

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CON POTENCIAL USO EN
CELDA DE COMBUSTIBLE PCFC

WILDER ACUÑA GONZALEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CON POTENCIAL USO EN
CELDA DE COMBUSTIBLE PCFC

WILDER ACUÑA GONZALEZ

Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero químico

Director
Ph.D. GILLES HENRI GAUTHIER

Codirector
Ph.D. MARIO ALBERTO MACÍAS LOPEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al doctor Gilles Gauthier por su orientación y conocimiento brindado, además por toda su preocupación para lograr esta meta.

Al doctor Mario Macías por su colaboración, dirección, y por los consejos que me brindó.

A las estudiantes de doctorado Zulma Moreno y Mónica Sandoval, por su gran ayuda en el laboratorio.

A la profesora Nathalia Bedoya por su colaboración en el uso del ATG

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, principalmente a la Escuela de Ingeniería Química y a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión.

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

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	15
1.1 ¿QUE SON LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE?.....	16
1.1.1 Electrolito	17
1.1.1.1 <i>Electrolito de conducción aniónico</i>	17
1.1.1.2 <i>Electrolito de conducción protónica</i>	18
1.1.2 Electrodo para PCFC (ánodo y cátodo)	19
1.2 CARACTERÍSTICAS DE MATERIALES CON CONDUCCIÓN PROTÓNICA. 19	
1.3 MECANISMOS DE INCORPORACIÓN DE PROTONES EN UN CERÁMICO.	20
1.4 TÉCNICAS EMPLEADAS PARA DETECTAR LA INCORPORACIÓN DE PROTONES EN UN CERÁMICO	21
1.4.1 Análisis Termogravimétrico (ATG)	22
1.4.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (IRTF).....	22
1.5. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES DE ESTUDIO.....	24
1.5.1 BaGa ₂ O ₄	24
1.5.2. Ba ₃ Co ₂ O ₆ (CO ₃) _{0.6}	25
2. METODOLOGÍA GENERAL	27
2.1 SÍNTESIS.....	27
2.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES.....	28
2.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG).....	29
2.4 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	30
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	31
3.1 BaGa ₂ O ₄ COMO POSIBLE CONDUCTOR PROTÓNICO	31
3.1.1 Síntesis	31
3.1.2 Análisis Termogravimétrico (ATG).	32
3.1.3 Análisis de estabilidad.....	33
3.2 Ba ₃ Co ₂ O ₆ (CO ₃) _{0.6} COMO POSIBLE CONDUCTOR MPEC	34
3.2.1 Síntesis	34
3.2.2 Análisis termogravimétrico.	37
3.2.3 Análisis de espectros de Infrarrojo	41

4. CONCLUSIONES	42
5. RECOMENDACIONES	43
CITAS BIBLIOGRAFICAS.....	44
BIBLIOGRAFIA	49
ANEXOS	54

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Esquema de una celda de combustible, (a) con conducción iónica, (b) con conducción protónica.....	17
Figura 2. Mecanismo de transporte más usado para explicar el desplazamiento de protones.....	21
Figura 3. ATG de los compuestos: (a) $BaIn_{0,8}Ti_{0,1}Zr_{0,1}O_{2,6}$ en aire húmedo ($P_{H_2O} = 2,33$ kPa) el calentamiento se hizo a 2 K/min hasta 700°C y el enfriamiento a 0.1 K/min, (b) $Sr_3CaZr_{0,5}Ta_{1,5}O_{8,75}$ en (5% H_2/Ar) húmedo ($P_{H_2O} = 3$ kPa), (c) $BaCoO_3$ en aire húmedo ($P_{H_2O} = 10$ kPa), hasta 800°C a 1 K/min como rampa de enfriamiento y calentamiento, (d) $La_{26}O_{27}(BO_3)_8$ bajo aire húmedo ($P_{H_2O} = 2,53$ kPa) con rampa de enfriamiento/calentamiento de 1 K /min.....	23
Figura 4. Espectro de infrarrojo de muestras protonadas en un ATG: (a) $BaCeO_3$ en aire húmedo ($P_{H_2O} = 2,3$ kPa), (b) $La_{0,8}Ba_{1,2}GaO_{4-y}$, enfriado lentamente (30 a 3 K / h) a presión de agua constante ($P_{H_2O} = 2,3$ kPa), (c) $BaIn_xZr_{1-x}O_{3-x/2}$ en un flujo de O_2 saturado de agua a 250 ° C durante 198 horas.....	23
Figura 5. Representación de las estructuras $BaGa_2O_4$ y $BaGa_2O_2(OH)_4$ y la reacción que las involucra.....	24
Figura 6. Representación estructural de la fase $Ba_3Co_2O_6(CO_3)_{0,6}$	25
Figura 7. Esquema de la metodología empleada.....	27
Figura 8. Cálculo de los parámetros de red mediante el método de Le Bail para el difractograma de la fase $BaGa_2O_4$. Ver Anexo C.1.....	31

Figura 9. (a) ATG en N ₂ seco y húmedo del compuesto BaGa ₂ O ₄ . (b) Ampliación para valores de masa en el intervalo [90,10 % - 90,45 %].....	33
Figura 10. Análisis de DRX a la muestra: (a) tras la última calcinación. (b) 2 meses después de sintetizarla. (c) Después de mezclarla con agua.	34
Figura 11. Cálculo de los parámetros de red mediante el método de Le Bail para el difractograma de la fase Ba ₃ Co ₂ O ₆ (CO ₃) _{0.6} . Ver Anexo C.2.	35
Figura 12. Difractograma del material, (a) después de sintetizarlo, (b) 2 meses después del proceso de síntesis.....	36
Figura 13. Espectro IRTF de la fase Ba ₃ Co ₂ O ₆ (CO ₃) _{0.6} sintetizada.	37
Figura 14. ATG realizado al compuesto Ba ₃ Co ₂ O ₆ (CO ₃) _{0.6} (a) el segundo y ciclo de aire seco y siguiente en aire húmedo, (b) resta de las curvas para el enfriamiento y (c) resta para el calentamiento.....	38
Figura 15. Cálculo de los parámetros de red mediante el método de Le Bail para el difractograma de la fase Ba ₃ Co ₂ O ₆ (CO ₃) _{0.6} después del análisis ATG. Ver anexo C.2	39
Figura 16. Resultado de los ciclos de ATG realizados a una muestra de BaCO ₃ , impureza presente en la fase Ba ₃ Co ₂ O ₆ (CO ₃) _{0.6}	40
Figura 17. Comparación de los espectros IRTF de la muestra Ba ₃ Co ₂ O ₆ (CO ₃) _{0.6} antes y después del tratamiento (ATG).....	41

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Comparación con la literatura de los parámetros obtenidos por refinamiento estructural usando datos de DRX para la fase BaGa_2O_4	32
Tabla 2. Comparación con la literatura de los parámetros obtenidos por refinamiento estructural usando datos de DRX para la fase $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$	35
Tabla 3. Comparación de los parámetros obtenidos tras el refinamiento estructural usando datos de DRX de la muestra $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$ después del análisis ATG en ciclos seco y húmedo.	40

LISTA DE ANEXOS

Pág.

Anexo A: Cálculo de la cantidad estequiométrica de los precursores para la obtención de las fases BaGa_2O_4 y $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$ por el método de síntesis en estado sólido.....	54
Anexo B. Generalidades del programa FULLPROF	56
Anexo C. Tabla de parámetros de red obtenidos a partir del método de Le Bail [29] de las difractogramas de los materiales.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS

ATG	Análisis Termogravimétrico
DRX	Difracción de Rayos X
FTIR	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier
MPEC	Conductor mixto de protón - electrón
PCFC	Celdas de combustible de óxido sólido de conducción de protones
SOFC	Celdas de combustible de óxido sólido

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CON POTENCIAL PARA PRESENTAR CONDUCCIÓN PROTÓNICA*.

AUTOR: WILDER ACUÑA GONZALEZ**.

PALABRAS CLAVES: Material, conducción protónica, Difracción de Rayos X (DRX), Análisis termogravimétrico (ATG), Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de los materiales BaGa_2O_4 y $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$ con el interés de analizar si pueden presentar conducción protónica, a través de una preliminar protonación en presencia de vapor de agua para analizar su capacidad de incorporar grupos H^+ . Los compuestos se obtuvieron por reacción en estado sólido y su estudio se realizó en primera instancia por Difracción de Rayos X (DRX) para confirmar la presencia de la fase deseada. Como segundo paso se empleó la técnica de análisis termogravimétrico (ATG) para analizar el comportamiento de las muestras bajo una atmosfera húmeda. Por otro lado el análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se utilizó para tratar de identificar los grupos protónicos que se forman ante un resultado positivo por ATG.

Los resultados evidencian que el compuesto BaGa_2O_4 no presenta la capacidad de incorporar protones en su red, además exhibe una baja estabilidad frente al gas CO_2 y la humedad presentes en el ambiente, mientras que la fase $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$ sugiere una protonación del material que a través de un análisis por espectroscopia infrarroja se corrobora con la posible formación de grupos $(\text{HCO}_3)^-$ sin mostrar destrucción de la estructura cristalina, pero éste material también evidenció problemas de estabilidad ante la exposición al ambiente.

* Proyecto de Grado

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

Director: Ph.D. Gilles H. Gauthier. Codirector: Ph.D. Mario A. Macías Lopez.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND STUDY OF MATERIALS WITH POTENTIAL TO PRESENT PROTON CONDUCTION*.

AUTHOR: WILDER ACUÑA GONZALEZ**.

KEYWORDS: Material, proton conduction, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

This work deals with the synthesis and characterization of BaGa_2O_4 and $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$ materials with the interest of analyze if they can present proton conduction, through a preliminary protonation in presence of water steam to analyze their aptitude to incorporate groups H^+ . The compounds were obtained by solid state reaction and their study was performer, primarily, by Diffraction of X-rays (DRX) to confirm the presence of the desired phases. In a second step, the technology of thermogravimetric analysis (TGA) was used to evaluate the behavior of the prepared samples under a humid atmosphere. On the other hand, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis was carried out to identify proton groups within the materials that were presenting a positive result during the TGA.

The results show that BaGa_2O_4 compound does not have the ability to incorporate protons in its structure, and instead exhibits a low stability against moisture and CO_2 present in the environment, while the phase $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$ study suggests a protonación of the material that across an analysis for Fourier Transform Infrared Spectroscopy is corroborated by the possible formation of groups $(\text{HCO}_3)^-$ without showing destruction of the crystalline structure by XRD analysis, but the material this one also demonstrated problems of stability against the exhibition to the environment.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.
Director: Ph.D. Gilles H. Gauthier. Codirector: Ph.D. Mario A. Macías Lopez.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la demanda de energía que plantean los diversos sectores de la economía mundial es abastecida en su gran mayoría mediante el uso de combustibles fósiles. Los sistemas de combustión empleados que se alimentan de éste tipo de fuentes no poseen una efectividad completa, de manera que surge la necesidad de investigar nuevos mecanismos que permitan un mejor aprovechamiento de la energía, reduciendo al máximo las pérdidas por transformaciones secundarias.

Una solución a estos requerimientos se basa en el desarrollo de celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), las cuales transforman directamente la energía química presente en un combustible liviano (metano o hidrógeno en el caso más sencillo) en electricidad, sin necesidad de combustión [1].

No obstante, las SOFCs actuales, presentan algunas limitaciones a causa de la alta temperatura de funcionamiento necesaria para lograr la conducción de iones O^{2-} a través del electrolito, y que oscila normalmente entre 800 y 1000 °C. Estos valores de temperatura se asocian con fenómenos indeseables tales como la interacción química de los componentes y la formación de una fase aislante que genera una durabilidad limitada y un alto costo de entrada en el mercado [2].

Las celdas de combustible de óxido sólido de conducción de protones (PCFCs por sus siglas en inglés (Proton Ceramic Fuel Cell)), basadas en un óxido de conducción protónica como electrolito, permitirían disminuir la temperatura de funcionamiento, debido a que los iones H^+ requieren menos energía para ser transportados por la red del material, por lo que se reportan conducción de protones a temperaturas inferiores de 600 °C [1]. Sin embargo, estos materiales presentan problemas de estabilidad, principalmente debidos a efectos de carbonatación.

Adicionalmente, esos sistemas carecen de materiales realmente eficientes del lado catódico, los cuales idealmente deben presentar conductividad mixta de electrones y protones [1,2]. Por éste motivo, en el presente trabajo se estudiaron materiales (uno como electrolito y el otro como electrodo) con alto potencial para incorporar protones en su red con el fin de explorar nuevas alternativas.

1.1 ¿QUE SON LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE?

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten continuamente la energía química en energía eléctrica y calor, a partir del suministro de combustible y un agente oxidante (en general el oxígeno del aire). Esto las hace similares a las baterías pero a diferencia de éstas los reactivos son alimentados de forma constante [3].

