

ESTUDIO DE LA FAMILIA $Y\text{Mn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) COMO ÁNODO DE CELDA DE
COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO SOFC

XIMENA PAOLA MELO DOMÍNGUEZ

OMAR JESÚS DOMÍNGUEZ GARCÍA

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

2015

ESTUDIO DE LA FAMILIA $Y\text{Mn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) COMO ÁNODO DE CELDA DE
COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO SOFC

XIMENA PAOLA MELO DOMÍNGUEZ

OMAR JESÚS DOMÍNGUEZ GARCÍA

Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico

Director

Ph.D. Gilles Henri Gauthier

Co-directora

Ing. Zulma Liliana Moreno Botello

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

2015

DEDICATORIA

A Dios por ser mi compañía en cada momento de mi vida, por ser Él quien guía mi camino, y me da la fuerza para cumplir con cada una de las metas propuestas.

A mis padres Luz Enith y Efrain, quienes creyeron siempre en mí, por ser ellos el motor de todos mis sueños, por su amor infinito y apoyarme en todo momento, por impulsarme a ser una mejor persona cada día e inculcarme tantos valores.

A mis hermanos Luis, Sandra y Andrés por su gran ejemplo y darme siempre lo mejor, por acompañarme en este proceso, y ser ellos una voz de aliento para nunca desistir.

A mis amigos de la Universidad, quienes hicieron que esta etapa fuera tan agradable, sin duda alguna sin la ayuda de cada uno de ustedes, sin sus consejos, este triunfo no hubiera sido posible.

A Giovanni por su apoyo incondicional, por brindarme su amor y tener la paciencia para soportar los momentos difíciles.

Finalmente, a todas las personas que han pasado por mi vida, dejando grandes enseñanzas.

Ximena Paola Melo Domínguez

A Dios, porque independientemente de lo que digan es el ser más tolerante, creativo y bondadoso que puede existir.

A mi papá, Omar José, por enseñarme los valores más importantes que un hombre debe llevar en su vida, a través de su intachable ejemplo y altruismo.

A mi mamá, Rosmavic, por brindarme todo su amor y por ofrecerme las mejores enseñanzas para convertirme en un hombre de bien.

A mi hermana, Laura María, por apoyarme en los momentos más difíciles y llevarse el trofeo al mejor de los consejos que he podido recibir hasta el día de hoy.

A mis abuelitos, Rosalba, Eduardo, Chela y Abelardo, porque me demostraron que el amor que un nieto puede recibir es la clase más especial de cariño.

A mi primo, José Elias, porque su inteligencia, filantropía, fortaleza y generosidad, me permitieron hacer conciencia de que también tengo un hermano mayor a quien puedo seguir y acudir cada vez que un inconveniente se presente.

A mi tío Nino, por brindarme a mí y a toda mi familia la oportunidad de vivir los ratos más agradables, porque gracias a él las risas serán eternas generación tras generación.

A toda mi familia, porque los momentos compartidos juntos son los más invaluable y, porque todas las historias compartidas me permitieron vivir la mejor de las infancias.

A mis amigos, porque en un mundo tan complejo y difícil, pude entender que aún existen sonrisas y momentos sinceros.

A las 3 gemas, por brindarme los momentos más felices de mi vida.

Omar J. Domínguez

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Universidad Industrial de Santander y a cada uno de sus profesores por brindarnos la mejor educación, y hacer de nosotros grandes profesionales.

Al Profe Gilles Gauthier, por permitirnos trabajar con él, por su amabilidad, por brindarnos su apoyo y sus conocimientos para la realización de este proyecto.

Nuestros más sinceros agradecimientos a la Ingeniera Zulma Moreno, quien fue nuestra guía en el desarrollo de cada una de las actividades y por su apoyo constante para nunca desistir.

Agradecer al laboratorio de Rayos-X por la realización de los análisis de difracción.

A todos los muchachos del grupo de investigación por hacer del laboratorio un segundo hogar, y generar un ambiente agradable para trabajar.

Finalmente, mil gracias a cada una de nuestras familias por su apoyo incondicional.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1. METODOLOGÍA	24
1.1 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($x=0; 0,1; 0,3; 0,5$)	24
1.2 PRUEBA DE REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ	25
1.3 PRUEBA DE ESTABILIDAD EN ATMÓSFERA REDUCTORA ($H_2/N_2/H_2O$)	25
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	27
2.1 SÍNTESIS DE LA FAMILIA DE COMPUESTOS $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($x= 0; 0,1; 0,3; 0,5$)	27
2.2 COMPATIBILIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ	32
2.2.1 Prueba de reactividad de $YMn_{0,9}In_{0,1}O_3$ con YSZ	32
2.2.2 Prueba de reactividad de $YMn_{0,7}In_{0,3}O_3$ con YSZ	34
2.2.3 Prueba de reactividad de $YMn_{0,5}In_{0,5}O_3$ con YSZ	36
2.3 PRUEBA EN ATMÓSFERA REDUCTORA ($H_2/N_2/H_2O$)	37
3. CONCLUSIONES	41
4. RECOMENDACIONES	42
CITAS BIBLIOGRÁFICAS	43
BIBLIOGRAFÍA	47
ANEXOS	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general de una celda de combustible de óxido sólido funcionando con H ₂	18
Figura 2. Sitios de reacción de oxidación: Punto Triple	20
Figura 3. Materiales conductor electrónico y conductores mixtos tipo Composite y finalmente MIEC	20
Figura 4. (a) Vista de la estructura cristalográfica hexagonal de YMnO ₃ a temperatura ambiente, (b) distorsión bipiramidal trigonal MnO ₅ , (c) antiprisma YO ₇ ubicado en la monocapa.....	23
Figura 5. Descripción metodológica de la técnica de síntesis.....	25
Figura 6. Difractogramas de DRX de la familia de compuestos YMn _{1-x} In _x O ₃ (x= 0; 0,1; 0,3; 0,5).....	27
Figura 7. Evolución de los picos de DRX de la familia de compuestos YMn _{1-x} In _x O ₃ (x= 0; 0,1; 0,3; 0,5).....	28
Figura 8. Refinamiento Rietveld usando los datos de DRX de la estructura del compuesto YMnO ₃ después de la síntesis.....	29
Figura 9. Evolución de los parámetros de red a y c, así como del volumen de celda V de los compuestos YMn _{1-x} In _x O ₃ con x=0; 0,1; 0,3; 0,5.	31
Figura 10. Difractogramas de DRX de la mezcla YMn _{0,9} In _{0,1} O ₃ / YSZ antes y después de ser tratada térmicamente (◆YSZ).....	33
Figura 11. Difractogramas de DRX de la mezcla YMn _{0,7} In _{0,3} O ₃ /YSZ antes y después de ser tratada térmicamente. (◆YSZ).....	35
Figura 12. Mezcla de YMn _{0,5} In _{0,5} O ₃ /YSZ antes y después de ser tratada térmicamente. (◆YSZ)	36

Figura 13. Evolución de los compuestos $Y\text{Mn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ($x=0,1; 0,3; 0,5$) en prueba de estabilidad en atmósfera reductora ($\text{H}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$) para diferentes temperaturas. (■ Y_2O_3 ; ◆ MnO ; ▲ In_2O_3).38

