

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE PEROVSKITAS DOBLES ORDENADAS PARA SU
USO COMO MATERIALES DE ÁNODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE
ÓXIDO SÓLIDO SOFC**

OSCAR LEONARDO PINEDA QUIJANO

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

2014

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE PEROVSKITAS DOBLES ORDENADAS PARA SU
USO COMO MATERIALES DE ÁNODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE
ÓXIDO SÓLIDO SOFC**

OSCAR LEONARDO PINEDA QUIJANO

**Trabajo de Grado Presentado como Requisito para Optar al Título de
Ingeniero Químico**

Directores

Ph. D. GILLES H. GAUTHIER

Ph. D. KONRAD ŚWIERCZEK

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

2014

A mis padres, mis hermanos y mi hermosa More

AGRADECIMIENTOS

A Dios, porque sin él nada es posible.

A mi familia. Gracias por el apoyo constante a pesar de las dificultades, por la unión familiar, el amor y el respeto. Gracias Mamá, Papá, Hermanos - Todo lo que soy y seré es gracias a ustedes.

A mí querida novia Cindy Marcela Cáceres por los años que lleva a mi lado entregándome lo mejor de sí. A la familia Cáceres Mariño – Mi segunda familia.

TE AMO MI MORE NASA

A Zulmita, Aracely, Diana, Leydi Kathe, Lisbeth, Tatiana, Leidy A., Juancho y Marcos, mis grandes amigos que dejan estos años de Universidad.

Al Profesor Gilles por haberme aceptado como uno de sus primeros tesisistas, por brindarme la oportunidad, y sobre todo la confianza, de realizar la pasantía en tan grandioso e inimaginable país (Polonia). En especial por todas las enseñanzas, paciencia y comprensión hasta el último día.

A la Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica (AGH Universidad de Ciencia y Tecnología, Cracovia, Polonia) en la persona del Profesor Konrad Świerczek, por haberme acogido como un miembro más de su grupo. A Gizem, Dominika, Andrzej y Kun por su amistad y valiosa colaboración.

NA ZDROWIE

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCCIÓN | 13 |
| 1. METODOLOGIA | 23 |
| 1.1. Síntesis y Caracterización | 23 |
| 1.2. Análisis de estabilidad en medio oxidante y reductor (ciclo redox) | 24 |
| 1.3. Estudio de Reactividad con los Electrolitos (YSZ, GDC) | 25 |
| 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 26 |
| 2.1. Síntesis y Caracterización Estructural | 26 |
| 2.2. Estabilidad en medio oxidante y reductor (ciclo redox) | 28 |
| 2.2.1. <i>Análisis Termogravimétrico (ATG)</i> | 28 |
| 2.2.2. <i>Estudio de estabilidad estructural por tratamientos térmicos a diferentes temperaturas</i> | 31 |
| 2.3. Estudio de Reactividad con los Electrolitos (YSZ, GDC) | 34 |
| 3. CONCLUSIONES | 37 |
| 4. RECOMENDACIONES | 38 |
| CITAS | 39 |
| BIBLIOGRAFÍA | 41 |
| ANEXO | 43 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------------|--|----|
| Figura 1. | Diagrama ilustrativo del principio de funcionamiento en las diferentes celdas de combustible..... | 14 |
| Figura 2. | Mecanismo de reacción en materiales de tipo cermet (Izquierda) y MIEC (derecha) [4] | 17 |
| Figura 3. | Esquema de la estructura laminar del compuesto $\text{YBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ con vacancias de oxígeno, $\delta=1$ (izquierda), $\delta=0.5$ (centro), y sin vacancias, $\delta=0$ (derecha). Tomado y modificado de [9] | 20 |
| Figura 4. | a) Resultado gráfico del refinamiento Rietveld (Full Pattern Matching) de la estructura $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5.0}$ b) Formación de impurezas - indicadas con el símbolo..... | 27 |
| Figura 5. | Análisis termogravimétrico en aire a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ (curva negra) de la fase $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$, seguido de una termoreducción en medio $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$ a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ | 29 |
| Figura 6. | Perfiles de difracción de las fases sintetizada (línea negra), oxidada (línea roja) y re-reducida (línea azul) por ATG. Los recuadros (a) y (b) representan los picos que evidencian la superestructura y la desviación ortorrómbica que aparece en la fase oxidada, respectivamente. | 30 |
| Figura 7. | Perfiles de difracción de las oxidaciones a 1000°C (línea negra), 1300°C (línea roja), 1450°C (línea azul). Los recuadros (a) y (b) representan los picos que evidencian la superestructura y la desviación ortorrómbica, respectivamente. | 32 |
| Figura 8. | Perfil de difracción después de la oxidación a 1000°C (izquierda) y la reducción a 850°C (derecha) entre $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ y GDC. | 34 |
| Figura 9. | Perfil de difracción después de la oxidación a 1300°C (arriba) y reducción a 850°C en $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$ (abajo) entre $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ y YSZ. BaZrO_3 - , $\text{Nd}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ - , posible residuo de la fase $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ - | 36 |

LISTA DE TABLAS

| | | |
|-----------------|--|----|
| Tabla 1. | Información general sobre el tratamiento secuencial de las muestras, composiciones obtenidas en cada paso y sus respectivos parámetros de red en investigaciones realizadas con la fase $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ | 22 |
| Tabla 2. | Condiciones del ciclado redox para las pruebas de estabilidad térmica y reactividad con los electrolitos 8YSZ y 20GDC..... | 25 |
| Tabla 3. | Datos cristalográficos de la fase $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5,0}$ sintetizada y reportada en la literatura | 26 |
| Tabla 4. | Parámetros de red obtenidos en la oxidación y reducción por ATG | 29 |
| Tabla 5. | Evolución de los parámetros de red a las diferentes temperaturas de oxidación con sus respectivas reducciones. | 33 |
| Tabla 6. | Parámetros de red de la fase $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ presente en las mezclas con YSZ y GDC. | 35 |

LISTA DE ANEXOS

| | |
|---|-----------|
| A. Generalidades del programa FULLPROF | 43 |
|---|-----------|

RESUMEN

TÍTULO:SÍNTESIS Y ESTUDIO DE PEROVSKITAS DOBLES ORDENADAS PARA SU USO COMO MATERIALES DE ÁNODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO SOFC¹

AUTOR: OSCAR LEONARDO PINEDA QUIJANO²

PALABRAS CLAVE: Celdas de Combustible de Óxido Sólido, SOFC, Ánodo, Perovskita Doble, Manganita de Neodimio-Bario.

Las celdas de combustible de óxido sólido son consideradas como uno de los sistemas de generación de energía eléctrica más versátiles en desarrollo. Sin embargo, algunos inconvenientes asociados al uso de combustibles hidrocarbonados hacen que aún se requiera un material de ánodo capaz de oxidar eficientemente este tipo de combustibles tradicionales, como el metano. En vista de esta necesidad, en este trabajo se estudia el compuesto $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ de estructura tipo perovskita doble deficiente en oxígeno, con ordenamiento catiónico Nd/Ba. La síntesis se realiza por reacción en estado sólido, cristalizando el material en el sistema tetragonal, con grupo espacial $P4/mmm$. Las propiedades estructurales se analizan por DRXP y termogravimetría en ciclo redox a 500°C. Este análisis termogravimétrico (ATG) muestra como al realizar el ciclo de oxidación en medio aire y reducción en medio 5% H_2/Ar , la fase se oxida completamente a $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$, tomando una nueva simetría ortorrómbica con grupo espacial $Pmmm$ y es reducida posteriormente a su estado inicial, restableciendo la simetría tetragonal. En ambos casos el ordenamiento catiónico se conserva. Este comportamiento se observa en ciclos parecidos pero a más alta temperatura y en idénticas atmósferas, oxidando a 1000 y 1300°C y reduciendo a 850°C; a 1300°C se evidencia la pérdida del ordenamiento catiónico por la ausencia de la reflexión (001) en su respectivo difractograma. Una oxidación adicional a 1450°C revela el cambio de simetría hacia una estructura cúbica. Finalmente se estudia la compatibilidad química con los electrolitos GDC y YSZ a 1000 y 1300°C en medio aire, respectivamente, y en medio reductor (5% H_2/Ar) a 850°C. El material reacciona fuertemente con YSZ, mientras que con GDC no se observa afinidad química alguna. Es así como se concluye que este compuesto en esta primera etapa de investigación resulta ser un prometedor material de ánodo de la celda SOFC.

¹ Proyecto de grado

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.
Directores: Ph.D. Gilles H. Gauthier, Ph.D. Konrad Świerczek

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND STUDY OF ORDERED DOUBLE PEROVSKITES TO BE USED AS ANODE MATERIALS OF SOLID OXIDE FUEL CELLS (SOFC)¹

AUTHOR: OSCAR LEONARDO PINEDA QUIJANO²

KEYWORDS: Solid Oxide Fuel Cells, SOFC, Anode, Double Perovskite, Neodymium-Barium Manganite.

Solid oxide fuel cells are seen as one of the most versatile systems for the generation of electricity. However, some drawbacks associated with the use of hydrocarbon fuels lead to the search for a better anode material capable to oxidize efficiently traditional fuels such as methane. In view of this need, in our work, the anion deficient double perovskite-type compound with Nd/Ba cation ordering $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ is studied. The synthesis was performed by solid state reaction, and the material crystallizes in the tetragonal system with space group $P4/mmm$. The structural properties are analyzed by XRPD and thermogravimetric studies in redox cycle at 500°C. The thermogravimetric analysis (TGA) shows the material behavior during oxidation-reduction cycles in air and 5% H_2/Ar respectively; in air, the phase is completely oxidized to $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$, taking a new orthorhombic symmetry with $Pmmm$ space group and is subsequently reduced to its initial state, restoring the tetragonal symmetry. In both cases the cations ordering is preserved. The same behavior is observed for similar cycles at higher temperature and under identical atmospheres, oxidizing at 1000 and 1300°C and reducing at 850°C. At 1300°C, a loss of cation ordering is evidenced by the absence of the (001) reflection in its respective diffractogram. One additional oxidation at 1450°C reveals a structural change to cubic symmetry. Finally, the chemical compatibility with YSZ and GDC electrolyte materials at 1000 and 1300°C in air, respectively, and in a reducing atmosphere (5% H_2/Ar) at 850°C is studied. The material reacts strongly with YSZ, whereas no chemical affinity with GDC is observed. It is concluded that this compound, at such first stage of research is a promising anode material for SOFC.