Las celdas de combustible ofrecen una alta eficiencia durante su operación, debido a la ventaja de no recorrer el ciclo que realizan los procesos tradicionales de generación eléctrica, en el cual se realizan diferentes transformaciones de energía acompañados de procesos irreversibles que disminuyen la eficiencia global [1].

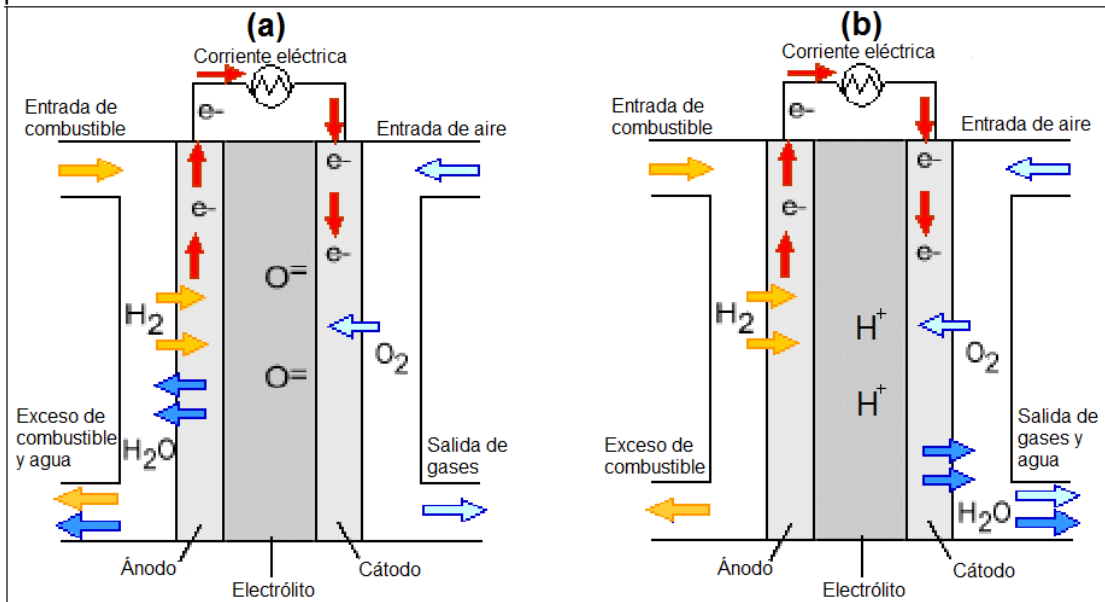
La distinción entre las diferentes celdas reside exclusivamente en el rango de temperatura asociado al tipo de electrolito que se usa. En la Figura 1 se aprecian los dos tipos de celdas que interesan en éste trabajo, la SOFC que usa un electrolito conductor aniónico (rango 600-1000°C) y la PCFC que usa un electrolito conductor protónico (rango 300-600°C).

No obstante, sin importar el tipo de celda todas tienen tres componentes esenciales: ánodo, cátodo y electrolito.

1.1.1 Electrolito

El electrolito es la parte central de la celda, responsable del transporte de iones entre los electrodos. Idealmente éste componente separa efectivamente los gases reactantes entre el ánodo y el cátodo, además de forzar la conducción electrónica a través del circuito externo como consecuencia de sus bajas propiedades de conductividad por los electrones [4].

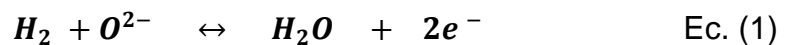
Figura 1. Esquema de una celda de combustible, (a) con conducción iónica, (b) con conducción protónica.



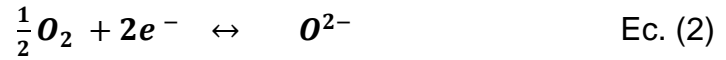
Fuente: adaptado de [1]

1.1.1.1 Electrolito de conducción aniónico

Cuando el electrolito es un conductor aniónico, los iones de óxido (O²⁻) viajan a través de éste, partiendo desde el cátodo para llegar al ánodo y reaccionar con el combustible. En los casos en los cuales la celda funcione con H₂, es posible describir éste fenómeno con la siguiente reacción:



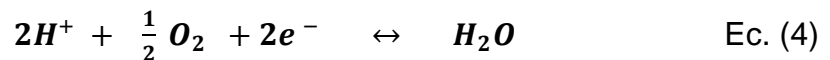
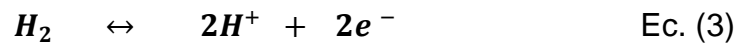
La formación de estos iones óxido se realiza mediante una reacción de reducción presente en el cátodo, la cual se puede representar de la siguiente manera:



Como se puede notar en la Ec. (1) y la Figura 1(a), con éste tipo de electrolito se produce vapor de agua en el ánodo, lo que representa una desventaja operacional, debido a que el combustible puede diluirse, disminuyendo así su concentración lo cual afecta la eficiencia de la celda. Por otra parte, debido a la alta temperatura de funcionamiento requerida por parte de las SOFCs, se genera interacción química entre los componentes y formación de fases aislantes produciendo en los sistemas con una durabilidad limitada, por lo cual se trata de disminuir la temperatura de operación debajo de 600°C, tarea difícil considerando que, a esas temperaturas, pocos materiales son conductores por iones óxido.

1.1.1.2 Electrolito de conducción protónica

Cuando el electrolito es un conductor protónico, los iones de hidrógeno viajan a través de éste, partiendo del ánodo para llegar al cátodo y reaccionar con el oxígeno, según se muestra en las Ec. (3) y (4).



Como se puede apreciar en la Ec. (4) y la Figura 1(b), en éste caso, el vapor de agua se produce en el cátodo, solucionando las desventajas que se presentan por esto, además de la reducción de la temperatura de funcionamiento.

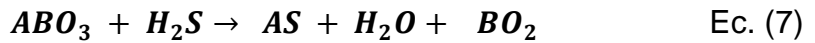
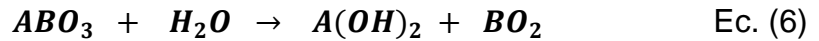
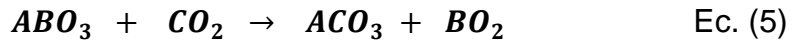
1.1.2 Electroodos para PCFC (ánodo y cátodo)

Cuando la celda electroquímica usa un electrolito de conducción protónica, se hace necesario que los electrodos presenten a su vez conducción de protones y electrones, lo cual se refleja en la lectura de las ecuaciones (3) y (4), dando que en éste caso la reacción no necesita la presencia de puntos triples, es decir un lugar físico donde se encuentran, por ejemplo en el caso del cátodo, el oxígeno (presencia de un poro), electrones (conductor electrónico) y protones (conductor protónico). Pruebas de existencia de conductores mixtos por Protones y Electrones (MPEC, por su nombre en inglés (Mixed Proton and Electron Conductor)) han sido escasas en el pasado [5], por eso es uno de los objetivos de éste trabajo participar en la búsqueda de tales materiales.

1.2 CARACTERÍSTICAS DE MATERIALES CON CONDUCCIÓN PROTÓNICA.

Entre los conductores protónicos que han sido objeto de mayor estudio se encuentran aquéllos que se basan en materiales tipo perovskita con fórmula ABO_3 (tal como, $BaCeO_3$, $SrCeO_3$ y $BaZrO_3$). En éste sentido, el material $BaCeO_3$ dopado con una tierra rara trivalente en lugar de ion Ce^{4+} presenta una de las conductividades protónicas más altas reportadas, pero ha demostrado ser químicamente inestable frente a atmósferas húmedas y a la presencia de CO_2 . Esta reactividad provoca una grave degradación del óxido que genera una gran limitación en aplicaciones para celdas a base de hidrocarburos o sencillamente con aire no sintético. En contraste, $BaZrO_3$ dopado por Y o una tierra rara pequeña ha mostrado una excelente estabilidad bajo CO_2 , haciéndolo muy atractivo para aplicaciones en ambientes agresivos. No obstante, algunas investigaciones muestran que no presenta alta conductividad de protones como otros miembros de la familia perovskita [6].

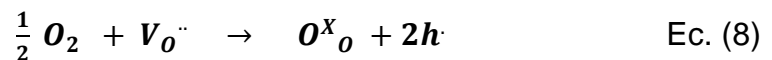
Usualmente, altos niveles de conductividad de protones están asociados con una pobre estabilidad química del material [7,8]. Éste comportamiento surge como consecuencia de las reacciones de descomposición que se pueden dar Ec. (5), Ec. (6), Ec. (7). [9].



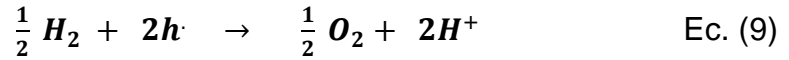
Generalmente, se reportan varios enfoques para superar éste problema. El primero consiste en reemplazar parcialmente Ce por Zr [10], a costa de reducir la conductividad protónica, existe también la opción de sus derivados, los cuales serían producto de la sustitución de fracciones de sitios B con otros metales (In, Fe, Ca) y algunas tierras raras [1,7]. Alternativamente, se reportan investigaciones en materiales que no son del tipo perovskita, pero con capacidad de incorporar protones [11], en la cuales se ubica nuestro trabajo.

1.3 MECANISMOS DE INCORPORACIÓN DE PROTONES EN UN CERÁMICO.

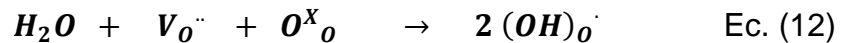
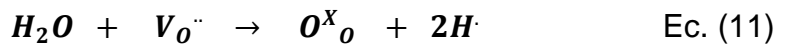
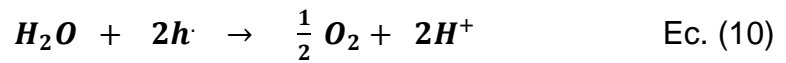
Existen diferentes mecanismos por los cuales se puede incorporar protones en un cerámico. En el caso de los materiales tipo perovskita ABO_3 , que han sido los más investigados y sirven como modelos para otros estudios, existe un mecanismo de formación, descrito por la Ec. (8), donde se observa que cuando el sitio A es sustituido con un catión de valencia más baja, se producen vacantes aniónicas ($V_O^{\cdot\cdot}$ vacancia de oxígeno) para mantener la electroneutralidad de la red. A altas temperaturas y elevada presión parcial de oxígeno, éstas vacancias pueden ser cubiertas por iones óxido generándose huecos electrónicos (h^{\cdot}) [1].



En éste caso habría conducción mixta, ya que ante la presencia del hidrógeno, éste podría combinarse con los huecos electrónicos para producir H^+ [1]

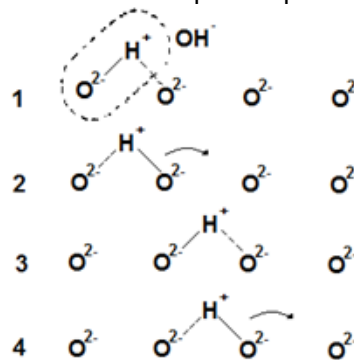


Otros mecanismos que podrían presentarse ocurren ante la presencia de gases húmedos [1].



La Ec. (12) es la más utilizada en la literatura para explicar la incorporación de protones en la red de un material $(OH)_O^{\cdot}$ en presencia de vapor de agua. En éste caso, las moléculas de H_2O entran en la red del material y se disocian en H^+ y OH^- . El primer ion reacciona con un oxígeno de la red (O^X_{O}) y el segundo ocupa una vacancia de oxígeno ($V_{O^{\cdot\cdot}}$), creando así dos grupos tipo $(OH)_O^{\cdot}$. Entre estos surge una conducción de tipo migración libre, donde los protones (H^+) saltan entre oxígenos mediante la ruptura y formación de enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno, como se muestra en la Figura 2.

Figura 2. Mecanismo de transporte más usado para explicar el desplazamiento de protones.



Fuente: [12]

1.4 TÉCNICAS EMPLEADAS PARA DETECTAR LA INCORPORACIÓN DE PROTONES EN UN CERÁMICO

Que el material bajo estudio sea un conductor protónico puro o un conductor mixto (MPEC), requiere como prueba preliminar a todo estudio de conductividad detectar la incorporación de protones en la red cristalina del material cerámico.