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros de red obtenidos a partir de los refinamientos Rietveld usando los datos de DRX de los compuestos $YMn_{1-x}In_xO_3$ con $x=0; 0,1; 0,3; 0,5$.	30
Tabla 2. Parámetros de red obtenidos a partir de los refinamientos Rietveld usando los datos de DRX del compuesto $YMn_{0,9}In_{0,1}O_3$ después del ensayo de reactividad con YSZ a 8h.	33
Tabla 3. Parámetros de red obtenidos a partir de los refinamientos Rietveld usando los datos de DRX del compuesto $YMn_{0,7}In_{0,3}O_3$ después del ensayo de reactividad con YSZ a 8h.	35
Tabla 4. Parámetros de red obtenidos a partir de los refinamientos Rietveld usando los datos de DRX del compuesto $YMn_{0,5}In_{0,5}O_3$ después del ensayo de reactividad con YSZ a 8h.	37
Tabla 5. Parámetros de red obtenidos a partir de los refinamientos Rietveld usando los datos de DRX del compuesto $YMn_{0,5}In_{0,5}O_3$ después del ensayo de reducibilidad en atmosfera reductora.	39
Tabla 6. Parámetros de red refinados del compuesto $YMnO_3$.	60
Tabla 7. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,9}In_{0,1}O_3$.	61
Tabla 8. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,7}In_{0,3}O_3$.	62
Tabla 9. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,5}In_{0,5}O_3$.	63
Tabla 10. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,9}In_{0,1}O_3$ antes.	64
Tabla 11. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,9}In_{0,1}O_3$ después 8h.	65
Tabla 12. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,7}In_{0,3}O_3$ antes.	66
Tabla 13. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,7}In_{0,3}O_3$ después 8h.	67

Tabla 14. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,5}In_{0,5}O_3$ antes.....	68
Tabla 15. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,5}In_{0,5}O_3$ después 8h.	69
Tabla 16. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,9}In_{0,1}O_3$ a $600^{\circ}C$	70
Tabla 17. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,9}In_{0,1}O_3$ a $800^{\circ}C$	71
Tabla 18. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,7}In_{0,3}O_3$ a $600^{\circ}C$	72
Tabla 19. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,7}In_{0,3}O_3$ a $800^{\circ}C$	73
Tabla 20. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,5}In_{0,5}O_3$ a $600^{\circ}C$	74
Tabla 21. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,5}In_{0,5}O_3$ a $750^{\circ}C$	75
Tabla 22. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,5}In_{0,5}O_3$ a $800^{\circ}C$	76

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Método de síntesis sol-gel	51
ANEXO B. Generalidades del programa FULLPROF	53
ANEXO C. Refinamientos Rietveld usando los datos de DRX de la estructura de los compuestos $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($x=0; 0,1; 0,3; 0,5$) después de la síntesis.....	60
ANEXO D. Refinamientos Rietveld usando los datos de DRX de la estructura de los compuestos $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($x=0,1; 0,3; 0,5$) antes y después de la prueba de reactividad con YSZ.....	64
ANEXO E. Refinamientos Rietveld usando los datos de DRX de la estructura de los compuestos $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($x=0,1; 0,3; 0,5$) después de la prueba de reducibilidad.....	70

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA FAMILIA $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) COMO ÁNODO DE CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO SOFC*

AUTOR: XIMENA PAOLA MELO DOMÍNGUEZ, OMAR JESÚS DOMÍNGUEZ GARCÍA **

PALABRAS CLAVE: celda de combustible de óxido sólido, ánodo, reducción, manganita de ytrio, hexagonal, difracción de rayos X.

DESCRIPCIÓN

Recientemente, ha surgido gran interés en la producción de materiales de ánodo en SOFC (celdas de combustible de óxido sólido). Para este fin, investigaciones previas consideraron el compuesto $YMnO_3$ el cual es estable únicamente para $T < 600^\circ C$ en atmósfera reductora pero compatible con el electrolito 8YSZ (zirconia dopada con 8% de Y_2O_3); no obstante, al dopar con cationes inertes Ti^{4+} se logra una estabilización hasta aproximadamente $800^\circ C$ pero se compromete la buena compatibilidad con el electrolito. Siguiendo este principio, se estudió la familia de compuestos $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$). Éstos fueron sintetizados por medio de la técnica sol-gel, usando temperaturas de 800 a $1100^\circ C$ con moliendas intermedias. Los análisis de difracción de rayos X (XDR: Bruker D8, Bragg Brentano, $CuK\alpha$) mostraron una fase hexagonal de grupo espacial $P6_3cm$ en todo el rango de composiciones. Los ensayos realizados con los materiales $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($x=0,1; 0,3$ y $0,5$) revelaron su compatibilidad con 8YSZ a $1100^\circ C$ durante 8 horas en aire, ya que no hubo formación de nuevas fases. Por otro lado, estas mismas composiciones fueron sometidas a una atmósfera reductora $3\%H_2/N_2$ húmeda ($p_{H_2O} \sim 0,03$ atm), condiciones en las cuales $YMn_{0,5}In_{0,5}O_3$ resultó ser estable hasta aproximadamente $750^\circ C$. No obstante, al aumentar la temperatura a $800^\circ C$, todos los materiales se descompusieron hacia sus precursores iniciales. En conclusión, la incorporación de In^{3+} en $YMnO_3$ permite aumentar significativamente la estabilidad en atmósfera reductora, mientras continúa siendo compatible con el electrolito.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Gilles Henri Gauthier. Codirectora: Ing. Zulma Liliana Moreno Botello

ABSTRACT

TITLE: SURVEY OF $\text{YMn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) FAMILY AS AN ANODE FOR A SOLID OXIDE FUEL CELL SOFC*

AUTHOR: XIMENA PAOLA MELO DOMÍNGUEZ, OMAR JESÚS DOMÍNGUEZ GARCÍA**

KEYWORDS: solid oxide fuel cells, anode, reduction, yttrium manganite, hexagonal, X-ray diffraction

DESCRIPTION

Recently, a significant interest in anode materials production for SOFC (solid oxide fuel cells) has emerged. For this purpose, previous researches considered YMnO_3 compound which is only stable in a reducing atmosphere for $T < 600^\circ\text{C}$ but compatible with 8YSZ (8% Y_2O_3 doped zirconia) electrolyte; nevertheless, doping the material with Ti^{4+} inert cations, an stabilization up to approximately 800°C is achieved but the proper compatibility with electrolyte is compromised. Following the precedent principle, $\text{YMn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) compounds have been studied. They were synthesized through sol-gel technique using temperatures from 800 to 1100°C with intermediate grinding. X ray diffraction analysis (XRD: Bruker D8, Bragg Brentano, $\text{CuK}\alpha$) revealed a hexagonal phase of $\text{P6}_3\text{cm}$ space group in the whole range of compositions. Tests were performed on $\text{YMn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ materials ($x=0,1$; $0,3$ and $0,5$) and showed compatibility with 8YSZ at 1100°C during 8 hours in air, since there were no formation of new phases. Furthermore, these compositions were submitted to a wet ($p\text{H}_2\text{O} \sim 0,03$ atm) reducing atmosphere ($3\% \text{H}_2/\text{N}_2$), where $\text{YMn}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_3$ ended up stabilized up to approximately 750°C . However, all tested materials were decomposed to their initial precursors at 800°C . In conclusion, the incorporation of In^{3+} in YMnO_3 allows increasing significantly the temperature of stability in reducing conditions of the material, while compatibility with electrolyte is conserved.

* Thesis

** Department of Chemical Engineering. Advisor: Ph.D. Gilles Henri Gauthier. Co-advisor: Eng. Zulma Liliana Moreno Botello

INTRODUCCIÓN

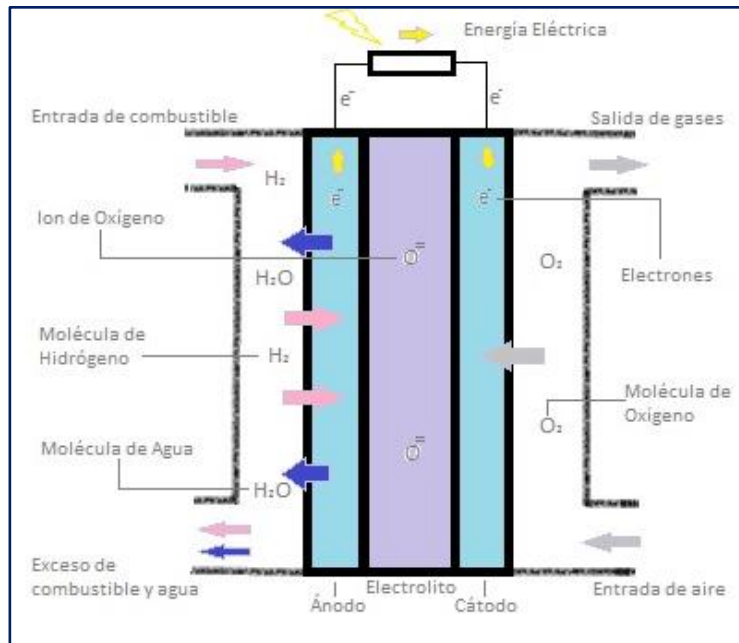
Con el paso del tiempo, el hombre se ha tornado más dependiente de los recursos naturales no renovables, en especial, los combustibles fósiles (carbón, gas y petróleo), siendo éstos los principales causantes de los actuales problemas ambientales, los cuales carecen aún de una solución evidente.