¹ Thesis

² Faculty of Physicochemical Engineerings. School of Chemical Engineering. Advisors: Ph.D. Gilles H. Gauthier, Ph.D. Konrad Świerczek

INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible nacieron en 1838 con el descubrimiento de su principio de funcionamiento por parte del científico Christian Friedrich Schönbein. En 1843 la primera celda de combustible fue desarrollada por Sir William Grove. En los años 60 del siglo pasado comenzaron a ser usadas de forma práctica en el programa espacial de Estados Unidos para proveer a los astronautas electricidad y agua potable a partir del hidrógeno y del oxígeno disponibles en los tanques de la nave espacial. Desde entonces se ha incrementado el interés por estos dispositivos, hasta llegar, en años más recientes, a convertirse en una opción real para uso más amplio en aplicaciones móviles y estacionarias. Un ejemplo podría ser el proveer de energía eléctrica a zonas aisladas de países como Colombia, de difícil acceso, lo que dificulta el suministro por parte de la red eléctrica nacional. Dado que la generación de energía es limpia y eficiente, con producción de emisiones de sólo vapor de agua en el mejor de los casos y con rendimientos energéticos de hasta 80%, cumplen con las sugerencias actuales en materia de reducción de la contaminación por emisiones de gases nocivos.

Celdas de Combustible

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de convertir la energía química de un combustible en estado gaseoso en energía eléctrica y gas; la energía eléctrica producida es limpia y eficiente ya que no requiere de la combustión como paso intermedio [1]. Se diferencian de otros dispositivos electroquímicos como las celdas galvánicas y baterías de almacenamiento, principalmente, en que continuamente se suministran reactivos y eliminan productos de reacción, de modo que pueden funcionar durante un tiempo prolongado sin reemplazo periódico o recarga.

La Figura 1 ilustra el principio de operación y sus elementos básicos: dos electrodos (ánodo y cátodo) separados por un electrolito. De manera general,

casi cualquier combustible, aunque hidrocarburos ligeros como el metano y su fuente principal, el gas natural, son los que mayor atención han recibido por razones de orden práctico.

Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)

Las SOFC se caracterizan por tener como electrolito un material cerámico denso, conductor de iones O^{2-} y aislante electrónico. Las temperaturas de operación pueden ir de 800 a 1000°C en celdas convencionales de alta temperatura o de 600 a 800°C para celdas de temperatura intermedia. Las reacciones que se producen en una SOFC se pueden representar por las ecuaciones (1), (2) y (3).

| | | |
|--------------------------|---|-------------|
| Reacción Catódica | $\frac{1}{2}O_2(g) + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ | (1) |
| Reacción Anódica | $O^{2-} + H_2(g) \rightarrow H_2O(g) + 2e^-$ | (2a) |
| | $C_nH_{2n+2} + (3n + 1)O^{2-} \rightarrow nCO_2 + (n + 1)H_2O + (6n + 2)e^-$ | (2b) |
| Reacción Global | $\frac{1}{2}O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$ | (3a) |
| | $\frac{1}{2}O_2 + C_nH_{2n+2} + (3n)O^{2-} \rightarrow nCO_2 + (n + 1)H_2O + (6n)e^-$ | (3b) |

Las ecuaciones 2b y 3b representan el caso de combustibles tipo alcanos, componentes principales del gas natural.

Dadas las condiciones de operación, los materiales que componen la celda deben satisfacer ciertos requerimientos básicos. En primer lugar, deben resistir las altas temperaturas de operación. Los electrodos deben poseer actividad catalítica para las respectivas reacciones de oxidación y reducción, conductividad electrónica y si es posible, a la vez iónica para permitir que la reacción se dé en todo el volumen del electrodo y no solo en la interfaz con el electrolito-(este tipo de conductividad recibe el nombre de conductividad mixta y se tratará más adelante), estabilidad química en atmosferas y temperaturas de fabricación y operación, adecuada porosidad para permitir la difusión de reactivos y productos en fase gaseosa hacia los puntos de reacción (llamados puntos triples), compatibilidad química y

coeficientes de expansión térmica equivalentes con el electrolito, para evitar reacciones indeseadas en la interfaz y desgaste o agrietamiento durante el ciclo de funcionamiento de la celda, respectivamente. El electrolito debe ser conductor iónico, aislante electrónico, químicamente estable a la temperatura de operación y en ambientes de oxidación y reducción, no ser poroso, minimizar las pérdidas óhmicas y tener un coeficiente de expansión térmica similar al de los electrodos [2].

Problemática del ánodo en las SOFC

El estado del arte del ánodo en una SOFC es un material composite cerámico-metálico llamado “Cermet”, en el cual las fases cerámica y metálica proveen la conducción iones O^{2-} y electrones, respectivamente.

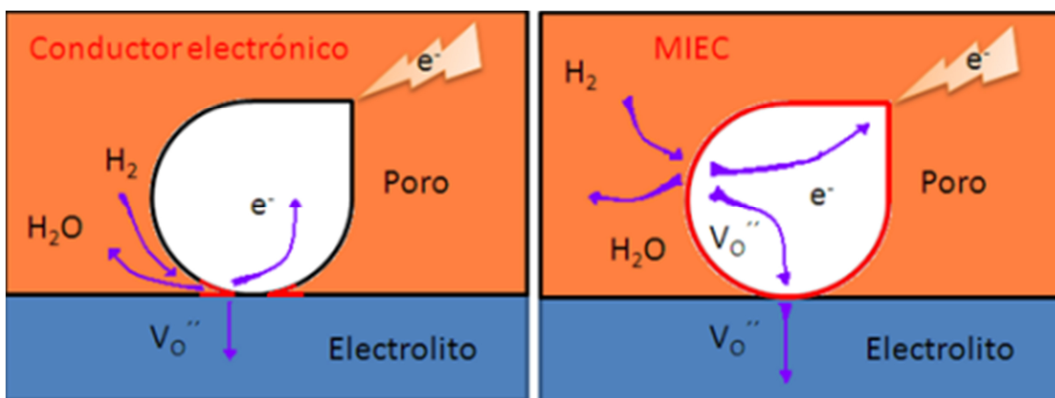
En el pasado, se han desarrollado específicamente los cermets de Ni/YSZ o Ni/GDC, en los cuales las fases YSZ o GDC corresponden a los mismos conductores iónicos que se usan como material de electrolito (YSZ = óxido de zirconio dopado con ytrio y GDC = óxido de cerio dopado con gadolinio).

Aunque el compuesto Ni/YSZ otorga al ánodo una excelente eficiencia catalítica cuando el combustible usado es hidrógeno, en condiciones de uso real, es decir, con combustibles tales como hidrocarburos ligeros, esos materiales favorecen la formación de depósitos de carbono, producidos por la reacción de craqueo catalítico, la cual es provocada por el Ni; esta reacción es cinéticamente más rápida que la reacción de oxidación del combustible, y es favorecida por las altas temperaturas y deficiencia de humedad. Adicionalmente, las partículas de níquel pueden sufrir envenenamiento por concentraciones muy bajas (menos de 10ppm) de azufre que estos combustibles puedan contener. Además, mientras más alta sea la temperatura y más prolongado el tiempo de trabajo, el material tiende al taponamiento por sinterización de partículas de níquel. Finalmente, esos cermets no son estables, desde el punto de vista microestructural, a los ciclo redox (cambios de una atmosfera reductora en presencia de combustible a una

atmosfera oxidante), lo que no otorga mucha flexibilidad de uso para esos sistemas.

Intentando dar solución a estos inconvenientes, se han investigado materiales diferentes al clásico Ni/YSZ, dadas las limitaciones impuestas y las consecuentes exigencias del uso de combustibles hidrocarbonados. Opciones como los cermets basados en níquel y en cobre se han estudiado, pero la respuesta a los combustibles hidrocarbonados sigue siendo limitada [3]. Otro grupo de materiales son óxidos mixtos en forma pura o mezclados con los mismos electrolitos YSZ o GDC, los cuales en su mayoría son inmunes a la deposición de carbón y pueden, en el mejor de los casos, presentar conducción mixta entre electrones e iones O^{2-} . Estos materiales son conocidos como MIECs - por sus siglas en inglés correspondientes a "Mixed Ionic Electronic Conductors". De hecho en estos materiales, y a diferencia de los cermets, la oxidación electroquímica no está confinada a la región de convergencia de las tres fases (TPB por Triple Phase Boundaries), es decir, el conductor electrónico (Ni), el conductor iónico (YSZ) y el poro (por donde entra el combustible), sino que se extiende la zona de reacción sobre toda la superficie del material [3]. Ver Figura 2.