1.4.1 Análisis Termogravimétrico (ATG)

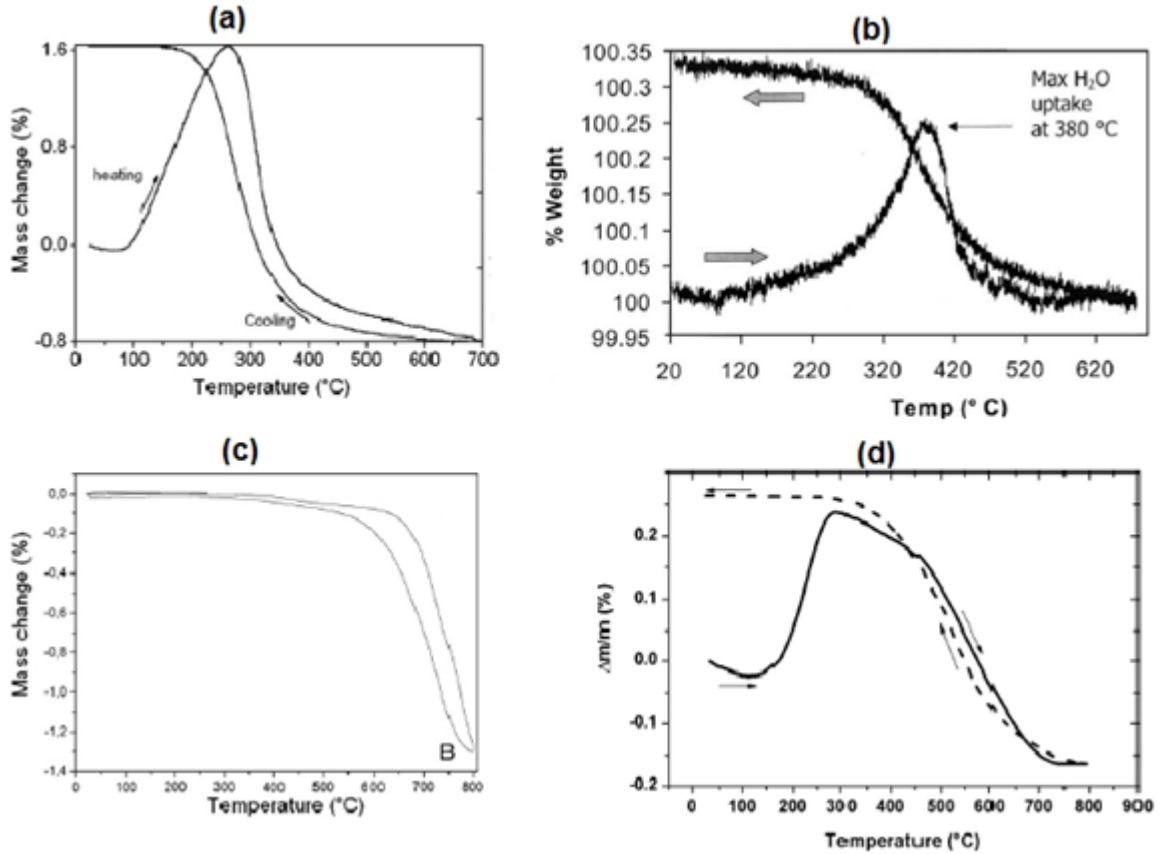
De acuerdo con la Ec. 12, la incorporación de protones está acompañada por un incremento de masa significativo, de manera que su medición se hace factible mediante la técnica de análisis termogravimétrico en función de la temperatura y la presión parcial de agua.

En la Figura 3 se observan algunos análisis termogravimétricos realizados a diferentes materiales con el fin de detectar la incorporación de protones. En éstas ilustraciones sólo se muestran los ciclos húmedos, pero los materiales fueron previamente deshidratados al momento de realizar la prueba. Las Figuras 3(a), 3(b) y 3(d) indican un incremento de masa ante una atmósfera húmeda, por el contrario, en la Figura 3(c) muestra que la fase no presenta alteración.

1.4.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (IRTF)

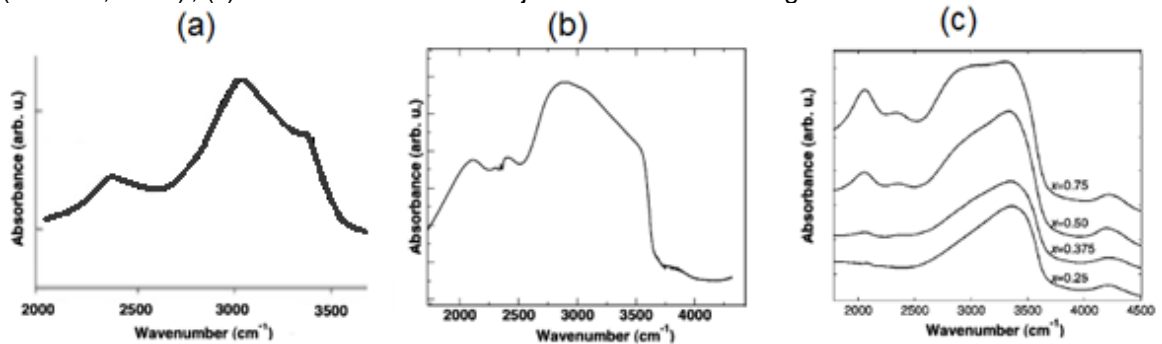
Teniendo en cuenta un resultado positivo de incorporación de protones a partir de la técnica de ATG, un análisis mediante IR resulta de gran importancia para confirmar éste comportamiento [16]. Éste análisis se hace posible debido a que la presencia de grupos OH⁻ en el material genera bandas de vibración características en la región de 2000 – 3600 cm⁻¹, tal como se ilustra en la Figura 4. Por otra parte, también existe la posibilidad de que otros iones expliquen la protonación del material.

Figura 3. ATG de los compuestos: (a) $\text{Ba}_{0.8}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2.6}$ en aire húmedo ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,33 \text{ kPa}$) el calentamiento se hizo a 2 K/min hasta 700°C y el enfriamiento a 0.1 K/min, (b) $\text{Sr}_3\text{CaZr}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_{8.75}$ en (5% H_2/Ar) húmedo ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ kPa}$), (c) BaCoO_3 en aire húmedo ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ kPa}$), hasta 800°C a 1 K/min como rampa de enfriamiento y calentamiento, (d) $\text{La}_{26}\text{O}_{27}(\text{BO}_3)_8$ bajo aire húmedo ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,53 \text{ kPa}$) con rampa de enfriamiento/calentamiento de 1 K/min.



Fuente: (a) [13], (b) [14], (c) [15], (d) [11].

Figura 4. Espectro de infrarrojo de muestras protonadas en un ATG: (a) BaCeO_3 en aire húmedo ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,3 \text{ kPa}$), (b) $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{1.2}\text{GaO}_{4-y}$, enfriado lentamente (30 a 3 K/h) a presión de agua constante ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,3 \text{ kPa}$), (c) $\text{Ba}_{1-x}\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$ en un flujo de O_2 saturado de agua a 250 °C durante 198 horas.



Fuente: (a) [7], (b) [16], (c) [17].

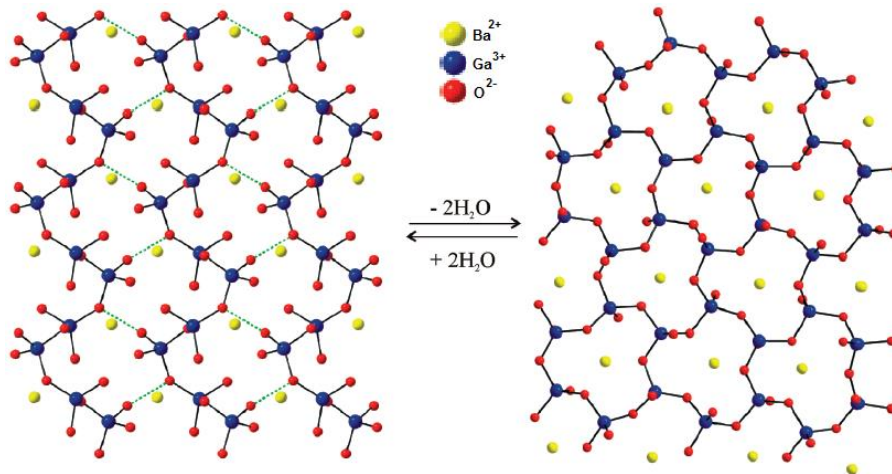
1.5. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES DE ESTUDIO

Los materiales de estudio, BaGa_2O_4 y $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$, fueron escogidos por su basicidad (presencia de bario), el carácter original de su estructura cristalina, y en el segundo caso, la presencia de cobalto (para la conductividad electrónica necesaria para un comportamiento MPEC).

1.5.1 BaGa_2O_4

La fase BaGa_2O_4 es un óxido doble, de composición AB_2O_4 , donde A corresponde a un catión divalente y B a un catión trivalente ($A = \text{Ba}$; $B = \text{Ga}$). Éste tipo de fases cristalizan con estructuras conformadas por una red tridimensional de tetraedros BO_4 que se unen por las esquinas, donde las cavidades que se forman se llenan por metales alcalinotérreos [18] como se aprecia en la Figura 5. Aunque esta fase no es del tipo perovskita (ABO_3), su forma $\text{BaGa}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ hidratada presenta la cualidad interesante de descomponerse en BaGa_2O_4 y H_2O de manera reversible [19], generando con ello una tendencia hipotética de conducción protónica debido a la presencia de grupos $(\text{OH})^-$ en su estructura.

Figura 5. Representación de las estructuras BaGa_2O_4 y $\text{BaGa}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ y la reacción que las involucra.



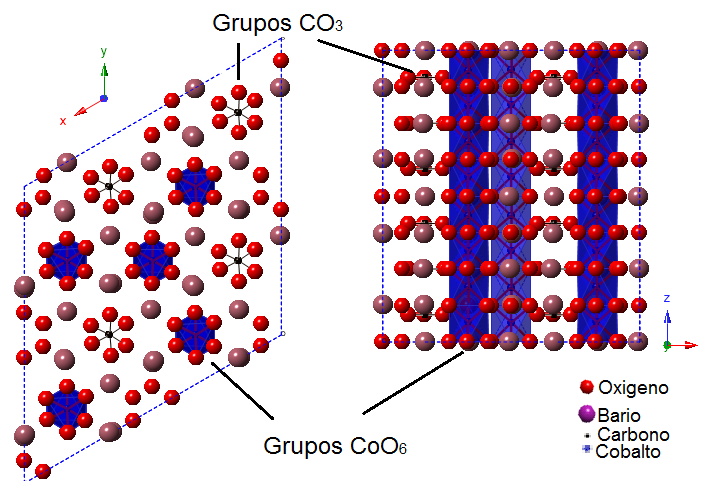
Fuente: Adaptada de [19].

1.5.2. $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$

Éste material puede describirse como una estructura pseudo-unidimensional de grupo espacial $P-6$ con simetría relacionada a una perovskita hexagonal 2H-ABO_3 . El ordenamiento atómico está representado como se observa en la Figura 6 por la intercalación de bloques $[\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_6]^{5-}$ y $[\text{Ba}(\text{CO}_3)_{0.6}]^{\delta+}$ a lo largo del eje x y a lo largo del eje z se ordenan grupos de pares de carbonatos dispuestos de manera alternada y eclipsada, además de columnas conformadas por poliedros octaédricos (CoO_6) que comparten caras, donde algunos se podrían encontrar sustituidos de forma irregular por grupos $(\text{CO}_3)^{2-}$ [20,21].

A partir de éstas descripciones surge un interés en esta fase debido a las vacancias de oxígeno que pueden existir en el material, de manera que pueda ser factible la presencia de defectos protónicos tipo OH^- , previamente descrito en la Ec. (12). Otra posibilidad surge por presencia de los iones carbonatos $(\text{CO}_3)^{2-}$, ya que estos podrían aceptar protones (H^+) para convertirse en grupos $(\text{HCO}_3)^-$; por otro lado, éste material serviría como electrodo dados los análisis de conductividad electrónica reportados en la literatura, asociadas a la presencia del ion de transición Co [21].

Figura 6. Representación estructural de la fase $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$.