En vista de esto se hace necesaria la búsqueda de alternativas que no sólo sean altamente eficientes, sino que también sean ecológicas y accesibles económicamente. Una alternativa que se plantea para solucionar estas dificultades son las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, *solid oxide fuel cells*) [1]. El principio de generación de energía eléctrica de estos dispositivos es una reacción química de combustión, realizada en forma electroquímica dentro de una pila, que le confiere una eficiencia en la conversión energética de un 60% aproximadamente y de un 80% cuando se acopla a un sistema de cogeneración [2]; además, su ventaja principal frente a los procesos de combustión actuales es que permite ignorar las limitaciones propuestas por el ciclo de Carnot [3].

CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

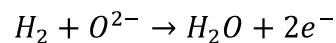
Las celdas SOFC están constituidas principalmente por dos electrodos y un electrolito en medio de ellos. En estos dispositivos, el combustible se oxida en el ánodo produciendo electrones. En contacto con el cátodo se deja fluir aire y se permite así la reducción del oxígeno molecular (O_2) en la interfase electrodo/electrolito con la ayuda de los electrones otorgados desde el ánodo. El oxígeno se reduce a su forma iónica O^{2-} el cual debe ser transportado a lo largo del electrolito hacia el ánodo (ver Figura 1). Las características que permiten destacar las SOFC de otros tipos de celdas de combustible incluye su electrolito cerámico, que permite temperaturas de operación que pueden variar en un rango desde 600°C hasta 1000°C [4].

Figura 1. Esquema general de una celda de combustible de óxido sólido funcionando con H₂.

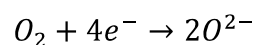


Fuente: modificado de [5]

Reacción anódica:



Reacción catódica:



También, es de gran importancia distinguir que estos dispositivos tienen versatilidad en el uso de combustibles, ya que cómodamente permiten el trabajo con compuestos como metano (CH₄) o cualquier hidrocarburo liviano [4]. Al nivel de materiales, el electrolito permite el paso de aniones de oxígeno desde el cátodo hacia el ánodo, y simultáneamente bloquea el paso de electrones. Para que lo anterior sea posible se fabrica de zirconia estabilizada con itria (YSZ) y opera comúnmente a temperaturas superiores a 800°C. Por su parte, los mejores materiales para el cátodo son óxidos conductores mixtos (iónico-electrónicos), también llamados MIEC, por sus siglas en inglés, los cuales pueden transportar

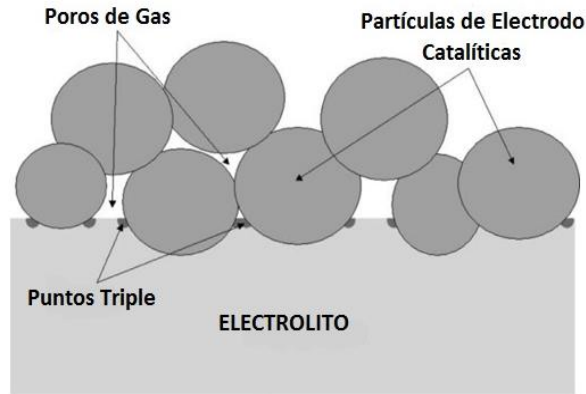
tanto iones como electrones en atmósfera oxidante y de los cuales existen muchos ejemplos que han arrojado buenos resultados. Entre los más usados se encuentran las perovskitas BSCF ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) y SSCO ($\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$). No obstante, son los materiales para ánodos los más escasos y los menos estudiados dada la complejidad de las condiciones que deben cumplir para ser considerados aptos.

EL ÁNODO DE UNA SOFC

Según el estado del arte, el material más utilizado para ánodos de una SOFC es el cermet Ni-YSZ, el cual presenta algunos impedimentos al considerar todas las interacciones posibles en la celda. Anteriormente, se aseveró que uno de los grandes intereses para la aplicación de estas celdas es el posible uso de combustibles hidrocarbonados; sin embargo, las limitaciones de este material yacen en la actividad cinética, por tanto no es deber ignorar el hecho de que presenta baja estabilidad con combustibles como el metano ya que da entrada a la formación de fibras de carbono por encima de 700°C [6], y es importante evocar su sensibilidad al contacto con azufre y al ciclado redox (cambio brusco de atmósfera oxidante a reductor), resaltándose por sí sola la necesidad de emprender la búsqueda de nuevos materiales de ánodo.

Es de utilidad saber que en materiales como estos cermets la reacción toma lugar en espacios cercanos al denominado Punto Triple, donde la fase gaseosa, el electrodo conductor de electrones y el electrolito que permite la migración de iones de oxígeno están en contacto (Figura 2) [7]. Se puede destacar el uso de materiales cermets anódicos a base de cobre (Cu), los cuales resultan de gran atractivo puesto que son más económicos que los que contienen Ni; asimismo, han demostrado mayor resistencia a la deposición de carbón.

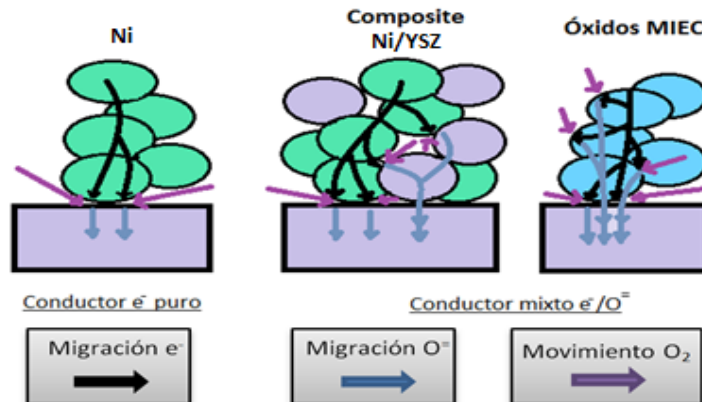
Figura 2. Sitios de reacción de oxidación: Punto Triple



Fuente: modificado de [8]

No obstante, también se han combinado con soportes de ceria (CeO_2) para mejorar propiedades como transporte iónico y electrónico. Sin embargo, una de las desventajas de este grupo de materiales es su baja actividad electrocatalítica, así como el relativo bajo punto de fusión del cobre como precursor (1083°C), lo que impide compatibilidad con múltiples técnicas estándar de elaboración de celdas SOFC [6]. Para abandonar los materiales cermet, se han venido estudiando óxidos conductores mixtos (MIEC, *mixed ionic-electronic conductors*) (Figura 3).

Figura 3. Material: conductor electrónico y conductores mixtos tipo Composite y finalmente MIEC.



Éstos ofrecen, en primer lugar, la provisión de áreas más amplias para las reacciones electroquímicas, todo debido a que permiten el transporte interno de electrones y la difusión iónica de los aniones de oxígeno O^{2-} en el electrodo; así se puede dar lugar a las reacciones electroquímicas no sólo en los puntos triples, sino en toda la superficie del material [9]. Un paso importante en el desarrollo de nuevos ánodos fue considerar la perovskita LSCM ($La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$) [10], la cual solucionó muchos problemas de los cermet a expensas de su rendimiento.

