés d'anode SOFC. Lille, 2009, 226 p. Tesis de doctorado con especialidad en molécula y materia condensada. Université de Lille 1. École Doctorale des Sciences de la Matière et du Rayonnement.
- [7] Yamamoto, Osamu, Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. En: Electrochimica Acta. Julio, 2000, vol. 45, p. 2423-2435.

[8] Matula, G., Jardiel, T., Jimenez R., Levenfeld, B., Várez, A., Microstructure, mechanical and electrical properties of Ni-YSZ anode supported solid oxide fuel cells. En: Archives of Material Science and Engineering. Julio, 2008, vol. 32 Issue 1, p. 21-25.

[9] Gödickemeier, M., Mixed Ionic Electronic Conductors for Solid Oxide Fuel Cells, dissertation for the degree of Doctor of Technical Science, Zürich, 1996.

[10] Atkinson, A., Barnett, S., Gorte, R. J., Irvine, J. T. S., McEvoy, A. J., Mogensen, M., Singhal, S. C., Vohs, J., Advanced anodes for high-temperature fuel cells. En: Nature Materials. 2004, vol. 3 p. 17-27.

[11] McIntosh, Steven, Gorte, Raymond, Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells. En: Chemical Reviews. Julio, 2004, vol. 104, p. 4845-4866 y las referencias en él.

[12] Mogensen, M., Proceedings of the 26th Risø International Symposium on Materials Science; S. Linderøth et al. (Eds.), Risø National Laboratory: Roskilde (DK), 2005, p. 51.

[13] Pudmich, G., Boukamp, B.A., González-Cuenca, M., Jungen, W., Zipprich W., Tietz, F., Chromite/titanate based perovskites for application as anodes in solid oxide fuel cells. En: Solid State Ionics. 2000, vol. 135, p. 433-438.

[14] Steele, Brian, Survey of materials selection for ceramic fuel cells II. Cathodes and anodes. En: Solid State Ionics. Julio, 1996, vol. 86-88, p. 1223-1234

[15] Mogensen, M., Lindegaard, T., Hansen, U.R., Physical Properties of Mixed Conductor Solid Oxide Fuel Cell Anodes of Doped CeO₂, Risø National Laboratory: Roskilde (DK), 1994.

[16] Zha, S., Tsang, P., Cheng, Z., Liu, M., Electrical properties and sulfur tolerance of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{1-x}Mn_xO₃ under anodic conditions. En: Journal of Solid State Chemistry, Junio, 2005, 178, p. 1844-1850.

[17] Lay, Elisa, Gauthier, Gilles, Rosini, Sébastien, Savaniu, Cristian, Irvine, John T.S., Ce-substituted LSCM as new anode material for SOFC operating in dry methane. En: Solid State Ionics. Septiembre, 2008, vol. 179, p. 1562-1566.

[18] Hashimoto, S., Kindermann, L., Poulsen, F.W., Mogensen, M., A study on the structural and electrical properties of lanthanum-doped strontium titanate prepared in air. En: Journal of Alloys and Compounds. Julio, 2005, vol. 397, p. 245-249.

[19] Pillai, Manoj, Kim, Ilwon, Bierschenk, David, Barnett, Scott, Fuel-flexible operation of a solid oxide fuel cell with Sr_{0.8}La_{0.2}TiO₃ support. En: Journal Power Sources. Diciembre, 2008, vol. 185, p. 1086-1093.

[20] FU, Q.X., Tietz, F., Ceramic-based Anode Materials for Improved Redox Cycling of Solid Oxide Fuel Cells. En: Fuel Cells. Junio, 2008, vol. 8, issue 5, p. 283-293.

[21] Prado, F., Kim, J.H., Manthiram, A., Exploración de las fases de Ruddlesden-Popper n = 3 como cátodos en celdas SOFC.

[22] El Shinawi, H.Z.I., Synthesis and Characterization of Cobalt-containing Perovskite-type Oxides, thesis for the degree of Doctor of Philosophy, Univ. of Birmingham, Birmingham (UK), 2010.

[23] LIPING, Sun, LIHUA, Huo, HUI, Zhao, QIANG, Li, PIJOLAT, Christophe, La substituted Sr_2MnO_4 as a possible cathode material in SOFC. En: Journal of Power Source. Enero, 2008, vol. 179, p. 96-100.

[24] Karita, R., Kusaba, H., Sasaki, K., Teraoka, Y., Synthesis, characterization and catalytic activity for NO–CO reaction of $\text{Pd}-(\text{La},\text{Sr})_2\text{MnO}_4$ system. En: Catalysis Today. Septiembre, 2007, vol. 119, p. 83–87.

[25] Mogensen, Mogens, Lindegaard, Thomas, Hansen, Uffe Rud, Mogensen, Gurli, Physical properties of mixed conductor solid oxide fuel cell anodes of doped CeO_2 . En: Journal of Electrochemical Society. 1994, vol. 141, Issue 8, p. 2122-2128.

[26] Li, R. K., Greaves, C., Synthesis and characterization of the electron-doped single-layer manganite $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_{4-\delta}$ and its oxidized phase $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_{4+\delta}$. En: Journal of Solid State Chemistry. Mayo, 2000, vol. 153, p. 34-40.

[27] Gillie, L. J., Wright, A. J., Hadermann, J., Van Tendeloo, G., Greaves, C., Synthesis and characterization of the reduced single-layer manganite $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5+x}$. En: Journal of Solid State Chemistry. Mayo, 2002, vol. 167, p. 145-151.