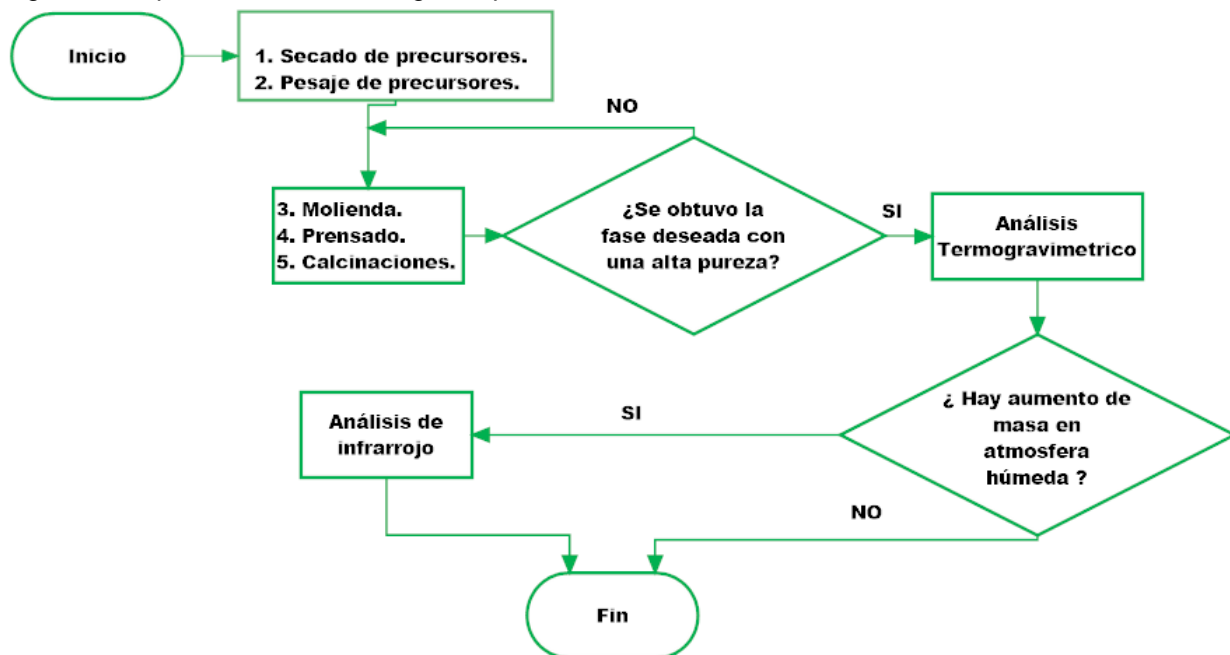
Algunos de estos resultados muestran que a lo largo del eje y se exhibe un comportamiento metálico, ($670-320 \text{ S cm}^{-1}$ en el intervalo de temperatura de $300-1100 \text{ K}$) a pesar de que otros óxidos de cobalto que contienen CoO_6 en forma de columnas unidimensionales poliédricas exhiben un comportamiento semiconductor, por ejemplo, $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ y $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$. Éste comportamiento se logra debido al alto estado de oxidación de los iones Co y/o por la ausencia de prismas CoO_6 triangulares que causan un ancho de banda estrecha debido a sus distancias Co-O más largas que los octaedros de CoO_6 [21].

Basándose en toda la información presentada anteriormente es claro que el objetivo de éste trabajo es sintetizar y evaluar el potencial que presentan las fases BaGa_2O_4 y $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$ como electrolito (conducción protónica pura) y electrodo (conducción mixta) respectivamente, paralelamente se analizara la estabilidad de cada material en el ambiente.

2. METODOLOGÍA GENERAL

En la Figura 7, se muestra una representación gráfica de los pasos realizados en esta investigación.

Figura 7. Esquema de la metodología empleada.



2.1 SÍNTESIS

De manera general, los materiales sintetizados se obtuvieron por reacción en estado sólido. Inicialmente, se realizó la mezcla de los precursores en un mortero de ágata por un tiempo de 2 horas para homogeneizar la mezcla utilizando cantidades estequiométricas (Anexo A) de los reactivos BaCO_3 (alfa aesar 99,8% secado a 500°C por 1 hora), Co_3O_4 (alfa aesar 99,7% secado a 650°C por 1 h) y Ga_2O_3 (alfa aesar 99,99% secado a 850°C por 2 horas). El polvo resultante de la mezcla se utilizó para elaborar pastillas cilíndricas con dimensiones de 13 mm de diámetro y entre 2-5mm de espesor, comprimidas en una prensa hidráulica para favorecer la conversión de la reacción. Posteriormente, las muestras fueron

calcinadas sobre placas de alúmina a temperaturas que dependieron del tipo de material a obtener.

Para el caso de la fase BaGa_2O_4 , se calcinó inicialmente a 1000°C por 6h y 1200°C – 6h. Luego se sometió a dos etapas de 1100°C por 12 h con molienda intermedia de 1 h para favorecer la homogeneidad de la mezcla, éste proceso se eligió en base a la metodología reportada por Volker Kahlenberg y Claudia Weidenthaler [18] donde obtuvieron éste material de forma policristalina por síntesis en estado sólido partiendo de los mismos precursores (BaCO_3 y Ga_2O_3), la mezcla de estos fue llevada primero a 1000°C para descomponer el carbonato, luego a 1200°C por 48 h 3 veces.

Según la literatura, para el material $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$ se reportan síntesis por reacción en estado sólido utilizando un valor de temperatura de 750°C por un tiempo de 14 h [20]. Sin embargo, Teruhisa *et al.* [22] reportaron una temperatura de síntesis de 1000°C por 2 h acompañado de un enfriamiento lento de $4^\circ\text{C}/\text{h}$ hasta alcanzar 600°C . En base a esto, en esta investigación se realizó una metodología en la cual se efectuó un tratamiento térmico de dos etapas, iniciando con 750°C por 7h para pasar a un segundo tratamiento de 850°C por 24 h con una velocidad de enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{h}$. El último paso se realizó en dos ocasiones con molienda intermedia.

Teniendo en cuenta que esta fase corresponde a un oxocarbonato, la máxima temperatura de síntesis fue mantenida en valores moderados ($\sim 850^\circ\text{C}$) de manera que se pudiera evitar el riesgo de eliminar la totalidad del carbonato.

2.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES

Para determinar si se obtuvo la fase deseada se empleó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). La adquisición de datos se realizó empleando un difractómetro

D8FOCUS BRUKER operado en geometría Bragg-Brentano, equipado con un tubo de rayos-X (radiación Cu-K $\alpha_{1,2}$, $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ y $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$, con 40 kV y 40 mA) usando un filtro de níquel y un detector unidimensional LynxEye. La toma de datos se realizó en los rangos establecidos por las necesidades de cada etapa del experimento, es decir, 2-70° (2 θ) para análisis cualitativo y 2-140° (2 θ) para análisis estructurales más complejos. En todos los casos, los datos fueron tomados empleando un tamaño de paso de aproximadamente 0.015° y un tiempo de integración de 2 s/paso.

Los resultados obtenidos se analizaron empleando la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD), y por medio del programa FULL PROF – SUITE (Anexo B) para la obtención de los parámetros de red de la fase de interés.

2.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)

El procedimiento se realizó en una Termobalanza de alta precisión TA INSTRUMENTS modelo DISCOVERY, y consistió en realizar un ciclo en gas seco, que sirve de referencia a comparar con el ciclo húmedo, el cual se realizó inmediatamente después. En el caso del oxocarbonato se realizaron dos ciclos en aire seco sucesivos, el primero de ellos con el fin de eliminar el exceso de carbonato y la humedad superficial en la muestra debido a la exposición previa del material al ambiente [11].

Para el ciclo húmedo se empleó gas con $P_{H_2O} = 3,2 \text{ kPa}$ que se obtuvo mediante el burbujeo en agua desionizada a temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$); la masa de muestra usada en los ensayos fue de 30-50 mg, el flujo de gas utilizado para todas las pruebas fue de 20 mL/min y la máxima temperatura de la prueba fue de 100°C por debajo de la empleada durante la síntesis de cada material.

2.4 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros infrarrojos se tomaron en un espectrofotómetro infrarrojo FTIR marca BRUKER modelo TENSOR. Esta técnica se empleó para corroborar la presencia de grupos funcionales de interés (OH^- , $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{HCO}_3)^-$), dada la baja sensibilidad que tienen algunas técnicas, como DRX de polvo, para identificarlos.

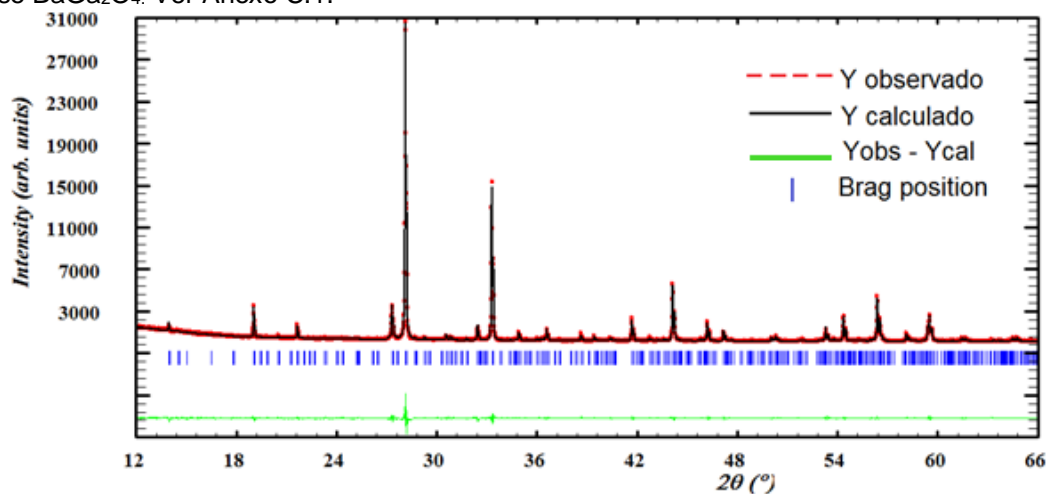
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 BaGa₂O₄ COMO POSIBLE CONDUCTOR PROTÓNICO

3.1.1 Síntesis

Empleando la metodología propuesta, se logró obtener la fase BaGa₂O₄, para la cual se calcularon los parámetros de red. En la Tabla 1 se comparan estos valores con los reportados [23] para el mismo compuesto. La desviación calculada para (*a*, *c* y *V*) es inferior al 0,5%, lo cual permite afirmar que la fase obtenida es estructuralmente similar a la reportada [23], confirmándose esto al observar la Figura 8 donde se aprecia un buen ajuste entre el perfil observado y el calculado ($R_p = 3,97$, $R_{wp} = 5,40$, $R_{exp} = 3,69$, $\chi^2 = 2,15$) (Ver anexo B y C).

Figura 8. Cálculo de los parámetros de red mediante el método de Le Bail para el difractograma de la fase BaGa₂O₄. Ver Anexo C.1.



Aunque la desviación de volumen de celda entre el obtenido y el reportado (Tabla 1) no es mayor a 0,5%, no deja de ser un valor significativo, lo cual podría explicarse por el hecho que los parámetros reportados en la referencia [23] son en realidad de monocristales elaborados a partir de fusión en un flux, lo cual difiere de la síntesis

empleada en éste trabajo. Realmente esto no importa para el análisis que se quiso hacer con el material, considerando de todas formas que se tiene la pureza adecuada.

Tabla 1. Comparación con la literatura de los parámetros obtenidos por refinamiento estructural usando datos de DRX para la fase BaGa₂O₄.

	Obtenidos	Reportados [23]	Desviación [%]
$a=b[\text{Å}]$	18,6245(3)	18,6403(7)	0,085
$c[\text{Å}]$	8,6594(2)	8,6801(2)	0,239
$V[\text{Å}^3]$	2601,28(8)	2611,9(2)	0,407
Grupo Espacial	P6 ₃	P6 ₃	-----

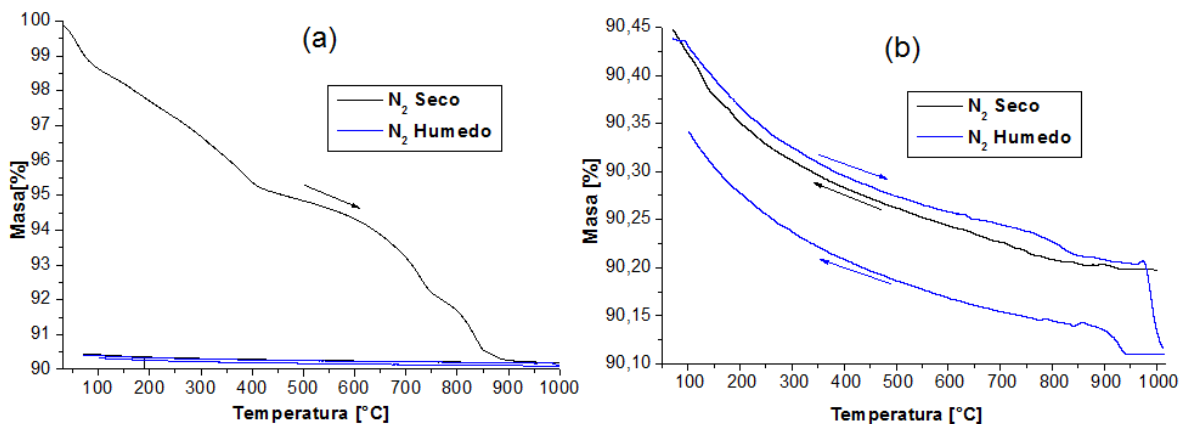
3.1.2 Análisis Termogravimétrico (ATG).

Para conocer el comportamiento del material en atmósfera húmeda y así saber si tiene la capacidad de incorporar protones, se realizó un análisis por ATG, el cual consistió en un primer ciclo empleando N₂ seco con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 6°C/min. Inmediatamente finalizado éste paso se inició el ciclo de atmósfera húmeda a una velocidad de 5°C/min.

En la Figura 9 se observa el resultado de esta prueba. Particularmente, en la Figura 9(b) se aprecian las curvas correspondientes al enfriamiento en N₂ seco y el ciclo completo en N₂ húmedo, donde es clara la ausencia de cambios notables en la tendencia de las curvas cuando se cambia la atmósfera (seco a húmedo), con excepción de la pérdida de masa presentada durante el calentamiento en N₂ húmedo a la temperatura de 1000°C la cual es debida a un inicio de descomposición fuerte del material (ver abajo). La ausencia de una toma de peso debajo de 500-600°C (ver en comparación con la Figura 3) indica que el material

no posee la capacidad de incorporar protones a las condiciones en las que se realizó la prueba, lo cual deja innecesaria la realización de los ensayos de Infrarrojo.