Figura 2. Mecanismo de reacción en materiales de tipo cermet (Izquierda) y MIEC (derecha) [4]



En los últimos años se ha intensificado la búsqueda de tales materiales MIEC para uso como ánodo de celda SOFC. Gran parte de los materiales estudiados son de

la estructura perovskita tal como los titanatos de estroncio dopados o las cromitas de lantano dopadas [5]

De las perovskitas hacia las perovskitas dobles como material de ánodo

Las perovskitas forman un amplio grupo de materiales inorgánicos que toman la misma estructura del mineral del cual proviene su nombre, CaTiO_3 , cuya fórmula estructural es ABO_3 , donde A es un catión grande como un elemento alcalino, alcalinotérreo, tierra rara u otro ion grande en coordinación dodecaédrica, y B es un catión de tamaño medio con preferencia por la coordinación octaédrica, normalmente un metal de transición. La perovskita “ideal” cristaliza en el sistema cristalino cúbico. No cualquier combinación de elementos en los sitios A o B puede ser posible; la viabilidad de formación de una perovskita cúbica se ha definido en base a dos parámetros adimensionales empíricos: el factor de tolerancia de Goldschmidt (t) y el factor octaédrico (f_o), dados en las ecuaciones (4) y (5)

$$\text{Factor de tolerancia de Goldschmidt} \quad t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (4)$$

$$\text{Factor octaédrico} \quad f_o = \frac{r_B}{r_O} \quad (5)$$

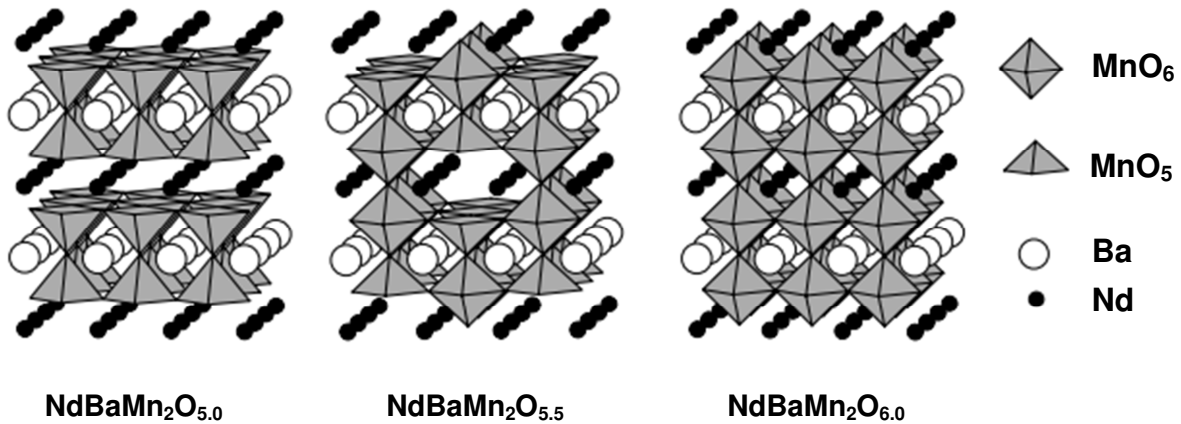
Donde r_A, r_B y r_O son los radios iónicos de los elementos en la posición A, B y oxígeno, en una perovskita de fórmula general ABO_3 . En general, la estructura perovskita se forma si el factor de tolerancia “ t ” está entre 0.8 y 1.0 [6], aunque se ha demostrado que las estructuras de los compuestos ABO_3 no dependen solamente de los factores de tamaño sino también de la naturaleza de B [7]. En teoría, un factor de tolerancia cercano a 1 permite la obtención de una estructura perfectamente cúbica, la cual, alejándose de este valor, puede deformarse cristalizando en un sistema tetragonal, ortorrómbico o quizás menos simétrico. Adicionalmente, se ha de cumplir que la estructura sea eléctricamente neutra, es decir, que la suma de las cargas de A y B sea 6; por ejemplo +1 y +5, +2 y +4 o +3 y +3. Del mismo modo, los átomos en las posiciones A y B pueden no ser de un

solo tipo y en este caso, existe un tipo particular de perovskita cuando ocurre una sustitución de A al 50% por un elemento A', que puede ser de igual o diferente valencia o tamaño; se puede formar, en vez de una estructura perovskita clásica (pseudo-cúbica), un tipo de perovskita doble (ordenada) AA'B₂O₆, la cual es el objeto del presente estudio. Este ordenamiento se refiere a la disposición de los átomos A y A' de forma alternada a lo largo de una dirección determinada como consecuencia de una diferencia química (tamaño, carga, entre otras) entre estos dos elementos, los cuales pueden no preferir la misma coordinación. De manera interesante, tal tipo de arreglo es también asociado a una posible organización de vacancias de oxígeno en planos (en lugar de estar al azar como en el caso de la perovskita desordenada pseudo-cúbica).

Composiciones como las perovskitas dobles deficientes en oxígeno de estequiometrias LnBaCo₂O₅ (Ln = lantánido) han sido estudiadas como materiales de cátodo; poseen estructura laminar gracias a que el ordenamiento Ln/Ba en la estructura estabiliza vacancias de oxígeno en el plano del lantánido. Ha sido demostrado que esta característica estructural permite una elevada conducción de oxígeno, la cual se traduce en una mejora de la reducción electrocatalítica del oxígeno. Sin embargo, por el alto contenido en cobalto, los coeficientes de expansión térmica son relativamente incompatibles con los del resto de materiales de la celda. La sustitución parcial por hierro en la posición del cobalto, reduce el valor del coeficiente de expansión térmica, pero también disminuye la actividad electrocatalítica para la reducción de oxígeno [6]. Esta configuración ha demostrado ser uno de los mejores materiales de cátodo de la celda SOFC.

En este trabajo, se quiere explorar esta misma familia estructural como material de ánodo, pero sustituyendo el cobalto por manganeso, ya que los óxidos de cobalto precipitan fácilmente a Co metálico bajo condiciones reductoras características del medio anódico, al contrario del manganeso [3, 8]. En particular, se quiere estudiar la composición NdBaMn₂O_{5+δ}.

Figura 3. Esquema de la estructura laminar del compuesto $\text{YBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ con vacancias de oxígeno, $\delta=1$ (izquierda), $\delta=0.5$ (centro), y sin vacancias, $\delta=0$ (derecha). Tomado y modificado de [9]



Estructura $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$

Las perovskita objeto de este estudio es la manganita de neodimio-bario de composición $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$. En términos estructurales, esta fase está basada en una estructura perovskita doble ($\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_6$) de tipo 112, lo que significa que el parámetro de red c de la celda unitaria es dos veces el tamaño del parámetro a o b , debido al ordenamiento de manera alternada de los cationes Nd y Ba sobre el eje c . Este ordenamiento, induce a su vez, el ordenamiento de las vacancias de oxígeno, las cuales se producen naturalmente en una atmosfera adecuada; esto lleva a la fórmula general $\text{LnBaM}^{+3}\text{M}^{+2}\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ o lantánido y $\text{M} = \text{Metal}$ de transición). Generalmente, estas vacancias se ubican en el plano LnO , permitiendo producir una estructura en capas, tal como se puede apreciar en la Figura 3 [9]. Dicho ordenamiento y la falta de oxígeno en las capas LnO son debidos a la preferencia general de los pequeños iones Ln^{3+} de tomar una coordinación ocho, aunque el ordenamiento provee al Ba un número de coordinación de doce. También se debe a la diferencia en el radio iónico de los cationes A y a la facultad que puedan tener ciertos cationes M de coordinarse en un arreglo piramidal de base cuadrada (coordinación a 5 en vez de 6 en el octaedro). El ordenamiento de cargas es también posible para el elemento del sitio B [10].

En términos prácticos, el ordenamiento de las vacancias de oxígeno en la capa LnO permite una elevada conducción de iones O^{2-} . La actividad catalítica y la conducción electrónica deberían estar dadas por el elemento Mn. Este elemento ha demostrado aumentar la actividad catalítica como dopante en óxidos de tipo $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ ó $La_{1-x}Sr_{1-x}TiO_3$, para la oxidación de H_2 y metano [11], a la vez que el par redox, Mn^{+2}/Mn^{+3} proveería la conducción electrónica.

Las investigaciones sobre el material de estudio se han centrado principalmente en su estructura cristalina, propiedades magnéticas y eléctricas. De acuerdo con la literatura consultada, la estructura $NdBaMn_2O_{6-\delta}$ se sintetizó por primera vez en 2002 por S. V. Trukhanov *et al* [12] en un estudio que se realizó con la serie $LBaMn_2O_{6-\delta}$ (L = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb). Sintetizaron las manganitas en medio aire ($T=1550^\circ C$), formando la fase desordenada $Nd_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$; luego se redujo en el vacío, usando un captador de oxígeno de Ta, para proveer una $p(O_2) = 10^{-20}$ atm, con lo que obtuvieron la fase ordenada $NdBaMn_2O_5$. En 2003, T. Nakajima *et al.* [10] sintetizaron la serie $RBaMn_2O_6$ (R = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) usando un medio Ar (6N) ($T=1300^\circ C$) ("6N" quiere decir, que la pureza del gas es del 99.9999% y la $p(O_2)$ es del orden de 10^{-6} atm), obteniendo directamente la fase $NdBaMn_2O_5$. En 2011 A. M. Aliev *et al.* [13] estudiaron las estructuras $RBaMn_2O_6$ (R = Pr, Nd); usando la misma ruta de síntesis de Trukhanov, pero calcinando en medio Ar a $1100^\circ C$ en lugar de aire, obteniendo la fase desordenada, para luego ordenarla en el vacío (con captador de Fe). Estos últimos datos contradicen los resultados de Nakajima, quien usando la misma atmosfera de reacción afirma obtener directamente la fase ordenada. Así mismo M. Bahout *et al.* (2014) [14] ha confirmado recientemente la obtención de la fase desordenada por síntesis en medio Ar, en un estudio sobre las fases $NdBaCo_{2-x}Mn_xO_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$).