[28] TONUS, Florent, Etude de la chimie redox d'oxydes Ruddlesden-Popper $n = 1$ par diffraction de neutrons in situ à haute température sous flux de H_2 et O_2 . Rennes, 2011, 263 p. Tesis de doctorado, mención en Química. Université de Rennes 1. École Doctorale des Sciences de la Matière.

[29] Munnings, Christopher N., Sayers, Ruth, Stuart, Paul A., Skinner, Stephen J., Structural transformation and oxidation of $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5+x}$ determined by in-situ neutron powder diffraction. En: Solid State Science. 2012, vol. 14, p. 48-53.

[30] Bouloux, Jean-Claude, Soubeyroux, Jean-Louis, Le Flem, Gilles, Hagenguller, Paul, Bidimensional magnetic properties of β - Sr_2MnO_4 . En: Journal of Solid State Chemistry. Junio, 1981, vol. 38, issue 1, p. 34-39.

[31] PETRICK SUSANA C., CASTILLO RONALD B., Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, 2004 .

[32] PINILLA., J., Implementación de los métodos RIR y Rietveld para análisis cuantitativo de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo por difracción de rayos-X de muestras policristalinas, tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 2005.

ANEXOS

Anexo A. Ejemplo de cálculo de la cantidad estequiométrica de los precursores para el método Citrato-Nitrato

Se elige una base de cálculo exacta en moles para luego estimar la cantidad en g que se quiere obtener del material. A partir de los coeficientes estequiométricos, se calculan las moles de cada reactivo y multiplicando su masa molecular, se halla la masa para los precursores (Tabla A1). Con el MnCO_3 ocurre algo especial ya que se desconoce su masa real porque tiende a carbonatarse e hidratarse al ambiente.

Para no introducir este error en el cálculo, se realiza una prueba de pérdidas al fuego (TablaA2) hasta una temperatura entre 500 °C y 700 °C (se recomienda hacer una ATG para determinarla) en cuyo intervalo es sabido que el óxido de manganeso se encuentra de la forma Mn_2O_3 , razón por la cual aparece en la reacción química sin ser la sustancia de partida. El resultado de esta prueba es una relación de masas entre ambas especies que me permite el cálculo directo de MnCO_3 sabiendo la cantidad de Mn_2O_3 que estequiométricamente necesito.

Tabla A1. Tabla de valores para los precursores

(x=0,5)	1,5 SrCO_3 +	0,25 La_2O_3 +	0,5 Mn_2O_3 $\longrightarrow$	$\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{MnO}_4$
Masa molecular	147,6289	325,8091	157,8743	319,8184
Carga de cation en sln	2 +	3 +	2 +	
Masa para ~6g de prod.	4,4289	1,6290	1,5787	6,3964
Moles para ~6g de prod.	0,0300	0,0050	0,0100	0,0200
Cant. de MnCO_3	-	-	2,3660	-

Fuente: El autor

Tabla A2. Masa resultante - Prueba de “Pérdidas al fuego”

	$\text{MnCO}_3 \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$		
masa [g]	<table border="1"> <tr> <td>0,5100</td> <td>0,3403</td> </tr> </table>	0,5100	0,3403
0,5100	0,3403		

Fuente: El autor

Para el cálculo de las cantidades de los demás componentes, se usan relaciones empíricas de la siguiente forma:

- Moles de HNO_3 = suma del producto de los moles por la carga de todos los cationes en solución (sln) en su forma predominante
- Moles de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ = 3 veces la suma de los moles de todos los cationes.

Se hace especial énfasis en las relaciones estequiométricas de las reacciones de formación de los nitratos, dadas en la Tabla A3, ya que se debe multiplicar por el coeficiente estequiométrico que toma el valor de uno (1) excepto para el cálculo de las moles del La_2O_3 dado que por cada mol utilizada, se forman dos (2) moles de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

Tabla 3. Reacciones de formación de los respectivos nitratos

SrCO_3	+	2	HNO_3	$\longrightarrow$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	+	H_2O	+	CO_2
La_2O_3	+	6	HNO_3	$\longrightarrow$	<u>2</u> $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	+	3 H_2O		
MnCO_3	+	2	HNO_3	$\longrightarrow$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	+	H_2O	+	CO_2

Fuente: El autor

Anexo B. Generalidades del programa FULLPROF

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

El método de Rietveld

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

Los algoritmos implementados al método de Rietveld usan toda la información contenida en el difractograma, incluida la que se encuentra fuera de los picos de difracción, algunas de estas variables de gran utilidad son ^[31]:

- 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, vibraciones térmicas).

- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino medio y microtensiones, defectos estructurales).
- Parámetros de la muestra (orientación preferencial, estrés residual, excentricidad, grosor, transparencia, absorción, fracciones de fase).

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

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

Donde; $w_i = 1/y_i$, y_i es la intensidad experimental observada en el paso i-ésimo del difractograma y y_{cal} en la intensidad calculada para el paso i-ésimo.

La definición matemática de y_{cal} se muestra en la ecuación 4, la cual incluye todos los datos que determinan la intensidad de una señal y que dependen de los parámetros refinados.

$$y_{cal} = s \sum_i L_{hkl} |F_{(hkl)}|^2 \emptyset (2\theta_i - 2\theta_{(hkl)}) P_{(hkl)} A + y_{bi} \quad (4)$$

Donde:

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

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

s representa el factor de escala.

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

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

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

A es el factor de absorción y fenómenos asociados.

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

Parámetros de pico

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

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

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

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

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

Criterios de ajuste

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

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

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

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

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

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

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

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).

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

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

Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura, es decir, 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_{cal} vs. 2θ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar además en la misma Figura, la curva de diferencia de intensidades $(y_i - y_{cal})$ 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.³

³ SANDOVAL, Mónica V., Notas personales (UIS, 2012).