Figura 9. (a) ATG en N₂ seco y húmedo del compuesto BaGa₂O₄. (b) Ampliación para valores de masa en el intervalo [90,10 % - 90,45 %].



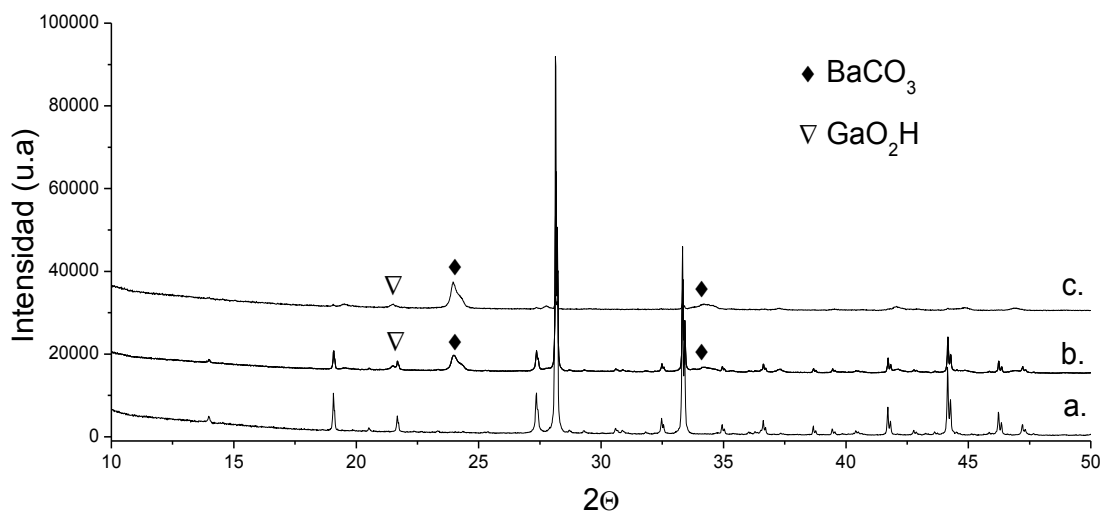
3.1.3 Análisis de estabilidad.

En la Figura 9(a) es apreciable una gran pérdida de masa ($\approx 10\%$) para el calentamiento seco. A través de resultados obtenidos mediante DRX se logró determinar que esta disminución está asociada a la descomposición natural que sufre el material en presencia de la humedad y CO₂ existentes en el ambiente induciendo la inserción de grupos carbonato y/o OH dentro o en la superficie del material.

En la Figura 10 se observan los difractogramas obtenidos, (a) inmediatamente después de la síntesis, (b) 2 meses posteriores a la fecha de síntesis y finalmente (c) después de un tratamiento en agua que consistió en mezclar la muestra con agua y dejarla secar libremente en el ambiente. A partir de estos resultados se puede comprobar que el compuesto tiende a reaccionar con la humedad de manera progresiva en el tiempo, presentándose una descomposición que genera las fases BaCO₃ y GaO₂H, las cuales no estaban presentes cuando se obtuvo el material [Figura 10(a)]. Éste comportamiento se acentúa cuando el compuesto es mezclado

con agua, corroborando la fuerte tendencia de descomposición en presencia de humedad.

Figura 10. Análisis de DRX a la muestra: (a) tras la última calcinación. (b) 2 meses después de sintetizarla. (c) Después de mezclarla con agua.



Regresando a la Figura 9, la primera pérdida durante la subida en N₂ seco se debe en conclusión a la eliminación de los grupos carbonatos y/o hidroxilos de los productos de la descomposición de la fase de interés, BaCO₃ y GaO₂H, y no la deshidroxilación de la fase BaGa₂O₄ hidratada naturalmente en el aire ambiente, lo que se hubiera podido esperar.

3.2 Ba₃Co₂O₆(CO₃)_{0.6} COMO POSIBLE CONDUCTOR MPEC

3.2.1 Síntesis

Continuando con el estudio de los materiales propuestos, en la Tabla 2 se reportan los parámetros de red obtenidos para la fase de interés, los cuales son comparados con los valores de la literatura [20]. De manera semejante al caso mencionado previamente, la desviación para (*a*, *c* y *V*) es inferior al 0,5%. Éste grado de congruencia se observa en la Figura 11, donde la diferencia entre el perfil

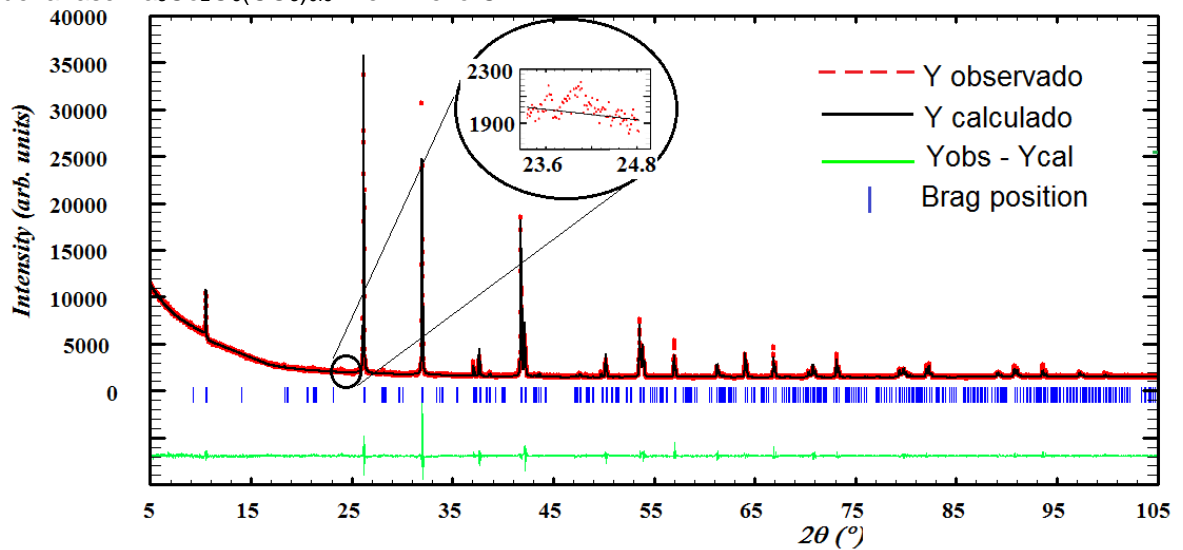
observado y calculado demuestra un buen ajuste ($R_p = 2,8\%$, $R_{wp} = 4,25\%$, $R_{exp} = 2,32\%$) (Ver anexo B y C).

El análisis del difractograma [Figura 11] para la fase de interés muestra un pico extra, de baja intensidad en un valor de $2\theta \approx 24^\circ$. La búsqueda detallada en la base de datos PDF-2 del ICDD, confirmó la presencia de la fase secundaria $BaCO_3$ en muy pequeña cantidad. Diversos intentos por eliminar esta fase a través de tratamientos térmicos a la temperatura de síntesis fueron infructuosos.

Tabla 2. Comparación con la literatura de los parámetros obtenidos por refinamiento estructural usando datos de DRX para la fase $Ba_3Co_2O_6(CO_3)_{0.6}$.

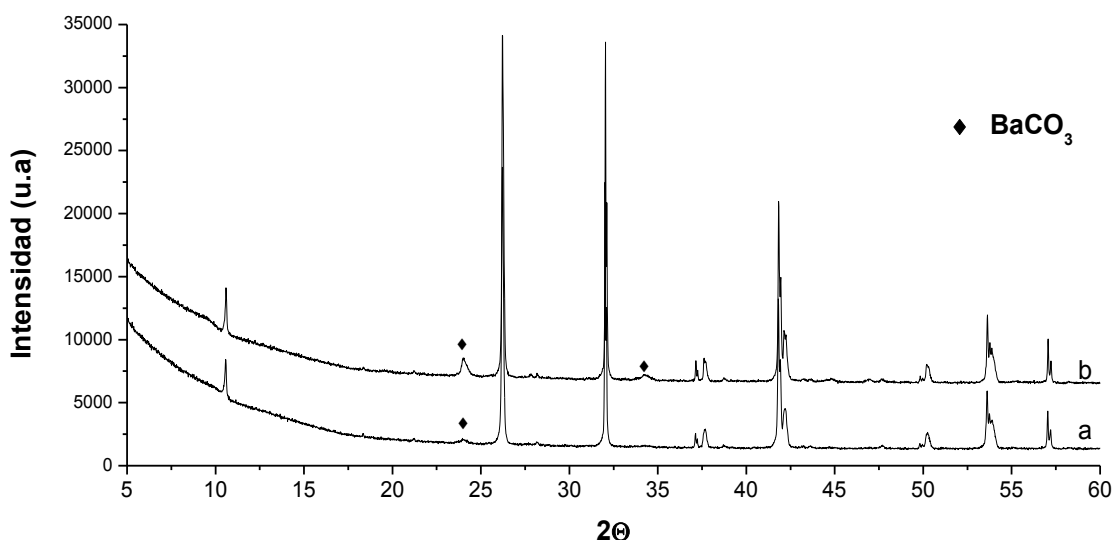
	Obtenido	Reportados [19]	Desviación [%]
$a=b$ [Å]	9,6849(1)	9,683(1)	0,019
c [Å]	9,5474(2)	9,5180(8)	0,308
V [Å ³]	775,55(2)	772,9(2)	0,343
Grupo Espacial	P -6	P -6	-----

Figura 11. Cálculo de los parámetros de red mediante el método de Le Bail [29] para el difractograma de la fase $Ba_3Co_2O_6(CO_3)_{0.6}$. Ver Anexo C.2.



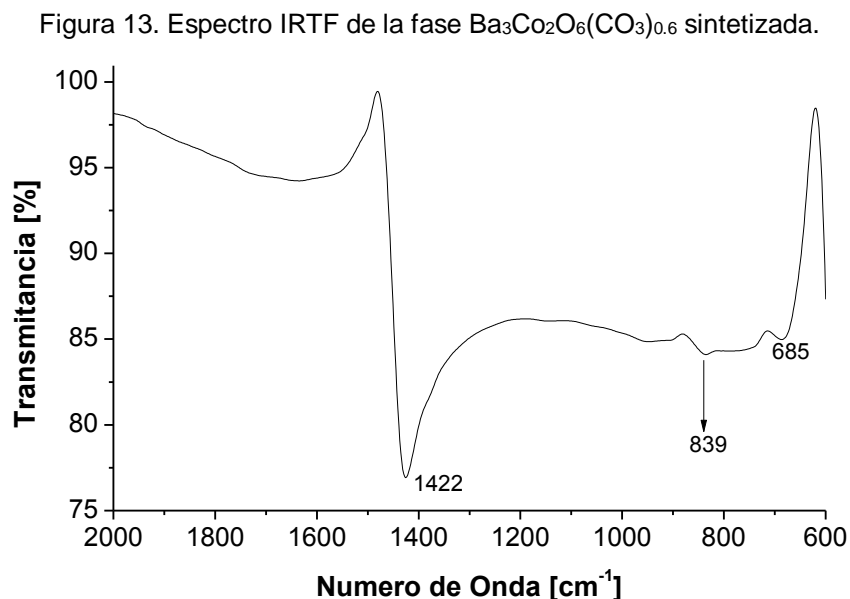
Por otra parte con el objetivo de establecer la estabilidad del material respecto al tiempo de exposición al ambiente, se realizó una comparación de los difractogramas tomados inmediatamente después de la síntesis y otro tomado dos meses después. Como se observa en la Figura 12 existe una tendencia a incrementar la cantidad de BaCO_3 con el tiempo, lo cual puede interpretarse como problemas de estabilidad del material.

Figura 12. Difractograma del material, (a) después de sintetizarlo, (b) 2 meses después del proceso de síntesis.



Teniendo en cuenta la dependencia que existe entre el parámetro de dispersión atómico respecto al número atómico, y la presencia de átomos pesados tales como Ba en el compuesto, es claro que mediante la técnica de difracción de rayos-X es difícil confirmar la presencia de grupos carbonatos en el material. Si bien, si es posible establecer que los resultados estructurales calculados son similares a los reportados para la fase $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$, fue necesario emplear la técnica de espectroscopia Infrarroja para corroborar esta información. En la Figura 13 se muestra la presencia del ion CO_3^{2-} a través del análisis de las bandas de vibración. La primera y más intensa $\sim 1422\text{ cm}^{-1}$ es atribuida a un estiramiento asimétrico del

grupo CO_3^{2-} , mientras que la banda ubicada alrededor de 839 cm^{-1} representa una flexión fuera del plano. Por su parte, la banda observada en $\sim 685 \text{ cm}^{-1}$ se presenta debido a una doble flexión degenerada [25].