FAMILIA DE MATERIALES $YMn_{1-x}In_xO_3$

En los últimos años, el estudio de estructuras en forma de láminas se ha destacado ya que se ha señalado que tal configuración podría permitir un comportamiento MIEC. Lo anterior se puede afirmar basándose en el hecho de que los materiales tipo Ruddlesden-Popper cuyas estructuras se ordenan en capas, como en el caso específico de La_2NiO_{4+d} [11], han manifestado un buen desempeño como material de cátodo, mejores conductividades que las perovskitas LSM y LSC. Por otro lado, la investigación de compuestos tipo manganitas de tierras raras ha venido creciendo debido a las buenas propiedades eléctricas y magnéticas que han demostrado, atribuida a los variados estados de oxidación que el manganeso puede adquirir [12].

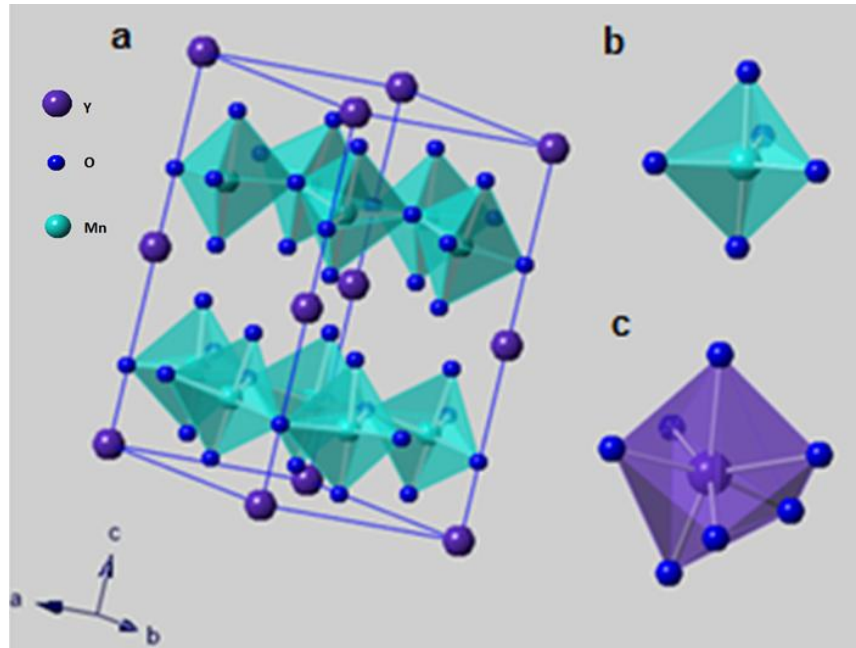
Siguiendo lo anterior, es interesante considerar un material que tiene una estructura laminar y además incorpora manganeso, como lo es $YMnO_3$. Este cristaliza en una estructura hexagonal (grupo espacial $P6_3cm$) de estequiometría ABO_3 , siendo el sitio A ocupado por elementos tierras raras con radios iónicos de menor tamaño ($A= Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) [13]. Además, ha sido estudiado previamente con el fin de mejorar sus características con diferentes dopamientos. En principio, la sustitución de Zr^{4+} en el sitio A, mostró que esta fase es compatible con el electrolito más común YSZ; no obstante, su estabilidad en atmósfera reductora es inferior a $600^\circ C$, valor que es bajo para la aplicación como ánodo [14]. A continuación, se realizaron reemplazos con Al y Ti. El primero permite la

incorporación de bajas concentraciones por lo cual no modifica en gran medida el comportamiento de la matriz inicial. Por su parte, el reemplazo de Ti en $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($x=0,8-y=0,2$; $x=0,73-y=0,1$) conllevó a la estabilización parcial en atmósfera reductora a $\approx 800^\circ\text{C}$, siendo evidente el mejoramiento de esta característica. No obstante, estos compuestos resultaron bastante reactivos al ponerse en contacto con YSZ [15].

De esta forma el presente estudio, se propone la sustitución de iones Mn^{3+} por iones In^{3+} en estequiometría $YMn_{1-x}In_xO_3$ en el rango de composiciones $0 \leq x \leq 0,5$, los cuales adoptan el mismo grupo espacial $P6_3cm$. Una descripción estructural tridimensional clara de este tipo de estructura sería decir que se conforma por láminas como se muestra en la Figura 4. En ésta, los iones de Mn e In (ubicados en el sitio B) se encuentran rodeados por tres iones de oxígeno separados por distancias basales del centro catiónico, mientras que otros dos iones de oxígeno se visualizan alejados en posiciones apicales para formar una bipirámide trigonal BO_5 . Los bloques BO_5 están interconectados en un plano bidimensional, unidos por esquinas y separados por una capa de iones Y^{3+} (se ubican en dos diferentes posiciones tipo Y1 y Y2). Los cationes del sitio A (Y^{3+}) están localizados en monocapas de antiprismas AO_7 formados por tres aniones oxígeno tipo 1 (O1) y tres aniones oxígeno tipo 2 (O2); un anión de oxígeno adicional se ubica y se denomina tipo 3 (O3) para Y1 y tipo 4 (O4) para Y2 [16].

No obstante, al introducir In en $YMnO_3$ el volumen de la celda cambia, según lo que aseveran algunos autores que efectuaron la síntesis de $YInO_3$ dopado con cationes de manganeso Mn^{3+} en los sitios B del material cerámico siguiendo la serie de materiales $YIn_{1-x}Mn_xO_3$, y detectaron una contracción de la celda unitaria con el incremento de la cantidad dopada; así los cationes In^{3+} fueron sustituidos por cationes Mn^{3+} cuyos radios iónicos alcanzan $0,81 \text{ \AA}$ y $0,66 \text{ \AA}$ respectivamente [17].

Figura 4. (a) Vista de la estructura cristalográfica hexagonal de YMnO_3 a temperatura ambiente, (b) distorsión bipiramidal trigonal MnO_5 , (c) antiprisma YO_7 ubicado en la monocapa.



Amrani *et al.* [16] estudiaron la serie de materiales $\text{YMn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ evaluando todo el rango desde $x=0$ hasta $x=1$, y comprobaron que es posible efectivamente que, con la inclusión de iones In^{3+} , los parámetros de celda (a y c) se incrementan; aún más, tal aumento sigue un comportamiento lineal lo que confirma la formación de soluciones sólidas respaldado por la ley de Vegard.

Los resultados positivos provistos en las sustituciones efectuadas sobre YMnO_3 , invitan a continuar en la búsqueda de un material que permita aplicarse a las condiciones tan versátiles a las que debe someterse un material anódico en una SOFC. Si bien es importante que su estructura permita la consolidación de un MIEC, también es indispensable que éste sea compatible con el electrolito de la celda y, al mismo tiempo, consiga estabilizarse en una atmósfera reductora.