Tabla 1. Información general sobre el tratamiento secuencial de las muestras, composiciones obtenidas en cada paso y sus respectivos parámetros de red en investigaciones realizadas con la fase $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$.

| $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ | Método y Medio de Síntesis | Fases obtenidas | Parámetros de red $a=b$ (Å), c (Å) |
|--------------------------------------|----------------------------|---|---|
| Trukhanov et al. [12] | E. S. en aire | $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ | 3.896 |
| | Reducción en vacío | $\text{NdBaMn}_2\text{O}_5$ | 3.966, 7.761 |
| | Oxidación en aire | $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ | 3.899, 7.756 |
| Nakajima et al. [10] | E. S. en Ar (6N) | $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{6-\delta, (\delta \sim 1)}$ | No reportado |
| | Oxidación en aire | $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ | 3.9043(1), 7.7448(3) |
| Aliev et al. [13] | Sol-gel en Ar | $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ | No reportado |
| | Reducción en vacío | $\text{NdBaMn}_2\text{O}_5$ | No reportado |
| | Oxidación en aire | $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5.97(1)}$ | 3.8987(3), 7.7251(9) |
| Bahout et al. [14] | Sol-gel en Ar | $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{2.985}$ | 3.896755(3) |
| | Oxidación en aire | $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{2.98}$ | No reportado |

E. S. – Síntesis en estado sólido

En todos los resultados, a temperatura ambiente, el material $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ con $\delta=0,1$ cristaliza en el sistema tetragonal, grupo espacial $P4/mmm$ (celda unitaria $a_p \times a_p \times 2a_p$, donde a_p denota el parámetro de celda de la perovskita cubica simple), excepto en el trabajo de A. M. Aliev, para el cual el grupo espacial que más se ajustaba con los datos de difracción era $P4mm$. Los resultados muestran, además, ordenamiento de los cationes del sitio A, evidenciados por la reflexión (0 0 1) a $2\theta \sim 11^\circ$. Vale la pena señalar también, que el ordenamiento de los cationes del sitio A obtenido para las fases reducidas, se mantiene cuando la muestra es oxidada. La Tabla 1 muestra los parámetros de red de las fases obtenidas en los estudios mencionados.

De lo anteriormente expuesto (excepto el trabajo de Nakajima) se podría destacar que se evidencia el ordenamiento catiónico en "A" en parte gracias a las vacancias de oxígeno, como se expuso antes, por lo que se debe entonces proporcionar un medio de reacción con presiones parciales de oxígeno $p(\text{O}_2)$ muy bajas, del orden de 10^{-20} atm, para obtener la fase $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5.0}$. Además, es de esperarse que la

composición $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ pueda tener estabilidad estructural en ambos medios (oxidante y reductor). Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es determinar, dentro de una investigación inicial de síntesis, estudio de estabilidad estructural y reactividad con materiales de electrolito en atmósferas oxidante y reductora a diferentes temperaturas, si estos materiales son buenos candidatos como ánodos para la celda SOFC.

1. METODOLOGIA

1.1. Síntesis y Caracterización

La muestra de $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ fue preparada usando la tecnología cerámica convencional (síntesis en estado sólido). Los precursores de Nd_2O_3 (Aldrich, 99.9%), MnCO_3 (Chempur, Pure p.a.), y BaCO_3 (Poch, Pure p.a) fueron pesados en proporción catiónica $\text{Nd}:\text{Ba}:\text{Mn} = 1:1:2$, y cuidadosamente mezclados en un mortero de ágata. El reactivo Nd_2O_3 se precalcinó a 200°C en un horno de vacío con el propósito de eliminar agua y demás compuestos volátiles. La mezcla resultante fue comprimida en forma de pastillas. La síntesis se realizó sobre una lámina de paladio en un horno tubular durante 12h en atmósfera de $\text{Ar}/1\%\text{H}_2$ a 1100°C . Se realizaron sucesivas calcinaciones en las mismas condiciones, moliendo y prensando las muestras nuevamente antes de cada calcinación, esto con el fin de mejorar la pureza y cristalinidad.

La pureza de la fase fue investigada usando Difracción de Rayos X de Polvo (DRXP) con un difractómetro Panalytical, en configuración Bragg Brentano, $\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$, en un rango de 2θ de 10 a 110° . La identificación de fases presentes se efectuó por medio del programa Crystallographica Search match (Versión 2,0; 3,1, Oxford Cryosystems, www.oxcryo.com). En ciertos casos, informaciones estructurales se determinaron aplicando refinamientos estructurales por el método de Rietveld, usando el programa FullProf [15] (ver Anexo A para más detalles sobre la técnica).

1.2. Análisis de estabilidad en medio oxidante y reductor (ciclo redox)

El estudio por análisis termogravimétrico (ATG) permite en primer término, conocer la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a calentamiento en un medio determinado. En este estudio se determinó la ganancia de masa por oxidación en medio aire, representada en el llenado de las vacancias de oxígeno de la fase $\text{NdBaMn}_2\text{O}_5$. En segunda instancia, fue preciso el estudio en atmosfera reductora de la muestra oxidada para saber si el material era capaz de formar nuevamente las vacancias de oxígeno y retener el ordenamiento Nd/Ba, ya que no se ha publicado información acerca de este hecho. Estas mediciones termogravimétricas se realizaron usando un dispositivo “Rheometric Scientific STA 1500 thermalanalyzer”. Después de cada ciclo de calentamiento se hicieron las respectivas mediciones por DRX, para evaluar la estabilidad estructural de la muestra tras los ciclos de oxidación y reducción.

La oxidación por ATG se llevó a cabo con una muestra de 58.7mg, la cual se calentó a una tasa constante de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ desde la temperatura ambiente hasta 500°C . La reducción por su parte se realizó en medio $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$, a las mismas condiciones de velocidad y temperatura final, y a esta temperatura final se fijó una isoterma de 50 minutos.

Adicionalmente, y en previsión de una posible elaboración de celda en medio aire a altas temperaturas, se hicieron una serie de calcinaciones en medio aire a diferentes temperaturas (1000 , 1300 ó 1450°C) y tiempos (6, 10 o 100 h), seguido cada vez de un análisis estructural usando la técnica de Difracción de RX de polvo. Las condiciones están resumidas en la Tabla 2. Ese rango de temperaturas se dio para evaluar la capacidad del material de retornar a su estado inicial (por reducción en hidrógeno diluido) después de ser oxidado en ese ambiente extremo, el cual es característico de la sinterización del electrodo sobre el electrolito durante la elaboración de la celda en aire (oxidación). Las calcinaciones descritas como ciclo redox 1 y 2 en la Tabla 2, procedieron en un ciclo de oxidación en aire y reducción en medio $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$ (ciclo 1) y $1\%\text{H}_2/\text{Ar}$ (ciclo 2).

Tabla 2. Condiciones del ciclado redox para las pruebas de estabilidad térmica y reactividad con los electrolitos 8YSZ y 20GDC.

| | Condiciones | Materiales sometidos a la prueba |
|----------------------|---|---|
| Ciclo redox 1 | Oxidación: 1000°C, 100h, aire Reducción: 850°C, 6h, 5%H ₂ | NdBaMn ₂ O _{5+δ} Puro NdBaMn ₂ O _{5+δ} + 20GDC |
| Ciclo redox 2 | Oxidación: 1300°C, 6h, aire Reducción: 850°C, 6h, 1%H ₂ | NdBaMn ₂ O _{5+δ} Puro NdBaMn ₂ O _{5+δ} + 8YSZ |
| | Oxidación: 1450°C, 10h, aire | NdBaMn ₂ O _{5+δ} Puro |

Esta tabla contiene elementos de las pruebas de reactividad de la siguiente sección.

1.3. Estudio de Reactividad con los Electrolitos (YSZ, GDC)

Un último aspecto importante en la determinación preliminar de la viabilidad de los materiales como posibles ánodos de la celda SOFC, es el estudio de la reactividad con los materiales de electrolito comúnmente empleados en este tipo de celdas. El propósito de este estudio fue determinar si existe compatibilidad química entre los materiales que conlleve a la formación de fases secundarias que puedan afectar el funcionamiento de la celda.

Los electrolitos escogidos para llevar a cabo las pruebas fueron la zirconia 8YSZ (ZrO₂ dopado con 8% de Y₂O₃) y la ceria 20GDC (CeO₂ dopado con 20% de Gd₂O₃) por ser los electrolitos más comúnmente usados en las celdas SOFC. Cada fase se mezcló en un mortero de ágata con un electrolito a la vez, en iguales proporciones másicas, se prensaron las pastillas y se calcinaron. Las condiciones exactas de cada prueba se resumen en la Tabla 2, condiciones comunes a las pruebas de estabilidad anterior. Normalmente, en las pruebas de reactividad con YSZ se usa una temperatura más elevada respecto de aquellas realizadas con GDC, debido a que YSZ es más refractario que GDC. Después de cada calcinación se realizó la respectiva caracterización por DRXP para confirmar las fases presentes.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. Síntesis y Caracterización Estructural