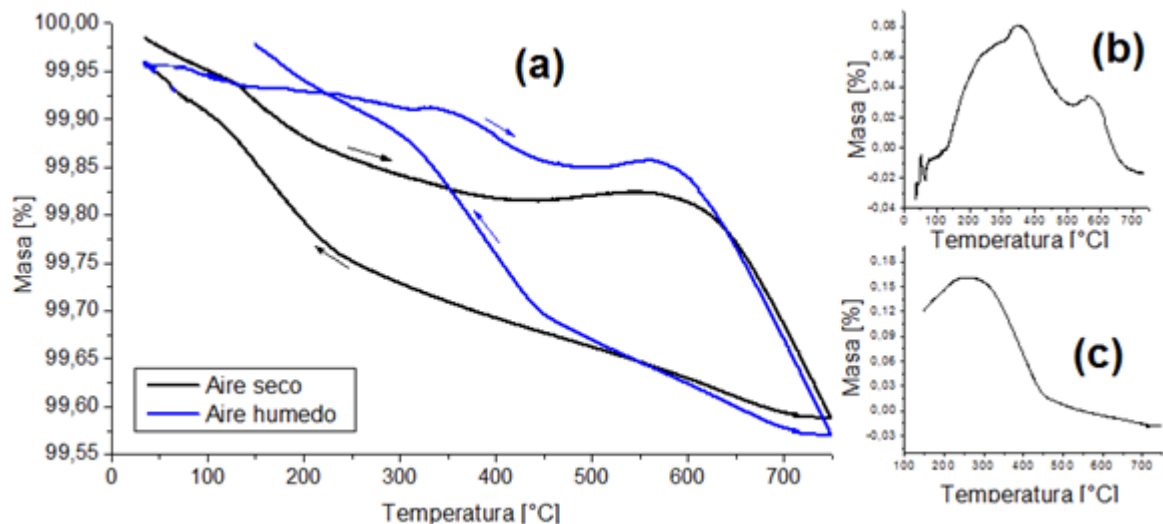
Regresando ahora al análisis por DRX, y según los datos obtenidos del análisis refinamiento (Tabla 2), se observa que para el caso del parámetro de celda a , existe una gran similitud entre el valor obtenido con el reportado, a diferencia del parámetro c donde se presenta una diferencia de $0,0294 \text{ \AA}$. Esto puede ser debido a la cantidad de $[\text{CO}_3]^{2-}$ presente en la estructura, lo que lleva a inferir que la muestra debe tener un valor diferente a $0,6$, siendo esto consecuencia de diferencias en los tiempos de enfriamiento, y la atmósfera utilizada con respecto al trabajo comparado.

3.2.2 Análisis termogravimétrico.

Para conocer el comportamiento del material en atmósfera húmeda y así saber si es probable la incorporación de protones, se realizó un análisis por ATG. Para ello se empleó un primer ciclo en aire seco hasta 750°C con una velocidad de

calentamiento y enfriamiento de $0,63^{\circ}\text{C}/\text{min}$, el cual sirvió para eliminar la presencia de humedad preliminar (de superficie típicamente) en el material. Posteriormente, se inició un nuevo ciclo, también en aire seco hasta 750°C pero a una rampa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ el cual fue usado como referencia para el ciclo en atmósfera húmeda.

Figura 14. ATG realizado al compuesto $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$ (a) el segundo y ciclo de aire seco y siguiente en aire húmedo, (b) resta de las curvas para el calentamiento y (c) resta para el enfriamiento.



La curva ATG en aire húmedo, realizado a las mismas condiciones previas (Figura 14), permite observar que a partir de 125°C existe una diferencia en la variación de la masa cuando se cambia de atmósfera seca a húmeda en el ciclo del calentamiento, existiendo una velocidad de cambio de masa máxima para 170°C . La diferencia entre las gráficas está en su punto más alto a 350°C como se puede observar en la Figura 14(b).

Las curvas de enfriamiento también presentan una diferencia por el cambio de atmósfera. Es apreciable como las curvas mantienen una tendencia similar en el rango $[750 - 460]^{\circ}\text{C}$, después de esto la curva de enfriamiento húmedo presenta un incremento mayor en su masa, alcanzando una velocidad máxima de aumento para 380°C y un máximo para la diferencia de ambas curvas a 280°C como se

aprecia en la Figura 14(c). Lo mencionado anteriormente da razones para deducir que esta fase puede presentar incorporación de protones en atmósfera húmeda. Cabe recalcar que al comparar la Figura 14(a) con la Figura 3(c), donde se presenta el ATG para la fase BaCoO_3 la cual guarda una relación con la estudiada en éste trabajo, se observa que la fase $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$ si presenta diferencia en el ATG cuando se cambia de atmósfera seca a húmeda, lo que no era el caso en la fase BaCoO_3 [15].

Analizando ahora por DRX la muestra que queda después de realizar el ATG (Figura 15), es resaltable que los parámetros de red sean más cercanos a los reportados en la literatura [Tabla 3] que los obtenidos en la síntesis [Tabla 2]. Esto se debe posiblemente a que el aire sintético empleado durante la prueba tiene menor composición de CO_2 que en el ambiente, reduciendo el del interior de la estructura. Por otro lado, se aprecia la disminución del pico característico de la impureza BaCO_3 como se observa en la Figura 15, lo que representa un punto a favor de la estabilidad del material.

Figura 15. Cálculo de los parámetros de red mediante el método de Le Bail [29] para el difractograma de la fase $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$ después del análisis ATG. Ver anexo C.2

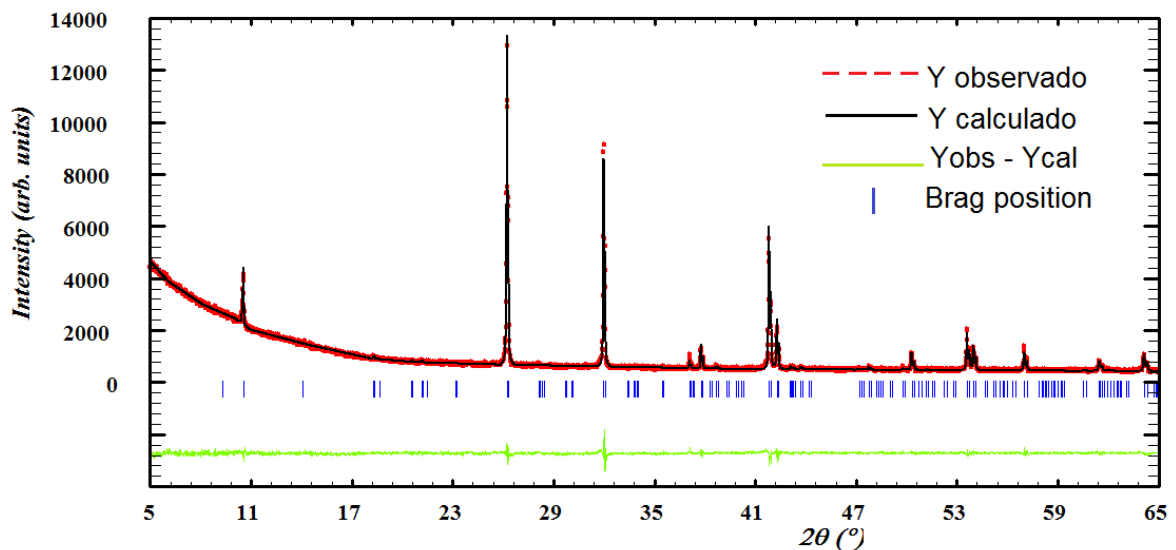
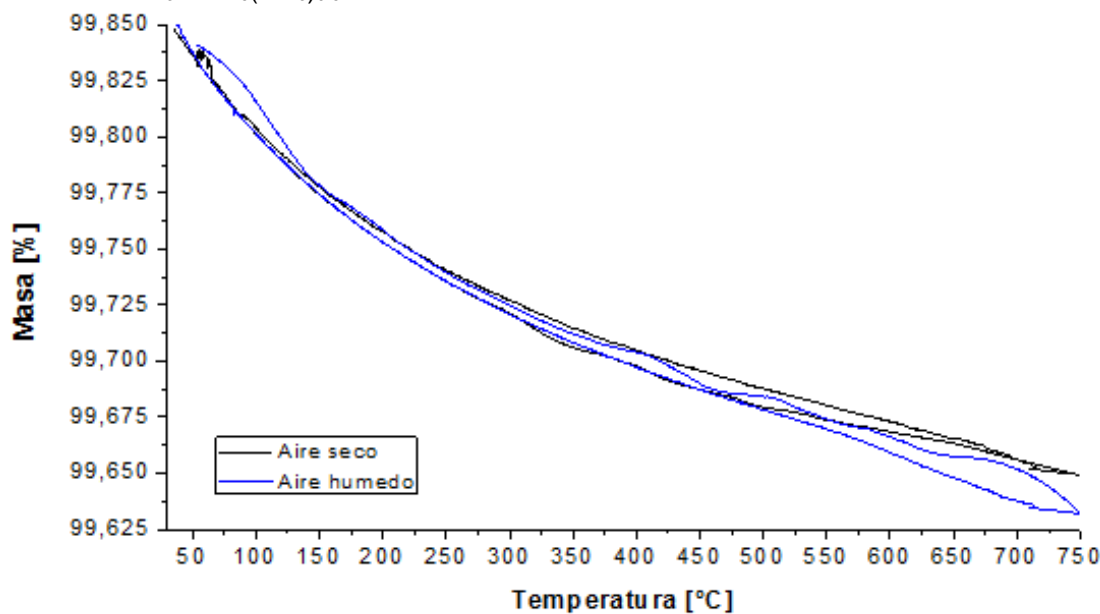


Tabla 3. Comparación de los parámetros obtenidos tras el refinamiento estructural usando datos de DRX de la muestra $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$ después del análisis ATG en ciclos seco y húmedo.

	Obtenidos	Reportados [20]	Desviación [%]
a [Å]	9,6863(4)	9,683(1)	0,034
c [Å]	9,5174(4)	9,5180(8)	0,006
V [Å ³]	773,33(6)	772,9(2)	0,056
Grupo Espacial	P -6	P -6	

Debido a que al inicio del ATG existía una pequeña impureza de BaCO_3 , se repitió la prueba con las mismas condiciones para una muestra de esta pura, con el fin de descartar su influencia en esos resultados. La Figura 16 muestra que no existe ninguna alteración de la curva ATG cuando se cambia de aire seco a aire húmedo, ya que los ciclos se superponen, deduciendo que esta fase no es la responsable del resultado positivo encontrado anteriormente.

Figura 16. Resultado de los ciclos de ATG realizados a una muestra de BaCO_3 , impureza presente en la fase $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$.

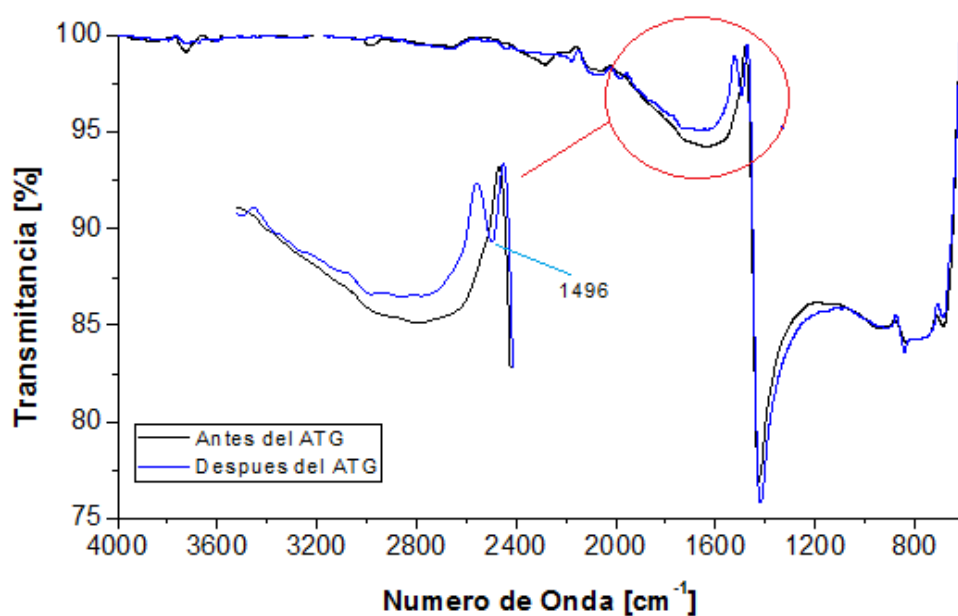


3.2.3 Análisis de espectros de Infrarrojo

Ante el resultado interesante obtenido en el ATG, se procedió a realizar un análisis por espectroscopia IRTF de la muestra que quedó de esta misma prueba, para ser comparado con el que se tenía antes del ensayo.