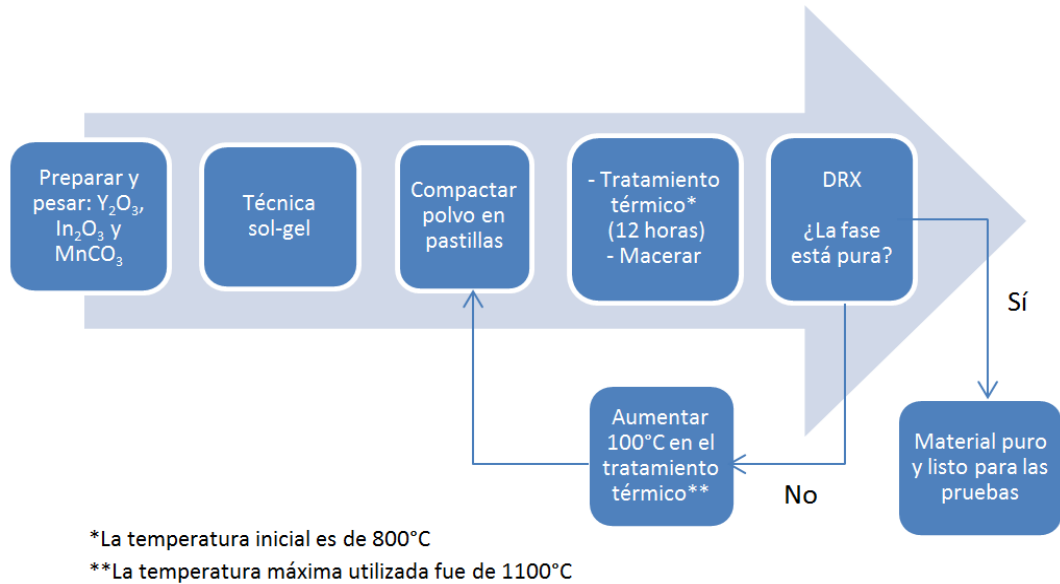
1. METODOLOGÍA

1.1 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($x=0; 0,1; 0,3; 0,5$)

Los compuestos $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($x=0,1;0,3;0,5$) se prepararon por medio de la técnica sol-gel usando como precursores una mezcla estequiométrica de Y_2O_3 (99,99% Alfa Aesar), In_2O_3 (99,99% Alfa Aesar) y $MnCO_3$ (99,99% Sigma Aldrich) (detalles de este método en anexo A). Previamente, los reactivos Y_2O_3 e In_2O_3 se secaron a $1000^\circ C$ durante 1 hora para eliminar trazas de humedad o de carbonatos. Además de esto, una cantidad de $MnCO_3$ (parcialmente hidratado) fue tratado térmicamente a $600^\circ C$ durante 5 horas para transformarlo en Mn_2O_3 y de esa forma calcular la relación Carbonato/Óxido. Posteriormente, los precursores se disolvieron homogéneamente a partir de soluciones de ácido cítrico y ácido nítrico, luego se polimerizaron con la aplicación de etilenglicol en cantidades predefinidas. El gel obtenido se calcinó a $300^\circ C$ y $500^\circ C$ para la eliminación de agua restante y de los compuestos orgánicos formados, respectivamente. Los polvos obtenidos se homogeneizaron en un mortero de ágata y se compactaron en pastillas de 2 mm de espesor con una presión de 7000 psi. Las pastillas se trataron térmicamente en un rango entre $800-1100^\circ C$ durante 12 horas con moliendas intermedias. Enseguida, las fases obtenidas se analizaron usando Difracción de Rayos X (DRX) utilizando un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci Bragg Brentano, radiación $CuK\alpha$ (voltaje de aceleración 40kV e intensidad de corriente de 30mA) (ver Figura 5).

Para confirmar la formación de la estructura esperada se compararon los difractogramas con la base de datos del programa SEARCHMATCH (versión 2.0; 3.1, Oxford Cryosystems, www.oxcryo.com). Esta información permitió llevar a cabo la determinación de los parámetros de red usando el método de Rietveld (programa FULLPROF, versión 2.05 de julio 2011).

Figura 5. Descripción metodológica de la técnica de síntesis.



1.2 PRUEBA DE REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ

El electrolito YSZ de composición 8%mol Y_2O_3 en ZrO_2 (YSZ8-TS - Fuel Cell Materials) se secó a 1000°C para ser pesado. Posteriormente, se mezclaron en un mortero de ágata cantidades al 50%p/p de YSZ con cada uno de los materiales sintetizados $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($x= 0,1; 0,3; 0,5$) hasta homogeneizarse. Las mezclas se compactaron en pastillas de aproximadamente 2 mm de espesor con una presión de 7000 psi. Éstas se trataron térmicamente a 1100°C durante 8 horas en aire, simulando un proceso de elaboración del electrodo en contacto con el electrolito. Además, las fases presentes en las mezclas fueron caracterizadas con DRX antes y después del tratamiento térmico.

1.3 PRUEBA DE ESTABILIDAD EN ATMÓSFERA REDUCTORA ($H_2/N_2/H_2O$)

Las composiciones $x=0,1; 0,3$ y $0,5$ de $YMn_{1-x}In_xO_3$ fueron estudiadas en atmósfera reductora. Para esto, se tomaron aproximadamente 0,3 g del compuesto escogido y se extendieron homogéneamente en una capa delgada en

un crisol de alúmina. Como acción preliminar, se purgó el tubo con una corriente de gas nitrógeno N_2 a un flujo de 4L/h durante 30 minutos, después el material se sometió a un flujo de 3 L/h de una mezcla húmeda de gases 3% H_2/N_2 ($p_{H_2O} \sim 0,03 \text{ atm}$) y presión de ~ 1 bar. Durante el calentamiento hasta la temperatura deseada se le permitió el paso a la mezcla húmeda de gases con un flujo bajo de 0,15 L/h.

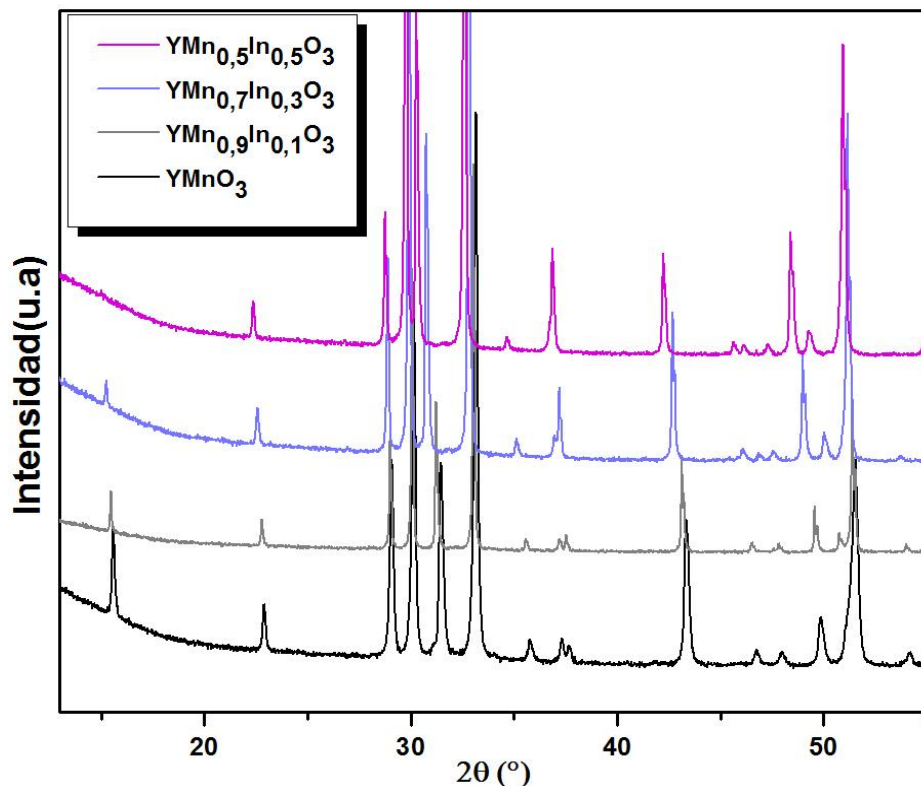
Así, cada composición fue puesta en contacto con la mezcla reductora a 600°C y 800°C durante 6 horas, en ocasiones separadas. En el caso específico de $YMn_{0,5}In_{0,5}O_3$, también se realizó una prueba adicional a las mismas condiciones descritas pero a una temperatura de 750°C. Finalmente se realizó DRX a los compuestos para confirmar las fases presentes.