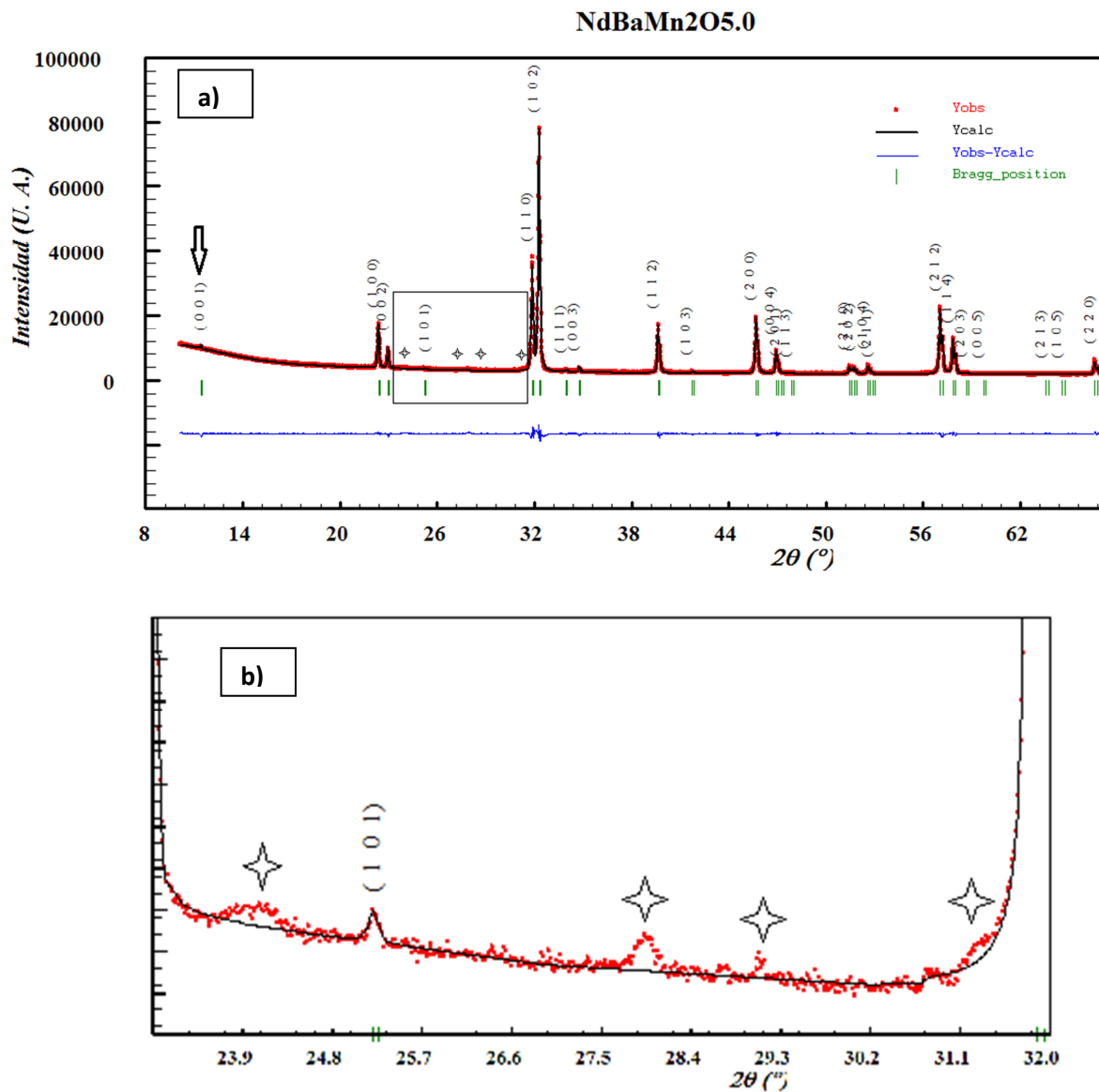
La fase $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ fue obtenida después de 12 horas de calcinación, a 1100°C en $1\%\text{H}_2/\text{Ar}$. Fue confirmada inicialmente por análisis del perfil de difracción usando el programa Search-match y en segunda instancia por el análisis de los datos de DRX efectuado con el programa FullProf por medio del refinamiento de los mismos en modo Full Pattern Matching (ver Anexo A). Para tal propósito se usó como punto de partida el grupo espacial y los parámetros de red reportados en la literatura [12]. Tras el refinamiento se confirma que la fase cristaliza en el sistema tetragonal con grupo espacial $P4/mmm$, de celda unitaria $a_p \times a_p \times 2a_p$, y se obtienen los datos cristalográficos que se listan en la Tabla 3.

Tabla 3. Datos cristalográficos de la fase $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5.0}$ sintetizada y reportada en la literatura

| $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5.0}$ | $a=b$ (Å) | c (Å) | V (Å ³) | Factores de ajuste* | | | |
|---------------------------------|------------|-------------|-----------------------|---------------------|------|------------------|------|
| | | | | R_p | 1.97 | R_{exp} | 1.82 |
| Sintetizada | 3.96803(6) | 7.73599(15) | 121.805(3) | R_{wp} | 2.86 | χ^2 | 2.46 |
| | | | | | | | |
| Trukhanov <i>et al.</i> [12] | 3.966 | 7.761 | 122.074 | | | | |

* Ver anexo A

Figura 4. a) Resultado gráfico del refinamiento Rietveld (Full Pattern Matching) de la estructura NdBaMn₂O_{5.0} b) Formación de impurezas - indicadas con el símbolo.



El doblamiento de la celda unitaria en el parámetro c evidencia la formación de la superestructura perovskita doble y el consecuente ordenamiento de los átomos de Nd/Ba; gráficamente, esto se puede apreciar por la presencia del pico a bajo theta ($2\theta \sim 11.5$) (reflexión (0 0 1)), señalado con una flecha, en el difractograma refinado de la Figura 4(a) y aunque el patrón de DRX muestra una buena pureza y permite un refinamiento estructural de buena calidad, no fue posible evitar la presencia de

impurezas en pequeñas cantidades (Fig. 4(b)). Se realizaron calcinaciones adicionales para favorecer la pureza y cristalinidad de la muestra, pero en vano. Debido a su baja intensidad, la identificación de esas fases adicionales no fue posible; no obstante su presencia no representa gran problema ya que se encuentran en muy baja proporción.

El grupo espacial obtenido para la fase preparada está en concordancia con la literatura [10, 12-14]. Solo Trukhanov *et al.* [12] reporta parámetros de red para la fase $\text{NdBaMn}_2\text{O}_5$ (ver Tabla 3). Se puede observar una ligera diferencia en los parámetros a y c obtenidos en esta investigación respecto a los reportados por Trukhanov, siendo a mayor y c menor. Sin embargo, esta diferencia no afecta el volumen de la celda significativamente, ya que la diferencia entre estos dos es de tan solo de 0.269 \AA^3 .

2.2. Estabilidad en medio oxidante y reductor (ciclo redox)

2.2.1. Análisis Termogravimétrico (ATG)

Los termogramas obtenidos en medio aire y seguidamente, en medio $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$ semuestran en la Figura 5. El contenido de oxígeno de la muestra oxidada y reducida tras los dos ATG corresponde a las composiciones $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5.997}$ y $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{4.963}$. El ciclo en aire concuerda con una estequiometría inicial del material cerca de $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5.0}$. La reducción se lleva a cabo en dos etapas, la primera es la reducción hacia un contenido de oxígeno intermedio, con $\delta=0.5$, sobre los 370°C , seguido de la reducción completa, con $\delta=0$ a 500°C .

Estudios previos de la composición $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ muestran que esta fase deficiente en oxígeno se reoxida completamente por tratamiento en aire a partir de 350°C [10], concordando con lo obtenido en el ATG. En cambio, no hay estudios en donde se haya llevado a cabo la re-reducción a partir de la fase ordenada completamente oxidada. En un estudio reciente [16] (no publicado aún) se realiza la reducción desde la fase cúbica desordenada $\text{NdBa}_{0.8}\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$ en medio

5% H_2/N_2 y se obtiene como resultado la fase $NdBa_{0.8}Mn_2O_{4.79}$, pero no se hace claridad acerca del ordenamiento catiónico de los átomos de la posición B.

La estabilidad química de los compuestos obtenidos se estudió con los datos de DRX colectados para cada caso. La Figura 6 muestra los respectivos perfiles de difracción de la muestra sintetizada, oxidada y reducida.

Figura 5. Análisis termogravimétrico en aire a 2°C/min (curva negra) de la fase $NdBaMn_2O_{5+\delta}$, seguido de una termoreducción en medio 5% H_2/Ar a 2°C/min.

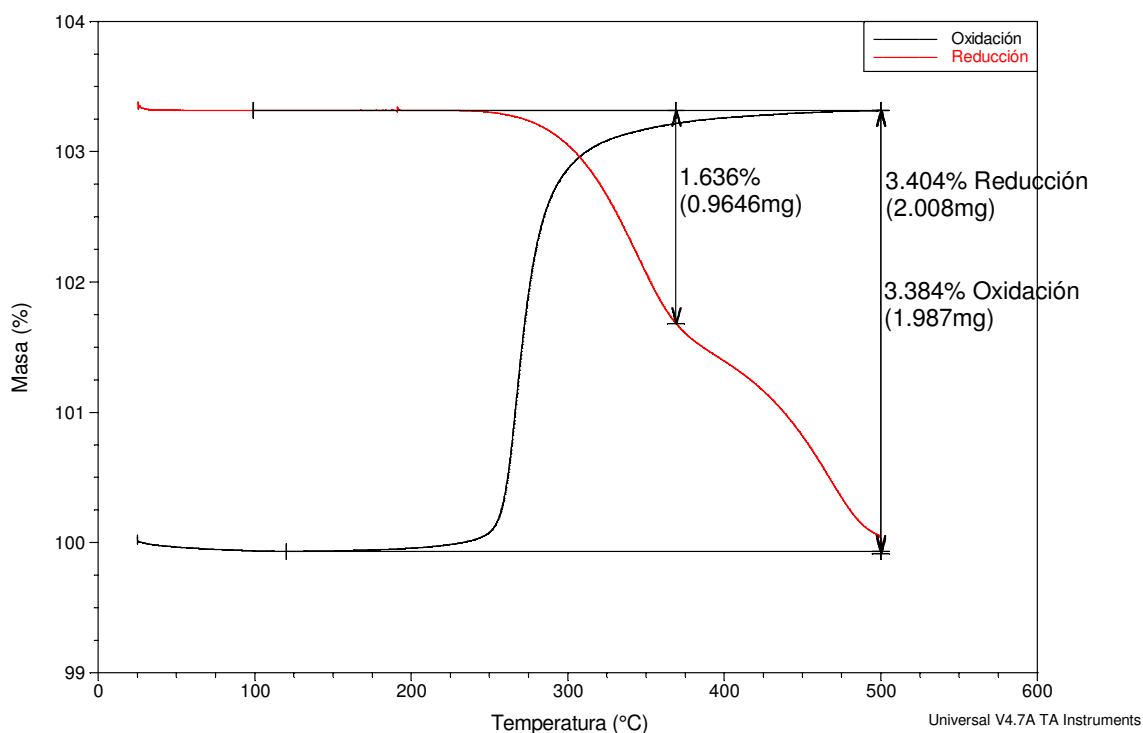
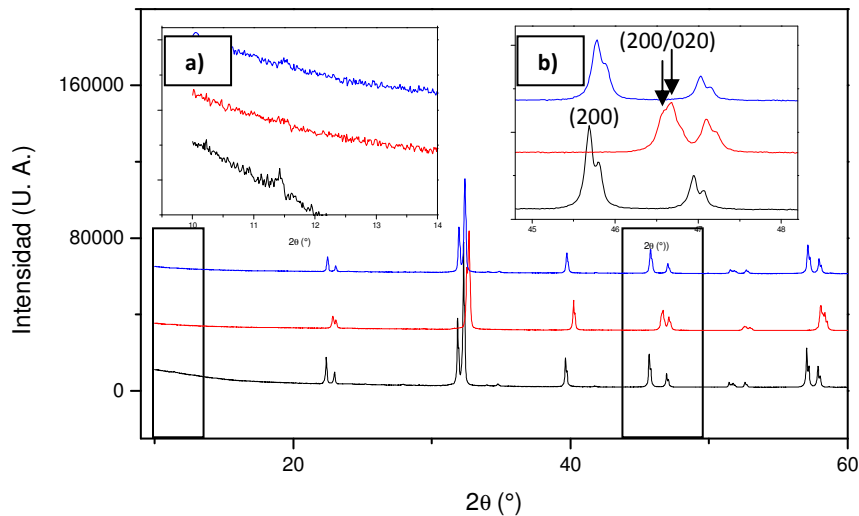