En la Figura 17 se observa que para la región característica de grupos OH^- [2000 – 3600 cm^{-1}] no hay presencia de ninguna banda de intensidad apreciable para ambos espectros. No obstante, se debe resaltar la aparición de una banda a 1496 cm^{-1} en el IR correspondiente a la muestra después del ensayo de ATG, la cual se puede atribuir a vibraciones de estiramiento asimétrico de grupos HCO_3^- [25]. Incluso podrían estar solapadas otras señales en la región de 1500 – 2100 cm^{-1} características de éste grupo dando resultado la banda ancha que se observa en esta región para ambos espectros IR.

Figura 17. Comparación de los espectros IRTF de la muestra $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$ antes y después del tratamiento (ATG).



4. CONCLUSIONES

Mediante una ruta de síntesis sencilla, se logró obtener la fase BaGa_2O_4 pura. La caracterización mediante ATG en atmósfera húmeda demostró que éste material no incorpora protones. Adicionalmente, se encontró una inestabilidad marcada ante la humedad y el CO_2 presentes en el ambiente, lo cual hace de éste compuesto un candidato poco probable para su empleo en conducción protónica.

Por su parte, la obtención del compuesto $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$ permitió corroborar el gran potencial que tienen los compuestos oxo-carbonatos en una futura aplicación como conductores protónicos o mixtos protónicos-electrónicos. Por medio de una prueba de ATG, se demostró que, aunque el material presente una leve tendencia a la descomposición durante periodos largos en el aire, en presencia de atmósfera húmeda se produce un aumento en la masa del material, señal de incorporación de protones. Aunque no se encontró la presencia de bandas asociadas a grupos OH^- en los espectros IRTF que se registraron, se encontró una señal que fue relacionada con la posible presencia de grupos HCO_3^- .

5. RECOMENDACIONES

Para el caso del oxocarbonato que mostró un resultado positivo, se recomienda comprobar por medio de difracción de neutrones que grupos se forman ante la incorporación de protones, además calcular la cantidad exacta de carbonato en la muestra para poder tener la estequiometría exacta del compuesto. Para futuros trabajos se aconseja integrar éste material en un sistema electroquímico como cátodo para estudiar su comportamiento, pero no sin antes mejorar la estabilidad del material a largo plazo y evaluar su compatibilidad con los electrolitos más usados en PCFC (BaZrO_3 dopado).

CITAS BIBLIOGRAFICAS

[1] RUIZ MORALES, Juan Carlos., CANALES VASQUES, Jesús., MARRERO LOPEZ, David., MARTINEZ PEÑA, Juan., PEREZ COLL, Domingo., NUÑEZ, Pedro., PLACERES RODRÍGUEZ, César., DORTA MARTIN, Virginia I., BALLÉSTEROS, Belén., SAVANIU, Cristian. Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos. Tenerife: Centro de la Cultura Popular Canaria, 2008. 100p.

[2] LEFEBVRE-JOUD, Florence., GAUTHIER Gilles., MOUGIN Julie. Current status of proton-conducting solid oxide fuel cells development. En: J. Appl. Electrochem. 2009, vol. 39, p. 535-543.

[3] HOOGERS, Gregor. Fuel cell technology handbook: Introduction. Boca Raton: CRC Press LLC. 2003. 13p.

[4] KLAUS-DIETER, Kreuer., STEPHEN J, Paddison., ECKHARD, Spohr., MICHAEL, Schuster. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology. En: Chem. Rev. 2004, vol. 104, p. 4637-4678.

[5] GOUPIL, G., DELAHAYE T., GAUTHIER G., SALA B., F. JOUD, Lefebvre. Stability study of possible air electrode materials for proton conducting electrochemical cells. En: Solid State Ionics. 2012, vol. 209–210, p. 36–42

[6] BABILO, Peter., SOSSINA M, Haile. Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO. En: J. Am. Ceram. Soc. 2005, vol. 88, p. 2362–2368.

- [7] KREUER, Klaus Dieter. Proton-Conducting Oxides. En: Ann. Rev. Mater. 2003, vol. 33:333, p. 59.
- [8] JARRY, Angélique., QUAREZ, Eric., KRAVCHYK, Kostiantyn., JOUBERT Olivier. Rare earth effect on conductivity and stability properties of doped barium indates as potential proton-conducting fuel cell electrolytes. En: Solid State Ionics. 2012, vol. 216, p. 11–14
- [9] MEDVEDEV, D., LYAGAEVA, J., PŁAKSIN, S., DEMIN, A., TSIKARAS, P. Sulfur and carbon tolerance of BaCeO₃ - BaZrO₃ proton-conducting materials. En: Journal of power sources. 2015, vol. 273, p. 716-723
- [10] LEI, Bi., ZHANG, Shangquan., FANG, Shumin., LEI, Zhang., HAIYING, Gao., GUANGYAO, Meng., WEI, Liu. In Situ Fabrication of a Supported Ba₃Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{9-d} Membrane Electrolyte for a Proton-Conducting SOFC. En: J. Am. Ceram. Soc. 2008, vol. 91, p. 3806–3809
- [11] NOIRAUT, Samuel., CÉLÉRIER, Stéphane., JOUBERT, Olivier., CALDES, Maria Teresa., PIFFARD, Yves. Incorporation of Water and Fast Proton Conduction in the Inherently Oxygen-Deficient Compound La₂₆O₂₇-(BO₃)₈. En: Advanced Materials. 2007, vol. 19, p. 867-870.
- [12] IWAHARA, H., YAJIMA, T., HIBINO, T., OZAKI, K., Suzuki, H. protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates. En: Solid State Ionics. 1993, vol. 61, p. 65-69.
- [13] JARRY, Angélique., QUAREZ, Eric., JOUBERT, Olivier. Tailoring conductivity properties of chemically stable BaIn_{1-x-y}Ti_xZr_yO_{2.5+(x+y)/2-n}(OH)_{2n} electrolytes for proton conducting fuel cells. En: Solid State Ionics. 2014, vol. 256, p. 76–82.

- [14] CORCORAN, Derek., IRVINE John. Investigations into $\text{Sr}_3\text{CaZr}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_{8.75}$, a novel proton conducting perovskite oxide. En: Solid State Ionics. 2001, vol. 145, p. 307–313
- [15] GOUPIL, G., DELAHAYE, T., SALA, B., LEFEBVRE, F., GAUTHIER, G. Selection and study of basic layered cobaltites as mixed ionic–electronic conductors for proton conducting fuel cells. En: Solid State Ionics. 2014, vol. 263, p. 15–22
- [16] GIANNICI, Francesco., MESSANA, Diego., LONGO, Alessandro., MARTORANA, Antonio. Crystal Structure and Local Dynamics in Tetrahedral Proton-Conducting $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{1+x}\text{GaO}_4$. En: J. Phys. Chem. 2011, vol. 115, p. 298–304
- [17] KARLSSON, Maths., BJÖRKETUN, Marten E., SUNDELL, Per G., MATIC, Aleksandar., WAHNSTRÖM, Göran., ENGBERG, Dennis., BÖRJESSION, Lars. Vibrational properties of protons in hydrated $\text{BaIn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$. En: Physical Review B. 2005, vol. 72, p. 094303 1-7.
- [18] KAHLENBERG, Volker., WEIDENTHALER, Claudia. High temperature single crystal diffraction study on monobarium gallate — the crystal structure of β - BaGa_2O_4 . En: Solid State Sciences. 2002, vol. 4, p. 963–968
- [19] MIN Kyung, Kim., VINNA, Jo., II-WUN, Shim., KANG, Min Ok. New Inorganic Helical Chain: Synthesis, Structure, Characterization, and Interconversion of $\text{BaGa}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$. En: Inorg. Chem. 2009, vol. 48, p. 1275-1277.
- [20] BOULAHYA, K., AMADOR U., PARRAS, M., GONZÁLEZ-CALBET, J. The Oxycarbonate $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.60}$ with a 2H- ABO_3 -Related Structure. En: Chem. Mater. 2000, vol. 12, p.966-972.

[21] KOUTA Iwasaki., TERUHISA, Yamamoto., YAMANE, Hisanori., TAKEDA, Takashi., ARAI, Shigeo., HIDETOSHI, Miyazaki., TATSUMI, Kazuyoshi., YOSHINO, Masahito., ITO, Tsuyoshi., ARITA, Yuji., MUTO, Shunsuke., NAGASAKI, Takanori., MATSUI Tsuneo. Thermoelectric properties of $Ba_3Co_2O_6(CO_3)_{0.7}$ containing one-dimensional CoO_6 octahedral columns. En: J. Applied Physics. 2009, vol. 106, p. 034905 1-5.

[22] IGARASHI, Kazushiro., SHIMIZU Yasushiro., SATOMI, Erika., TAKAMI, Tsuyoshi., ITOH, Masayuki. Absence of magnetic order in ising honeycomb-lattice $Ba_3Co_2O_6(CO_3)_{0.7}$. En: Journal of physics. 2012, vol. 18, p. 12-18.

[23] KAHLENBERG, Volker., R. X. Fischer., y J. B. Parise. The Stuffed Framework Structure of $BaGa_2O_4$. En: Solid State Chemistry 2000, vol. 154, p. 612-618.

[24] LE Bail, A., DUROY, H., FOURQUET, J. L. Ab-initio structure determination of $LiSbWO_6$ by X-ray powder diffraction. En: Mater. Res. Bull. 1988, Vol. 23, p.447-452.

[25] FROST, Ray L., PALMER, Sara J. Infrared and infrared emission spectroscopy of nesquehonite $Mg(OH)(HCO_3) \cdot 2H_2O$ —implications for the formula of nesquehonite. En: Spectrochimica Acta Part A. 2011, vol. 78, p. 1255–1260

[26] THE UNIVERSITY OF SHEFFIELD AND WEBELEMENTS LTD, UK. “The periodic table on the web”. {En línea}. {16 de Noviembre de 2014} disponible en: (<http://webelements.com/>).

[27] FROST, Ray L., MARTENS, Wayde N., HALES, Matthew C. Thermogravimetric analysis of selected group II carbonate minerals – implication for the geosequestration of greenhouse gases. En: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 95(3), p. 999-1005.

[28] DOMÍINGUEZ, Francisco., SÁNCHEZ, Jorge., ARTEAGA, Geomar., CHOREN, Eduardo. Gallia as support of Pt in benzene hydrogenation reaction. En: Journal of Molecular Catalysis. 2005, vol. 228, p. 319-324

BIBLIOGRAFIA

BABILO, Peter., SOSSINA M, Haile. Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO. En: J. Am. Ceram. Soc. 2005, vol. 88, p. 2362–2368.

BOULAHYA, K., AMADOR U., PARRAS, M., GONZÁLEZ-CALBET, J. The Oxycarbonate $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.60}$ with a 2H- ABO_3 -Related Structure. En: Chem. Mater. 2000, vol. 12, p.966-972.

CORCORAN, Derek., IRVINE John. Investigations into $\text{Sr}_3\text{CaZr}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_{8.75}$, a novel proton conducting perovskite oxide. En: Solid State Ionics. 2001, vol. 145, p. 307–313

DOMÍINGUEZ, Francisco., SÁNCHEZ, Jorge., ARTEAGA, Geomar., CHOREN, Eduardo. Gallia as support of Pt in benzene hydrogenation reaction. En: Journal of Molecular Catalysis. 2005, vol. 228, p. 319-324

FROST, Ray L., MARTENS, Wayde N., HALES, Matthew C. Thermogravimetric analysis of selected group II carbonate minerals – implication for the geosequestration of greenhouse gases. En: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 95(3), p. 999-1005.

FROST, Ray L., PALMER, Sara J. Infrared and infrared emission spectroscopy of nesquehonite $\text{Mg}(\text{OH})(\text{HCO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —implications for the formula of nesquehonite. En: Spectrochimica Acta Part A. 2011, vol. 78, p. 1255–1260

GIANNICI, Francesco., MESSANA, Diego., LONGO, Alessandro., MARTORANA, Antonio. Crystal Structure and Local Dynamics in Tetrahedral Proton-Conducting $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{1+x}\text{GaO}_4$. En: J. Phys. Chem. 2011, vol. 115, p. 298–304

GOUPIL, G., DELAHAYE T., GAUTHIER G., SALA B., F. JOUD, Lefebvre. Stability study of possible air electrode materials for proton conducting electrochemical cells. En: Solid State Ionics. 2012, vol. 209–210, p. 36–42

GOUPIL, G., DELAHAYE, T., SALA, B., LEFEBVRE, F., GAUTHIER, G. Selection and study of basic layered cobaltites as mixed ionic–electronic conductors for proton conducting fuel cells. En: Solid State Ionics. 2014, vol. 263, p. 15–22

HOOGERS, Gregor. Fuel cell technology handbook: Introduction. Boca Raton: CRC Press LLC. 2003. 13p.

IGARASHI, Kazushiro., SHIMIZU Yasushiro., SATOMI, Erika., TAKAMI, Tsuyoshi., ITOH, Masayuki. Absence of magnetic order in ising honeycomb-lattice $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$. En: Journal of physics. 2012, vol. 18, p. 12-18.