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1 SÍNTESIS DE LA FAMILIA DE COMPUESTOS $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($x=0; 0,1; 0,3; 0,5$)

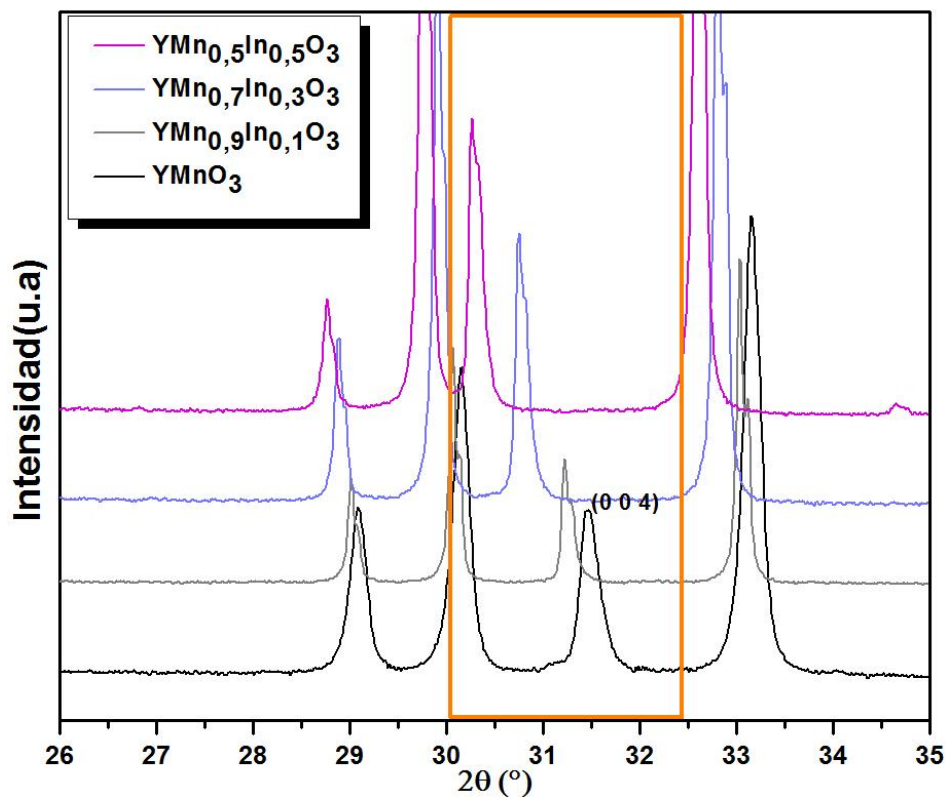
En la Figura 6 se muestran los difractogramas de rayos X de los compuestos de estequiometría $YMn_{1-x}In_xO_3$ con $x=0; 0,1; 0,3; 0,5$. Éstos fueron obtenidos a 1000-1100°C mediante la técnica sol-gel, temperatura que es mucho menor a la necesaria cuando se preparan por estado sólido [18]. Los materiales cristalizan en una fase hexagonal de grupo espacial $P6_3cm$ idéntica a la matriz inicial $YMnO_3$, lo anterior, sin evidenciar la presencia de fases secundarias dentro del límite de detección de la técnica. Así, es posible observar que la sustitución de In^{3+} en $YMnO_3$ permite conservar su misma estructura, lo cual concuerda con lo reportado por otros autores [18].

Figura 6. Difractogramas de DRX de la familia de compuestos $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($x=0; 0,1; 0,3; 0,5$).



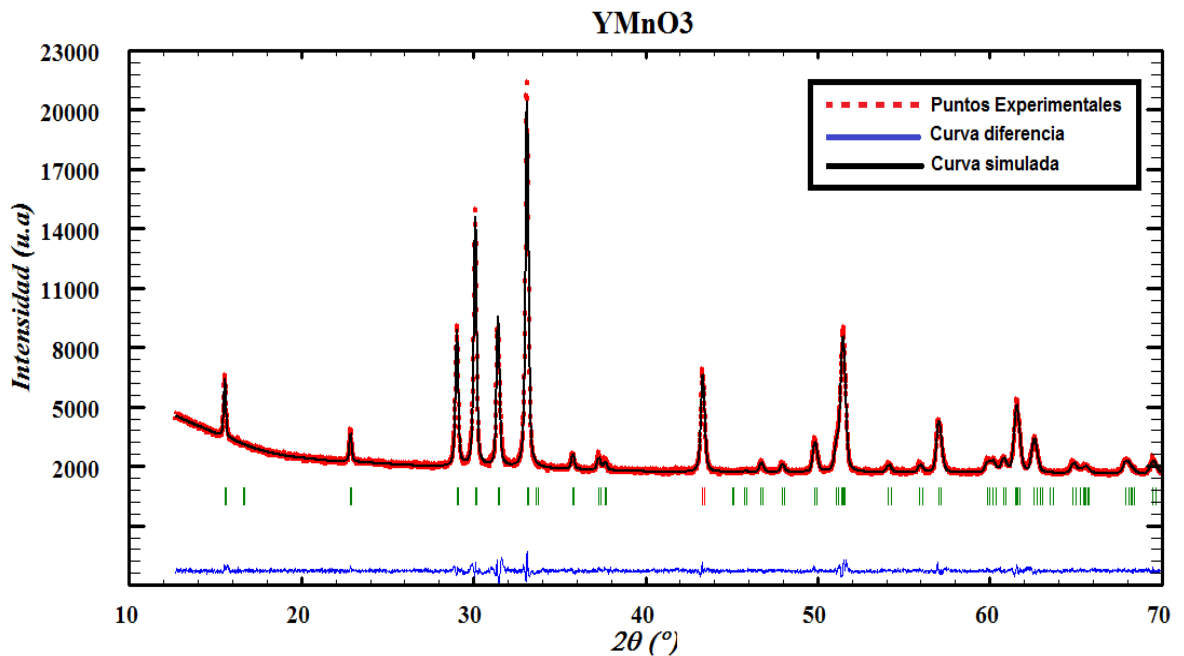
No obstante, puede notarse un desplazamiento hacia la izquierda de todos los picos en los difractogramas a medida que se aumenta el contenido del catión dopante. Este movimiento resulta ser más acentuado para el pico ubicado en la posición $2\theta \approx 31,5^\circ$ en YMnO_3 el cual desciende hasta $2\theta \approx 30,3^\circ$ en la composición $\text{YMn}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_3$ (Figura 7).

Figura 7. Evolución de los picos de DRX de la familia de compuestos $\text{YMn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ($x= 0; 0,1; 0,3; 0,5$).



A partir de los difractogramas mostrados anteriormente se calcularon los parámetros de red de cada fase usando refinamiento Rietveld como se ve en la Figura 8 para YMnO_3 (ver anexo C para las demás composiciones). Al compararlos con los presentados en la literatura (Tabla 1), es posible detallar que los valores de a son muy cercanos, sin embargo, el parámetro c difiere ligeramente.

Figura 8. Refinamiento Rietveld usando los datos de DRX de la estructura del compuesto YMnO_3 después de la síntesis.