Tabla 4. Parámetros de red obtenidos en la oxidación y reducción por ATG

| | Oxígeno δ | Grupo espacial | Parámetros de red | | | |
|--------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------|--------------|-----------------------|
| | | | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) |
| Sintetizada | 0.003 | $P4/mmm$ | 3.96803(6) | 3.96803(6) | 7.73599(15) | 121.805(3) |
| Oxidada | 0.997 | $Pmmm$ | 3.90234(16) | 3.89390(12) | 7.72136(25) | 117.329(6) |
| Reducida | - 0.004 | $P4/mmm$ | 3.96811(8) | 3.96811(8) | 7.736828(16) | 121.823(5) |

Figura 6. Perfiles de difracción de las fases sintetizada (línea negra), oxidada (línea roja) y re-reducida (línea azul) por ATG. Los recuadros (a) y (b) representan los picos que evidencian la superestructura y la desviación ortorrómbica que aparece en la fase oxidada, respectivamente.



Respecto a los perfiles de difracción presentados en la Figura 6, vale la pena señalar en primer lugar, que para las fases oxidada y reducida la definición y la intensidad de los picos es menor, debido a que esos datos fueron tomados con muy poca cantidad de polvo, proveniente del ATG. El pico a bajo theta característico de la superestructura y del ordenamiento de los cationes Nd/Ba (recuadro (a) de la Figura 6) no se puede apreciar bien para la fase oxidada (línea roja), aunque en la fase re-reducida (línea azul) se ve más claramente, demostrando que la fase recupera su estado inicial (ciclabilidad redox). En el recuadro (b) de la misma Figura 6 se puede observar el ligero desplazamiento a la derecha del perfil del compuesto oxidado (línea roja) respecto a la fase sintetizada (línea negra), además se puede apreciar también que ocurre un cambio en la desviación tetragonal hacia el sistema ortorrómbico, evidenciado por la división de la reflexión en la pareja (200/020) a $2\theta=46.6^\circ$ (cada reflexión es indicada por una flecha en el recuadro), la cual puede ser indexada en el grupo espacial $Pmmm$ en una celda unitaria pseudo tetragonal $a_p \times a_p \times 2a_p$. La literatura no reporta cambio de

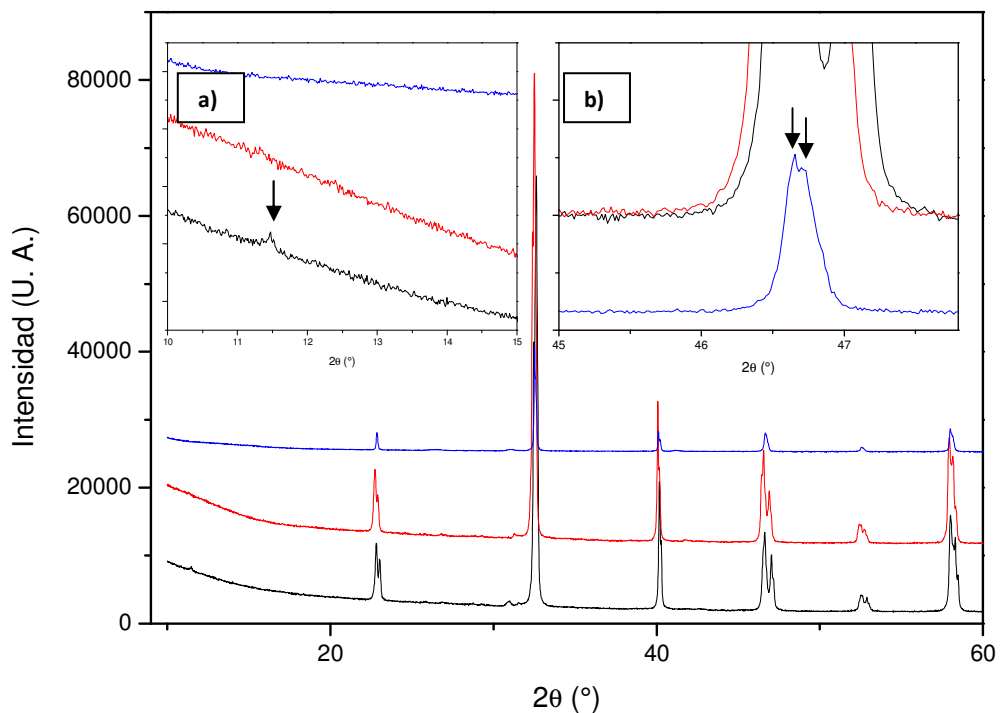
fase alguno cuando la muestra es reoxidada, solo se hace mención de la remoción parcial y completa de la distorsión tetragonal por el recocido en aire a 900 y 1300°C, respectivamente [17]. Al re-reducir nuevamente la muestra en el medio 5% H_2 /Ar desaparece la distorsión ortorrómbica y se indexa nuevamente en el grupo espacial $P4/mmm$ con parámetros de red muy similares a los de la muestra de síntesis, los cuales son presentados en la Tabla 4.

2.2.2. Estudio de estabilidad estructural por tratamientos térmicos a diferentes temperaturas

Adicionalmente al estudio por ATG de la estabilidad estructural de la fase $NdBaMn_2O_{5.0}$, se realizaron ciclos de oxidación en aire y reducción en medio 1% H_2 /Ar o 5% H_2 /Ar a diferentes temperaturas: 1000°C/100h, 1300°C/6h y 1450°C/10h. Los resultados de DRX de las muestras obtenidas, mostrados en la Figura 7, revelan que a 1000°C la fase no ha sufrido cambios respecto a la oxidación hecha en ATG a 500°C, conservando la desviación ortorrómbica y el ordenamiento de catiónico Nd/Ba, el cual, se puede apreciar por la reflexión (0 0 1) característica a $2\theta=11.5$ indicada por una flecha en el recuadro (a) de la Figura 7, a diferencia del difractograma de la oxidación por ATG de la Figura 6 donde no se veía claramente. A 1300°C la muestra es aún estable; sin embargo, el ordenamiento de los cationes Nd/Ba pierde, ya que la ausencia de la reflexión (001) presente en el recuadro (a) de la Figura 7 lo demuestra.

A 1450°C hay un aparente cambio de fase desde el sistema ortorrómbico hacia una estructura cúbica, no obstante, la distorsión ortorrómbica no está totalmente removida, como se puede ver en el recuadro (b) de la Figura 7, en donde las flechas señalan que aún hay dos picos en lugar de uno (característico de la fase

Figura 7. Perfiles de difracción de las oxidaciones a 1000°C (línea negra), 1300°C (línea roja), 1450°C (línea azul). Los recuadros (a) y (b) representan los picos que evidencian la superestructura y la desviación ortorrómbica, respectivamente.



cúbica), pudiéndose indexar aún en el grupo espacial $Pmmm$. A pesar de la fuerte disminución de la desviación ortorrómbica a 1450°C, la estructura permanece estable químicamente y no hay presencia de fases secundarias que sugieran una posible descomposición. La Tabla 5 muestra la evolución de los parámetros de red. Estos parámetros muestran que la fase $NdBaMn_2O_5$ sufre solo una pequeña distorsión ortorrómbica al oxidarse, ya que conserva un arreglo pseudo-tetragonal $a_p \times a_p \times 2a_p$ que es estable por lo menos hasta 1000°C, pero incide en la disminución del volumen de la celda debido a la oxidación de los iones $Mn^{2+/3+}$ en $Mn^{3+/4+}$. A 1300°C se nota la pérdida del ordenamiento de los cationes “A” y por consiguiente la pérdida del doblamiento en el parámetro c , aunque los parámetros a y b permanecen estables, pasando estos del arreglo pseudo-tetragonal a uno pseudo-cúbico $a_p \times a_p \times a_p$. Finalmente a 1450°C la distorsión ortorrómbica se ha

Tabla 5. Evolución de los parámetros de red a las diferentes temperaturas de oxidación con sus respectivas reducciones.

| | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å³) |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------------------|
| Síntesis | 3.96803(6) | 3.96803(6) | 7.73599(15) | 121.805(3) |
| ATG 500°C aire ¹ | 3.90234(16) | 3.89390(12) | 7.72136(25) | 117.329(6) |
| 1000°C aire ² | 3.8926(2) | 3.9013(2) | 7.7229(3) | 117.280(7) |
| 1300°C aire ³ | 3.89196(15) | 3.90228(15) | 3.86596(12) | 58.714(3) ⁴ |
| 1450°C aire | 3.8843(8) | 3.8953(6) | 3.8899(6) | 58.860(2) ⁵ |
| ATG 5%H₂/Ar ¹ | 3.96811(8) | 3.96811(8) | 7.73683(16) | 121.823(5) |
| 850 5%H₂/Ar ² | 3.96777(9) | 3.96777(9) | 7.73598(17) | 121.789(3) |
| 850 1%H₂/Ar ³ | 3.9684(1) | 3.9684(1) | 7.7429(3) | 121.935(7) |

^{1, 2, 3} – denotan la oxidación y reducción correspondientes. ⁴ 2*V=117.428 Å³. ⁵ 2*V=117.712 Å³.

removido casi completamente, siendo más parecida a la celda cúbica primitiva, cuyos parámetros de red son cada vez más parecidos entre si.