IWAHARA, H., YAJIMA, T., HIBINO, T., OZAKI, K., Suzuki, H. protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates. En: Solid State Ionics. 1993, vol. 61, p. 65-69.

JARRY, Angélique., QUAREZ, Eric., KRAVCHYK, Kostiantyn., JOUBERT Olivier. Rare earth effect on conductivity and stability properties of doped barium indates as potential proton-conducting fuel cell electrolytes. En: Solid State Ionics. 2012, vol. 216, p. 11–14

JARRY, Angélique., QUAREZ, Eric., JOUBERT, Olivier. Tailoring conductivity properties of chemically stable $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2-n}(\text{OH})_{2n}$ electrolytes for proton conducting fuel cells. En: Solid State Ionics. 2014, vol. 256, p. 76–82.

KAHLENBERG, Volker., R. X. Fischer., y J. B. Parise. The Stuffed Framework Structure of BaGa₂O₄. En: Solid State Chemistry 2000, vol. 154, p. 612-618.

KAHLENBERG, Volker., WEIDENTHALER, Claudia. High temperature single crystal diffraction study on monobarium gallate — the crystal structure of β -BaGa₂O₄. En: Solid State Sciences. 2002, vol. 4, p. 963–968

KARLSSON, Maths., BJÖRKETUN, Marten E., SUNDELL, Per G., MATIC, Aleksandar., WAHNSTRÖM, Göran., ENGBERG, Dennis., BÖRJESSON, Lars. Vibrational properties of protons in hydrated BaIn_xZr_{1-x}O_{3-x/2}. En: Physical Review B. 2005, vol. 72, p. 094303 1-7.

KLAUS-DIETER, Kreuer., STEPHEN J, Paddison., ECKHARD, Spohr., MICHAEL, Schuster. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology. En: Chem. Rev. 2004, vol. 104, p. 4637-4678.

KOUTA Iwasaki., TERUHISA, Yamamoto., YAMANE, Hisanori., TAKEDA, Takashi., ARAI, Shigeo., HIDETOSHI, Miyazaki., TATSUMI, Kazuyoshi., YOSHINO, Masahito., ITO, Tsuyoshi., ARITA, Yuji., MUTO, Shunsuke., NAGASAKI, Takanori., MATSUI Tsuneo. Thermoelectric properties of Ba₃Co₂O₆(CO₃)_{0.7} containing one-dimensional CoO₆ octahedral columns. En: J. Applied Physics. 2009, vol. 106, p. 034905 1-5.

KREUER, Klaus Dieter. Proton-Conducting Oxides. En: Ann. Rev. Mater. 2003, vol. 33:333, p. 59.

LE Bail, A., DUROY, H., FOURQUET, J. L. Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction. En: Mater. Res. Bull. 1988, Vol. 23, p.447-452.

LEFEBVRE-JOUD, Florence., GAUTHIER Gilles., MOUGIN Julie. Current status of proton-conducting solid oxide fuel cells development. En: J. Appl. Electrochem. 2009, vol. 39, p. 535-543.

LEI, Bi., ZHANG, Shangquan., FANG, Shumin., LEI, Zhang., HAIYING, Gao., GUANGYAO, Meng., WEI, Liu. In Situ Fabrication of a Supported $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_9$ Membrane Electrolyte for a Proton-Conducting SOFC. En: J. Am. Ceram. Soc. 2008, vol. 91, p. 3806–3809

MEDVEDEV, D., LYAGAEVA, J., PLAKSIN, S., DEMIN, A., TSIAKARAS, P. Sulfur and carbon tolerance of BaCeO_3 - BaZrO_3 proton-conducting materials. En: Journal of power sources. 2015, vol. 273, p. 716-723

MIN Kyung, Kim., VINNA, Jo., II-WUN, Shim., KANG, Min Ok. New Inorganic Helical Chain: Synthesis, Structure, Characterization, and Interconversion of $\text{BaGa}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$. En: Inorg. Chem. 2009, vol. 48, p. 1275-1277.

NOIRAUT, Samuel., CÉLÉRIER, Stéphane., JOUBERT, Olivier., CALDES, Maria Teresa., PIFFARD, Yves. Incorporation of Water and Fast Proton Conduction in the Inherently Oxygen-Deficient Compound $\text{La}_{26}\text{O}_{27}(\text{BO}_3)_8$. En: Advanced Materials. 2007, vol. 19, p. 867-870.

RUIZ MORALES, Juan Carlos., CANALES VASQUES, Jesús., MARRERO LOPEZ, David., MARTINEZ PEÑA, Juan., PEREZ COLL, Domingo., NUÑEZ, Pedro., PLACERES RODRÍGUEZ, César., DORTA MARTIN, Virginia I., BALLÉSTEROS, Belén., SAVANIU, Cristian. Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos. Tenerife: Centro de la Cultura Popular Canaria, 2008. 100p.

THE UNIVERSITY OF SHEFFIELD AND WEBELEMENTS LTD, UK. "The periodic table on the web". {En línea}. {16 de Noviembre de 2014} disponible en: (<http://webelements.com/>).

ANEXOS

Anexo A: Cálculo de la cantidad estequiométrica de los precursores para la obtención de las fases $BaGa_2O_4$ y $Ba_3Co_2O_6(CO_3)_{0.6}$ por el método de síntesis en estado sólido.

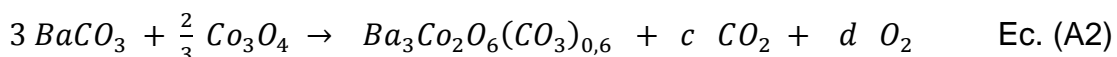
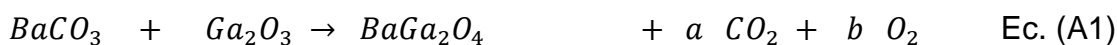
Tabla A1: Masa atómica de los elementos presentes.

Nombre	Símbolo	Masa atómica (g)
Bario	Ba	137,327
Galio	Ga	69,723
Cobalto	Co	58,9332
Oxígeno	O	15,9994
Carbono	C	12,0107

Fuente: [26]

Tabla A2: Masa molecular de los compuestos utilizados.

Nombre	Símbolo	Masa molecular (g)
Carbonato de bario	$BaCO_3$	197,3359
Óxido de galio	Ga_2O_3	187,4442
Óxido de cobalto (II,III)	Co_3O_4	240,7972



Como se aprecia en la Ec (A1) y Ec (A2) los precursores empleados para obtener la fase $BaGa_2O_4$ fueron carbonato de bario ($BaCO_3$) y óxido de galio (Ga_2O_3) y en el caso de $Ba_3Co_2O_6(CO_3)_{0.6}$ también se usó $BaCO_3$ y óxido de cobalto (II,III). Para la medida de la masa es necesario previamente eliminar cualquier impureza debida a la exposición del compuesto al ambiente, para esto el carbonato fue secado a la temperatura de $500^\circ C$ por 1 hora debido a que por encima de esta se corre el riesgo de descomposición parcial hacia su óxido (BaO) [27], el óxido de galio se secó a

850°C por 2 horas a consecuencia de que a partir de esta temperatura la masa permanece aproximadamente invariable [28] y finalmente el Co_3O_4 se llevó a 650°C por 1h porque si se elevaba más la temperatura se descompone hacia CoO . Estas condiciones se tomaron tras el análisis de los termogramas consultados de cada compuesto.

El procedimiento seguido consistió en tomar de referencia la cantidad a producir de material deseado para calcular las cantidades de reactivos requeridos, asumiendo una conversión del 100%. Lo importante en el producto es que estén presentes en la relación exacta los cationes (Ba, Ga, Co), debido a que la cantidad de O y C siempre estuvo en exceso ya que la atmósfera empleada no fue sintética y uno de los reactivos fue un carbonato en ambos casos, por lo que la cantidad que queda en la estructura de la fase dependió de las condiciones con las que se sintetizó el material.

A continuación se muestra un ejemplo de los cálculos realizados para obtener 1 g de cada material, para esto se divide la masa a obtener entre la masa molecular del compuesto deseado, el resultado se multiplica por el coeficiente estequiométrico para cada producto el cual es 1 por que las reacciones se cuadraron para que esto fuera así, el valor que obtenemos se multiplica por la masa molar y coeficiente estequiométrica de cada reactivo en su respectiva ecuación química.

Si se cambia la masa molar de los productos ya sea porque haya menos oxígeno en la red o diferente cantidad de CO_3 en el caso del oxocarbonato, se alterara la masa requerida de los reactivos pero no la relación de estos entre sí, manteniéndose en la fase obtenida.

Anexo B. Generalidades del programa FULLPROF

El programa FullProf ha sido diseñado principalmente para realizar el análisis mediante el método de Rietveld de los datos de 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, time of flight).

El método de Rietveld

El método de Rietveld es un procedimiento de minimización complejo que permite modificar ligeramente un modelo estructural preconcebido, con el fin de ajustarlo a un patrón experimental. Los parámetros de partida para éste modelo deben ser similares a los valores finales, teniendo en cuenta que la secuencia en la que los diferentes parámetros son refinados influye notoriamente en el resultado final. Éste 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 éste 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 éstas variables 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, parámetros de desplazamiento atómico).

- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino promedio 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:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad \text{Ec. (B.1)}$$

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

La definición matemática de y_{cal} se muestra en la Ec B.2, la cual incluye todos los datos que determinan la intensidad de una señal y que dependen de los parámetros refinados.

$$y_{cal} = s \sum_i l_{hkl} |F_{(hkl)}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)}) P_{(hkl)} A + y_{bi} \quad \text{Ec. (B.2)}$$

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.

$(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)})$ 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 importante a la hora de estudiar una muestra por difracción de polvo. El refinamiento correcto de la forma del 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:

$$(FWHM)_G = H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad \text{Ec. (B.3)}$$

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/>) 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 de datos estructurales en línea para minerales (ver http://www.minsocam.org/MSA/Crystal_Database.html).

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, aun 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 (goodness of fit) cuyas expresiones se muestran a continuación:

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{cal}|}{\sum |y_i|} \quad \text{Ec. (B.4)}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{cal})^2}{\sum w_i y_i^2}} \quad \text{Ec. (B.5)}$$

$$R_e = \sqrt{\frac{N-P}{\sum w_i y_i^2}} \quad \text{Ec. (B.6)}$$

$$\chi^2 = GOF = \sqrt{\frac{S_y}{N-P}} = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad \text{Ec. (B.7)}$$

R_p: representa la relación directa entre las intensidades calculadas 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 éste 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_{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 . Éste 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).

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

$$R_F = \frac{\sum |I_o^{0.5} - I_c^{0.5}|}{\sum |I_o^{0.5}|} \quad \text{Ec. (B.9)}$$

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 estos parámetros es bajo, sin embargo, los demás parámetros de ajuste del perfil de difracción son altos. Por lo tanto, éstos últimos sólo pueden utilizarse para comparar calidades de ajuste de una estructura a un conjunto de datos si los parámetros de ajuste del perfil completo son comparables.

Aunque se han mencionado 6 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de éste puede obtenerse durante el experimento, es decir, mediante la inspección visual de la curva y_i vs. 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[†].

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

Anexo C. Tabla de parámetros de red obtenidos a partir del método de Le Bail [29] de las difractogramas de los materiales.

C.1 Fase: BaGa₂O₄

Tabla C1: Parámetros obtenidos por el programa Fullprof tras el refinamiento estructural de la fase BaGa₂O₄.

Parámetro	BaGa₂O₄
Sistema cristalino	Hexagonal
Grupo espacial	P6 ₃
a = b [Å]	18,6245(3)
c [Å]	8,6594(2)
V [Å] ³	2601,28 (8)
R _p [%]	5,75
R _{wp} [%]	7,77
R _{exp} [%]	4,75
χ^2	2,67

C.2 Fase: Ba₃Co₂O₆(CO₃)_{0.6}

Tabla C2: Parámetros obtenidos por el programa Fullprof tras el refinamiento estructural de la fase Ba₃Co₂O₆(CO₃)_{0.6}.

Parámetro	Ba₃Co₂O₆(CO₃)_{0.6}
Sistema cristalino	Hexagonal
Grupo espacial	P -6

a = b [Å]	9,6849(1)
c [Å]	9,5474(2)
V [Å] ³	775,55(2)
R _p [%]	2,8
R _{wp} [%]	4,25
R _{exp} [%]	2,32
χ ²	3,37

Tabla C3: Parámetros obtenidos por el programa Fullprof tras el refinamiento estructural de la muestra de Ba₃Co₂O₆(CO₃)_{0,6} después del análisis por ATG.

Parámetro	Ba ₃ Co ₂ O ₆ (CO ₃) _{0,6}
Sistema cristalino	Hexagonal
Grupo espacial	P -6
a = b [Å]	9,6863(4)
c [Å]	9,5174(4)
V [Å] ³	773,33(6)
R _p [%]	3,97
R _{wp} [%]	5,40
R _{exp} [%]	3,69
χ ²	2,15