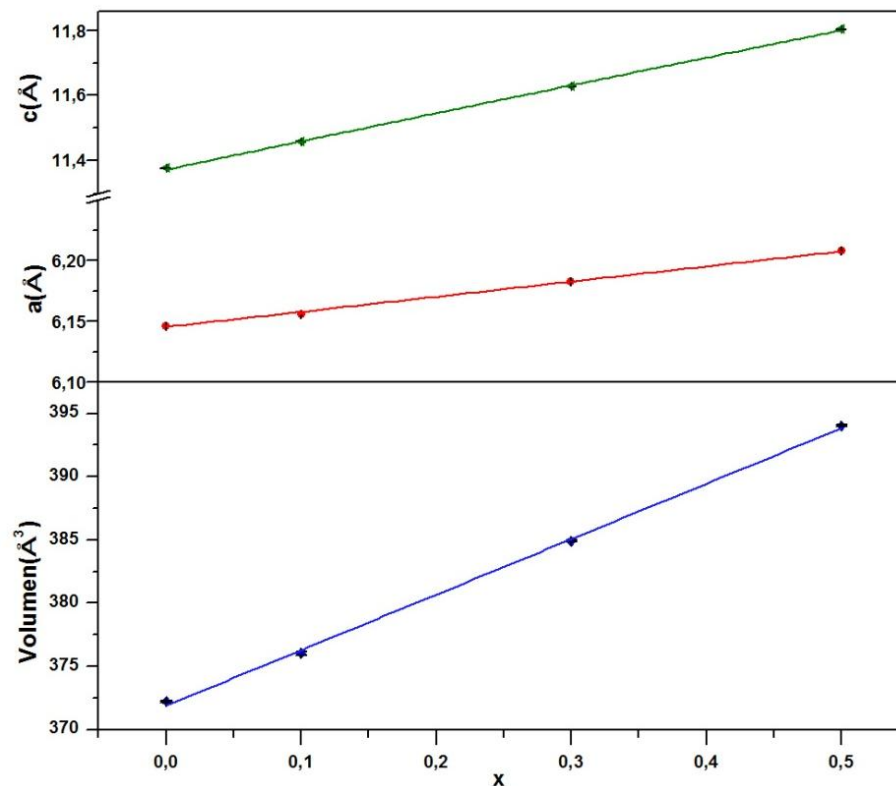
Esto puede ser atribuido al hecho de que la técnica de síntesis utilizada en el presente trabajo, sol-gel, difiere de la técnica al estado sólido referenciada por Smith et al. [18], e influye en la homogeneidad y probablemente también en la cantidad de defectos en los materiales; sin embargo, esta leve diferencia no representa ningún problema para la aplicación que se estudia.

Tabla 1. Parámetros de red obtenidos a partir de los refinamientos Rietveld usando los datos de DRX de los compuestos $YMn_{1-x}In_xO_3$ con $x=0; 0,1; 0,3; 0,5$ (a^* , c^* , V^* Parámetros reportados en la literatura [18]).

$YMn_{1-x}In_xO_3$	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Factores de ajuste				a^* (Å)	c^* (Å)	V^* (Å ³)
x=0	6,1463(3)	11,3774(5)	372,22(3)	$R_p(\%)$	2,15	χ^2	1,63	6,1415(3)	11,4013(8)	372,42
				$R_{WP}(\%)$	2,80	$R_{exp}(\%)$	2,20			
x=0,1	6,1562(4)	11,4573(8)	376,04(4)	$R_p(\%)$	3,61	χ^2	2,11	6,1545	11,4883	376,85
				$R_{WP}(\%)$	4,82	$R_{exp}(\%)$	3,32			
x=0,3	6,1827(2)	11,6270(4)	384,90(2)	$R_p(\%)$	3,02	χ^2	2,54	6,1805	11,6623	385,79
				$R_{WP}(\%)$	4,12	$R_{exp}(\%)$	2,58			
x=0,5	6,2081(2)	11,8053(4)	394,03(2)	$R_p(\%)$	3,32	χ^2	2,68	6,2065	11,8363	394,86
				$R_{WP}(\%)$	4,48	$R_{exp}(\%)$	2,74			

Al graficar los valores de los parámetros de red con respecto de la composición de cada uno de los materiales obtenidos, se puede observar que ambos siguen una tendencia de aumento cuando se incrementa la cantidad de elemento sustituido (Figura 9). En consecuencia, el volumen de la celda aumenta. Este efecto es debido a que el valor del radio iónico del sustituyente In^{3+} ($r_{\text{In}^{3+}}$ en coordinación $V=0,71 \text{ \AA}$) es mayor que el de Mn^{3+} ($r_{\text{Mn}^{3+}}=0,58 \text{ \AA}$) [19].

Figura 9. Evolución de los parámetros de red a y c , así como del volumen de celda V de los compuestos $\text{YMn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ con $x=0; 0,1; 0,3; 0,5$.



En este punto, cabe resaltar que el crecimiento en el valor c es más pronunciado que el de a . Lo dicho previamente, podría deberse a la diferencia entre la distancia apical catión-oxígeno en las bipirámides, que es mayor para el In-O ($2,20 \text{ \AA}$) que para Mn-O ($2,05 \text{ \AA}$) mientras que los valores de distancias axiales en los enlaces Mn-O ($1,86 \text{ \AA}$) e In-O ($1,89 \text{ \AA}$) están muy cercanas en los compuestos YMnO_3 e

YInO_3 , respectivamente [18]. Entonces, cuanto mayor sea la cantidad del sustituyente se esperará una mayor elongación del eje c en comparación con el eje a . Este alargamiento de c afecta directamente a la familia de planos (004) correspondiente a los picos resaltados en la Figura 7 para el cual la posición varía fuertemente.

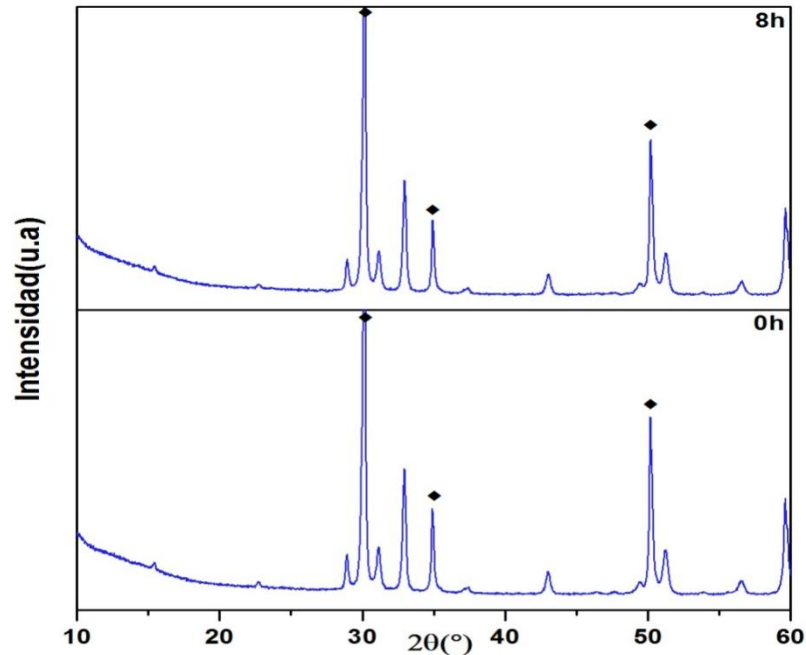
2.2 COMPATIBILIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ

Considerando que en una celda SOFC el electrodo se encuentra junto al electrolito, es necesario asegurarse de que no exista reacción alguna a las condiciones de funcionamiento del dispositivo. Por tal razón, se realizó la prueba de compatibilidad química de los materiales en estudio con el electrolito YSZ.

2.2.1 Prueba de reactividad de $\text{YMn}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_3$ con YSZ: Al poner en contacto el compuesto $\text{YMn}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_3$ con el electrolito YSZ durante 8 horas a 1100°C , se visualiza la presencia de ambas fases sin cambios significativos, también la ausencia de compuestos adicionales (ver figura 10). Sin embargo, al observar los valores de los parámetros de red refinados, se detalla la disminución del volumen de la celda del material sintetizado, mientras que sobre el electrolito se distingue una tendencia al crecimiento (ver tabla 2).

Este comportamiento puede ser atribuido a la difusión de una pequeña cantidad de cationes Y^{3+} desde el seno de la fase $\text{YMn}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_3$ hacia YSZ (8%mol Y_2O_3 en ZrO_2), puesto que la difusión de estos iones no altera la estructura cúbica del electrolito aún a mayores concentraciones (entre 9,12 y 17,5%mol según lo reportado) [20] sólo induciendo un aumento de su volumen [21]. No obstante, debido a que este movimiento iónico es mínimo, la fase hexagonal prevalece.

Figura 10. Difractogramas de DRX de la mezcla $\text{YMn}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_3$ / YSZ antes y después de ser tratada térmicamente (♦YSZ).