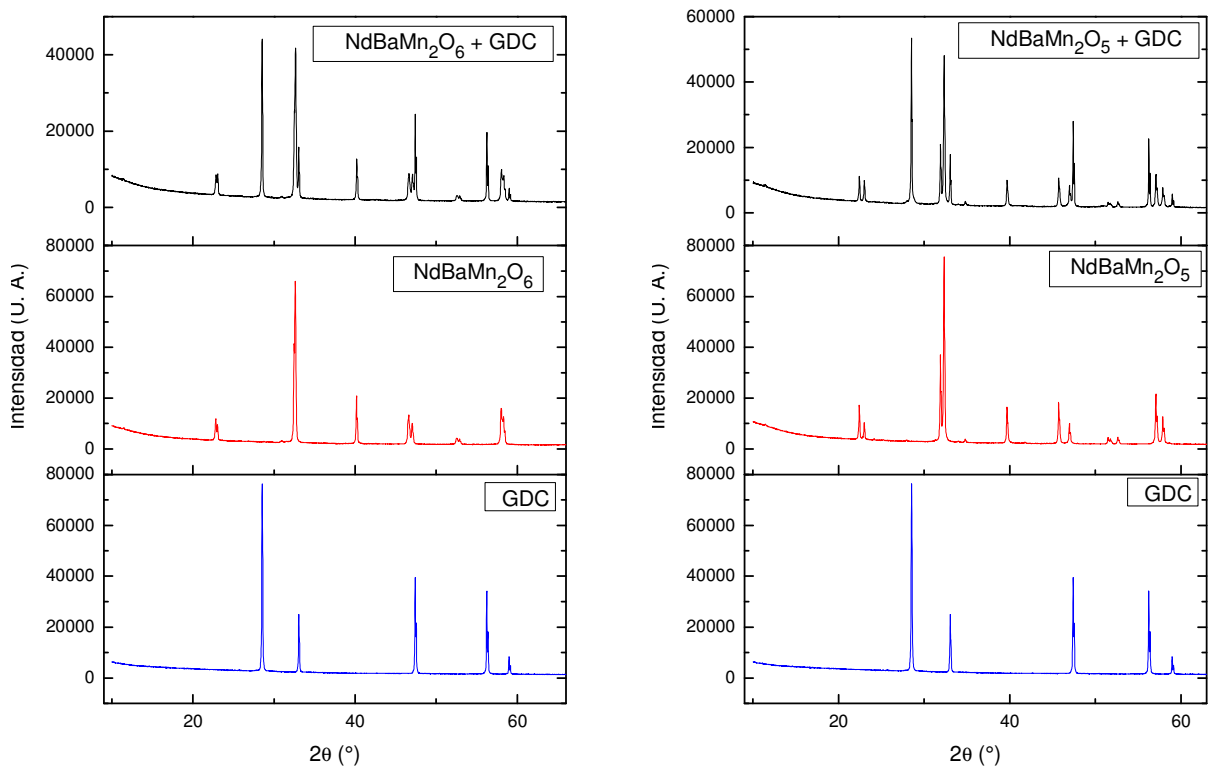
Las muestras oxidadas a 1000 y 1300°C se redujeron en medio 5%H₂/Ar y 1%H₂/Ar, respectivamente. Ambas lograron formar nuevamente la fase tetragonal, con parámetros de red muy similares a los de la muestra de síntesis (ver Tabla 5) a pesar haber perdido el ordenamiento de los cationes del sitio A a 1300°C. La muestra oxidada a 1450°C no se redujo, aunque es posible que también hubiese formado la misma fase tetragonal, ya que, el medio H₂/Ar (con $p(O_2) \cong 10^{-20}$ atm) puede conducir a la formación de vacancias de oxígeno y al ordenamiento de los átomos de Nd y Ba, como se mencionó en la introducción. Esta prueba está pendiente de hacerse en el futuro.

En conclusión, vale la pena destacar el hecho de que las muestras retornen a su estado inicial en medio reductor, es decir, que es muy interesante que el material siendo inicialmente sintetizado en medio reductor, se pueda sinterizar con el electrolito (sin considerar por el momento una posible reactividad, objeto del siguiente párrafo) en medio aire hasta una muy elevada temperatura y posteriormente se pueda garantizar el retorno a su estado reducido para el uso como ánodo a una temperatura del orden de 850°C (prueba de reducción).

2.3. Estudio de Reactividad con los Electrolitos (YSZ, GDC)

Las pruebas de reactividad se llevaron a cabo con los electrolitos 20GDC y 8YSZ. En primer lugar, la prueba con GDC se realizó oxidando la mezcla del material de estudio con el electrolito en medio aire a 1000°C y reduciendo en 5% H_2 /Ar a 850°C. Por su parte, la prueba con YSZ se desarrolló oxidando la mezcla en medio aire a 1300°C seguido de una reducción en medio 1% H_2 /Ar a 850°C. Las Figuras 8 y 9 muestran los perfiles de difracción después de la oxidación y la reducción entre $NdBaMn_2O_{5+\delta}$ y los electrolitos GDC y YSZ, respectivamente.

Figura 8. Perfil de difracción después de la oxidación a 1000°C(izquierda) y la reducción a 850°C (derecha) entre $NdBaMn_2O_{5+\delta}$ y GDC.



Reactividad a 1000°C con GDC.

Oxidación: El material $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ mezclado con el electrolito GDC conserva su integridad estructural tras una calcinación en medio oxidante, como se puede ver en la Figura 8 (izquierda), ya que no hay presencia de fases secundarias que así lo sugieran. Los parámetros de red de la fase $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ presente en la mezcla con GDC se presentan en la Tabla 6. La comparación de estos parámetros con los obtenidos para la oxidación a 1000°C de la fase pura (ver Tabla 5) permite establecer que la fase $\text{NdBaMn}_2\text{O}_5$ en presencia del electrolito GDC logra oxidarse normalmente, como lo haría si no estuviera en contacto con dicho material, ya que la diferencia en el volumen de la celda es de tan solo 0.40 \AA^3 . Este hecho es muy importante ya que serviría como material de cátodo de la celda SOFC, cobrando una importancia aún mayor pues abre la posibilidad de poder construir una celda simétrica, es decir, el material de ánodo es el mismo material de cátodo.

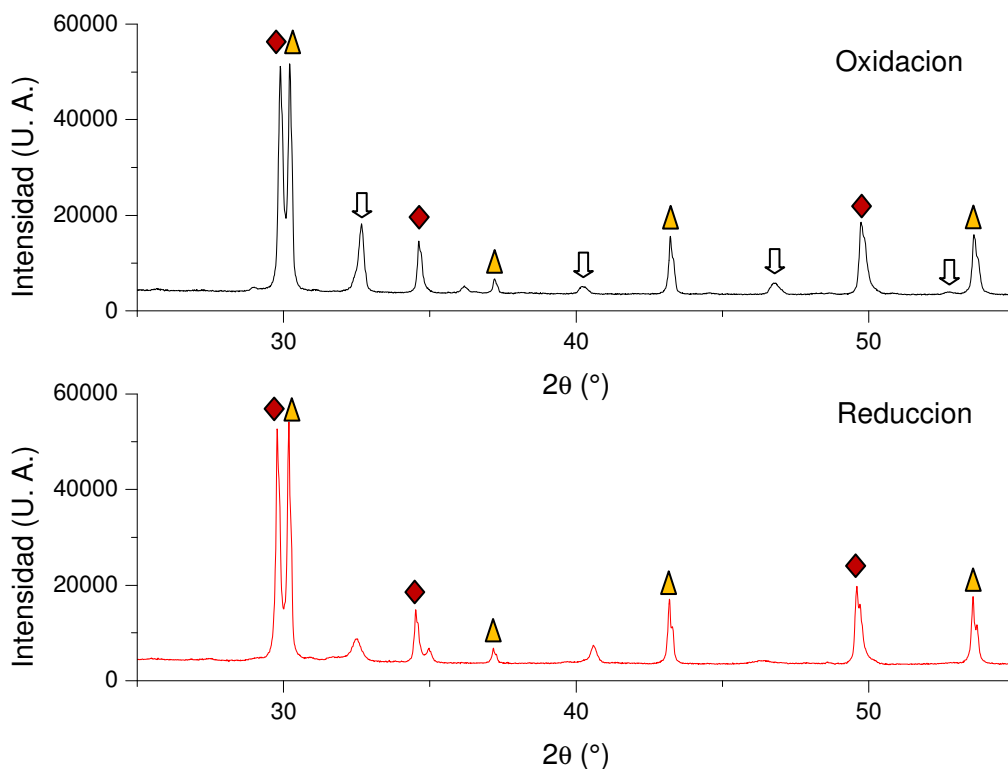
Tabla 6. Parámetros de red de la fase $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ presente en las mezclas con YSZ y GDC.

| $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ | $a \text{ (\AA)}$ | $b \text{ (\AA)}$ | $c \text{ (\AA)}$ | $V \text{ (\AA}^3\text{)}$ |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------------|
| Mezcla GDC ¹ | 3.8930(2) | 3.9016(2) | 7.7239(3) | 117.320(10) |
| 850 5%H_2/Ar ¹ | 3.9680(1) | 3.9680(1) | 7.7366(3) | 121.811(8) |

¹ – oxidación y su respectiva reducción

Reducción: La estabilidad químico-estructural permanece invariable para el material mezclado con GDC una vez es sometido a calcinación en medio reductor a 850°C; la Figura 8 (derecha) muestra cómo la perovskita es reducida nuevamente a su estado inicial sin presentarse reacciones paralelas que lleven a la formación de otras fases. Los parámetros de red de la fase $\text{NdBaMn}_2\text{O}_5$ presente en la mezcla con GDC se presentan en la Tabla 6, denotados como 850 5% H_2 /Ar. Al igual que con la fase oxidada, la comparación de los resultados obtenidos con los presentados en la Tabla 5 para la fase de síntesis y la fase re-reducida desde la oxidación a 1000°C puede confirmar la estabilidad del material en contacto con el electrolito.

Figura 9. Perfil de difracción después de la oxidación a 1300°C (arriba) y reducción a 850°C en 5% H_2 /Ar (abajo) entre $NdBaMn_2O_{5+\delta}$ y YSZ. $BaZrO_3$ - \blacktriangle $Nd_{0.2}Zr_{0.8}O_{1.9}$ - \blacklozenge , posible residuo de la fase $NdBaMn_2O_6$ - \Downarrow



Reactividad a 1300°C con YSZ.

Como se mencionó anteriormente, debido a que YSZ es más refractario que GDC se decidió hacer una prueba de reactividad con este material a una temperatura más elevada. Esta prueba se realizó oxidando la mezcla electrodo-electrolito a 1300°C. Como se discutió en la sección anterior, el material de electrodo puro sufre una transición hacia el sistema cúbico, sin embargo, mezclado con YSZ reacciona. En la Figura 9 (arriba) se puede observar que como producto de la reacción se obtiene principalmente $BaZrO_3$, $Nd_{0.2}Zr_{0.8}O_{1.9}$ y parece haber algún residuo de la fase oxidada que no reaccionó. Esta muestra se redujo, pero los datos de DRX revelan las mismas fases principales de $BaZrO_3$, $Nd_{0.2}Zr_{0.8}O_{1.9}$ que en la oxidación, Figura 9 (abajo), sin que se note algún posible residuo de la fase reducida.

3. CONCLUSIONES

En el marco de este trabajo, se sintetizó con éxito el compuesto de tipo perovskita ordenada deficiente en oxígeno $\text{NdBaMn}_2\text{O}_5$ y por medio de la técnica de Difracción de RX y de ATG, se encontró una buena concordancia con la literatura.

Se pudo demostrar que el material solo es estable durante ciclos de oxidación hasta temperaturas muy elevadas como 1450°C , cambiando la simetría del compuesto (y perdiendo el ordenamiento Nd/Ba característico de la familia por encima de 1300°C). El fenómeno es reversible ya que en medio reductor a 850°C (condiciones anódicas) el material regresa a su estado inicial.

Finalmente, el material no reacciona químicamente en medio oxidante como reductor a altas temperaturas con la ceria dopada GDC, uno de los electrolitos comúnmente usado en las SOFC.

El estudio permite establecer que, al menos en esta primera etapa de investigación, el material puede servir como ánodo y cátodo de la celda de combustible SOFC.

4. RECOMENDACIONES

Es necesario completar esta fase preliminar del estudio del material $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ probando la reactividad en ciclo redox con YSZ a más baja temperatura, entre 1000 y 1300°C, ya que la prueba a 1300°C con YSZ no resultó favorable. Con GDC, se podría, para tener más latitud al momento de sinterizar la capa de electrodo sobre el electrolito, completar el estudio con una prueba de reactividad a una temperatura superior a 1000°C.

Se sugiere también estudiar a través de Termofracción de RX a altas temperaturas en medio oxidante como reductor la dilatación térmica de este material para saber si concuerda con los Coeficientes de Expansión Térmica (CET) de los electrolitos GDC o YSZ. Este mismo ensayo podría permitir estudiar el cambio de fase del material $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ tras la oxidación en aire así que la progresiva pérdida del ordenamiento de los cationes Nd/Ba encima de 1000°C.

CITAS

1. BAGOTSKY V. S. (2012). FUEL CELLS: Problems and Solutions. John Wiley & Sons, Inc. 2nd Ed.
2. Goodenough J. B. & Huang Y-H. (2007). Alternative anode materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 173, 1–10.
3. Ge, Chan, Liu & Sun (2012). Solid oxide fuel cell anode materials for direct hydrocarbon utilization. *Advanced Energy Materials*. 2, 1156-1181.
4. Moreno Z. L. (2012). Síntesis y estudio del compuesto YMnO_3 puro y dopado como materiales de ánodo en las celdas de combustible SOFC. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander.
5. Alvarado J. & Ávalos L. (2013). Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). *Revista Mexicana de Física*, 59,66–87.
6. Vert V. B. (2011), Electrodo avanzados para pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs). Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de València.
7. Wells A. F. (1975). Structural inorganic chemistry. Oxford University Press. 4th Ed.
8. Fergus J. W. (2006). Oxide anode materials for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 177,1529–1541.
9. Karpinen. Okamoto, Fjellvåg, Motohashi & Yamauchi(2004). Oxygen and cation ordered perovskite, $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{Mn}_4\text{O}_{11}$. *Journal of Solid State Chemistry*.

10. Nakajima, Kageyama, Yoshizawa, Ohoyama & Ueda (2003). Ground state properties of the A-site ordered manganites, RBaMn_2O_6 (R = La, Pr and Nd). *Journal of the Physical Society of Japan*, 72, 12, 3237–3242.
11. Jacobson A. J. (2010). Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Chemistry of materials*, 22, 660–674.
12. Trukhanov, Troyanchuk, Hervieu, Szymczak & Barner (2002). Magnetic and electrical properties of $\text{LBaMn}_2\text{O}_{6-\gamma}$ (L =Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) manganites. *Physical review B*, 66, 184424.
13. Aliev, Gamzatov, Kalitka & Kaul (2011). Low field magnetocaloric effect and heat capacity of A-site ordered $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ manganite. *Solid State Communications*, 151, 1820–1823.
14. Broux, Bahout, Hanlon, Hernandez, Paofai & Berenov, Skinner (2014). High temperature structural stability, electrical properties and chemical reactivity of $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$) for use as cathodes in solid oxide fuel cells. *Journal of materials chemistry A*, 2, 17015-17023.
15. RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. (2001). Recent developments of the Program FULLPROF, in Comission on Powder Drffraction (IUCr) Newsletter, 26, 12-19.
16. Bahout. M. Structural, stability and electrical study of $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$) as possible air electrode materials for electrochemical cells. Artículo en preparación. Notas personales.
17. Troyanchuk, Trukhanov & Szymczak. (2002). New family of $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{6-\gamma}$ manganites (Ln = Nd, Sm and Gd). *Crystallography Reports*, 47, 4, 658–665.

BIBLIOGRAFÍA

Aliev, Gamzatov, Kalitka & Kaul (2011). Low field magnetocaloric effect and heat capacity of A-site ordered NdBaMn₂O₆ manganite. *Solid State Communications*, 151, 1820–1823

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

BAGOTSKY V. S. (2012). FUEL CELLS: Problems and Solutions. John Wiley & Sons, Inc. 2nd Ed.

Bahout. M. Structural, stability and electrical study of NdBaCo_{2-x}Mn_xO_{5+δ} (0 ≤ x ≤ 2) as possible air electrode materials for electrochemical cells. Artículo en preparación. Notas personales.

Broux, Bahout, Hanlon, Hernandez, Paofai & Berenov, Skinner (2014). High temperature structural stability, electrical properties and chemical reactivity of NdBaCo_{2-x}Mn_xO_{5+δ} (0 ≤ x ≤ 2) for use as cathodes in solid oxide fuel cells. *Journal of materials chemistry A*, 2, 17015-17023.

Fergus J. W. (2006). Oxide anode materials for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 177,1529–1541.

Ge, Chan, Liu & Sun (2012). Solid oxide fuel cell anode materials for direct hydrocarbon utilization. *Advanced Energy Materials*. 2, 1156-1181.

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

Jacobson A. J. (2010). Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Chemistry of materials*, 22, 660–674.

Karpinen, Okamoto, Fjellvåg, Motohashi & Yamauchi (2004). Oxygen and cation ordered perovskite, $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{Mn}_4\text{O}_{11}$. *Journal of Solid State Chemistry*.

Moreno Z. L. (2012). Síntesis y estudio del compuesto YMnO_3 puro y dopado como materiales de ánodo en las celdas de combustible SOFC. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander.

Nakajima, Kageyama, Yoshizawa, Ohoyama & Ueda (2003). Ground state properties of the A-site ordered manganites, RBaMn_2O_6 (R = La, Pr and Nd). *Journal of the Physical Society of Japan*, 72, 12, 3237–3242.

RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. (2001). Recent developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter, 26, 12-19.

Troyanchuk, Trukhanov & Szymczak. (2002). New family of $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{6-\gamma}$ manganites (Ln = Nd, Sm and Gd). *Crystallography Reports*, 47, 4, 658–665.

Trukhanov, Troyanchuk, Hervieu, Szymczak & Barner (2002). Magnetic and electrical properties of $\text{LBaMn}_2\text{O}_{6-\gamma}$ (L = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) manganites. *Physical review B*, 66, 184424.

Vert V. B. (2011), Electrodo avanzados para pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs). Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de València.

Wells A. F. (1975). Structural inorganic chemistry. Oxford University Press. 4th Ed.

ANEXO

A. 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 influye notoriamente en el resultado final. Este método es un proceso de refinamiento estructural que utiliza cada punto del patrón como un dato de observación.

El ajuste de los perfiles de difracción es llevado a cabo punto a punto en el difractograma, permitiendo realizar un proceso de ajuste iterativo hasta alcanzar una convergencia entre lo teórico y lo experimental, los programas que desarrollan este método son Fullprof, DBWS, GSAS, Rietan, MAUD, RIQAS, etc.

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

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

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

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

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

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 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.¹

¹ SANDOVAL, Mónica V., Notas personales (UIS, 2012).