Por otro lado, no puede descartarse el movimiento de cationes Zr^{4+} desde YSZ hacia la fase hexagonal, ya que la matriz YMnO_3 es capaz de aceptar hasta $x \approx 0,1$ de este catión manteniendo la fase hexagonal pero disminuyendo el volumen [14]. Esta afirmación se refuerza al aseverar que la existencia de una menor cantidad de Zr^{4+} en el electrolito YSZ resulta en un aumento del volumen de celda como en este caso [22, 23]. De igual forma, los cationes In^{3+} podrían difundirse hacia YSZ teniendo en cuenta que se ha reportado que 8YSZ podría albergar en su estructura hasta un 17,5%mol de In_2O_3 y mantener su estructura fluorita cúbica; sin embargo, la inserción de In^{3+} conlleva a una disminución del volumen del electrolito [24, 25]. Así, se concluye que si el movimiento hacia YSZ de los cationes In^{3+} e Y^{3+} se da simultáneamente, no obstante el aumento del volumen del electrolito implica que la difusión de Y^{3+} es mayoritaria, lo que es coherente con la estequiometría $\text{YMn}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_3$, relativamente pobre en indio.

Tabla 2. Parámetros de red obtenidos a partir de los refinamientos Rietveld usando los datos de DRX del compuesto $YMn_{0,9}In_{0,1}O_3$ después del ensayo de reactividad con YSZ a 8h.

YSZ (<i>Fm-3m</i>)		
	Antes	8 h
a (Å)	5,1407(6)	5,1477 (5)
V (Å³)	135,85(4)	136,405 (9)
$YMn_{0,9}In_{0,1}O_3$ (<i>P6₃cm</i>)		
a (Å)	6,1566(6)	6,1561(6)
c (Å)	11,458(1)	11,447(1)
V (Å³)	376,12(2)	375,706(2)
Factores de ajuste		
Antes	R _p :3,87 R _{wp} :5,15 R _{exp} :3,78 χ^2 :1,86	
8h	R _p :3,89 R _{wp} :5,29 R _{exp} :3,15 χ^2 :2,83	

2.2.2 Prueba de reactividad de $YMn_{0,7}In_{0,3}O_3$ con YSZ: El difractograma de la mezcla del compuesto $YMn_{0,7}In_{0,3}O_3$ con el electrolito YSZ tratada térmicamente a 1100°C durante 8 horas muestra que ambas fases pueden coexistir sin destruirse ni dar lugar a otros compuestos (Figura 11). Esto se evidencia al observar que los valores de los parámetros de red refinados por el método Rietveld (ver Anexo D), antes y después de la prueba permanecen prácticamente constantes (Tabla 3). No se excluye que haya cambio en la repartición catiónica entre las dos fases, pero la ausencia de efecto marcado hace difícil cualquier interpretación a este nivel usando la técnica de DRX.

Figura 11. Difractogramas de DRX de la mezcla $YMn_{0,7}In_{0,3}O_3/YSZ$ antes y después de ser tratada térmicamente. (♦YSZ)

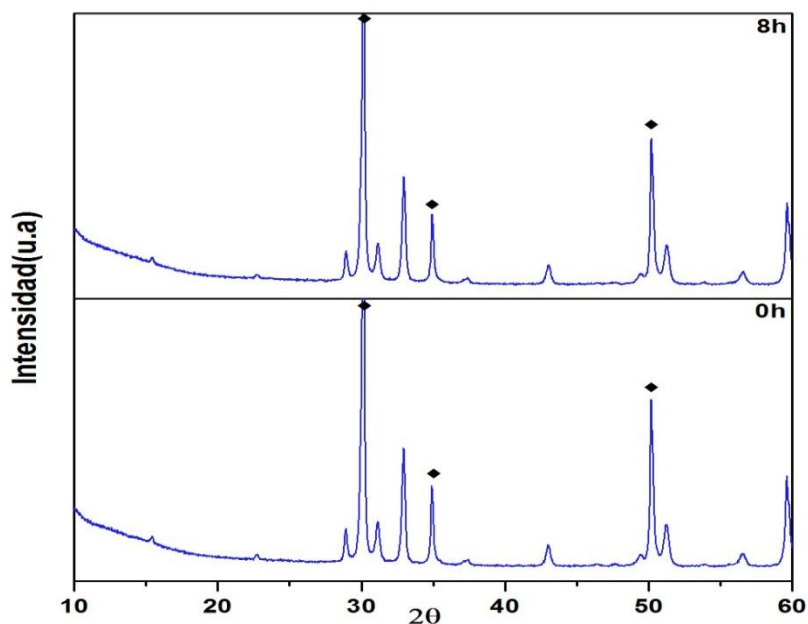
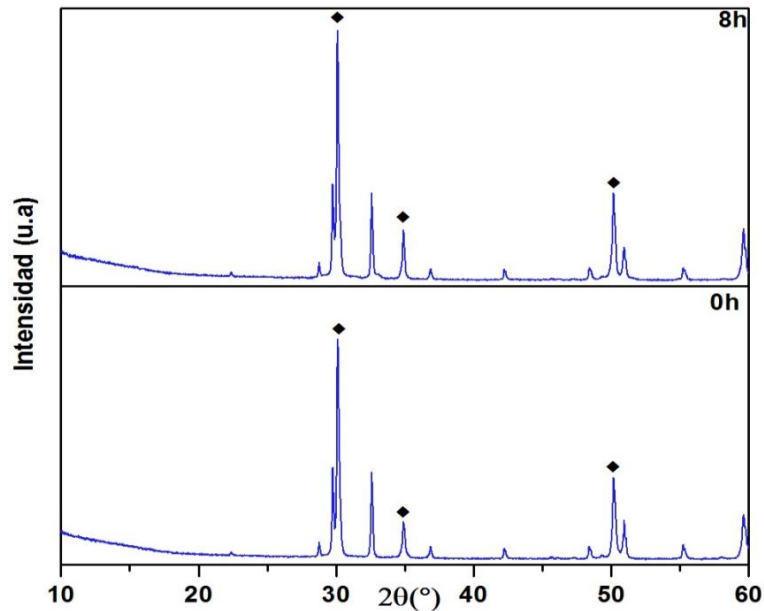


Tabla 3. Parámetros de red obtenidos a partir de los refinamientos Rietveld usando los datos de DRX del compuesto $YMn_{0,7}In_{0,3}O_3$ después del ensayo de reactividad con YSZ a 8h.

YSZ (<i>Fm-3m</i>)				
	Antes		8 h	
a (Å)	5,1402(1)		5,1403(1)	
V (Å³)	135,815(6)		135,83(4)	
$YMn_{0,7}In_{0,3}O_3$ (<i>P6₃cm</i>)				
a (Å)	6,1761(3)		6,1761(3)	
c (Å)	11,4954(9)		11,4953(9)	
V (Å³)	379,74(4)		379,739(6)	
Factores de ajuste				
Antes	R_p :3,05	R_{wp} : 4,12	R_{exp} :2,48	χ^2 :2,75
8h	R_p :3,05	R_{wp} : 4,06	R_{exp} :2,51	χ^2 :2,62

2.2.3 Prueba de reactividad de $\text{YMn}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_3$ con YSZ: Al observar el difractograma de la mezcla de $\text{YMn}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_3$ con YSZ tratada térmicamente a 1100°C durante 8 horas (Figura 12), se encuentra que el volumen de celda de la fase hexagonal disminuye de manera similar al caso de $\text{YMn}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_3$; sin embargo el volumen de celda de la fase YSZ queda casi constante, teniendo en cuenta la incertidumbre sobre los valores refinados (ver Tabla 4). La disminución de los parámetros de red de la fase $\text{YMn}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_3$ tiene seguramente su origen en la migración de cationes Zr^{4+} desde YSZ hacia la fase hexagonal. Además, el hecho de que la fase hexagonal muestre una disminución del parámetro c más notoria que de a , permite suponer la migración de cationes In^{3+} desde la fase $\text{YMn}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_3$ hacia YSZ; mientras que a su vez la inserción de este ion disminuiría el volumen del electrolito [24, 25], sin embargo a este efecto se contrapone la migración de Y^{3+} a YSZ, la cual aumentaría el tamaño de la celda.

Figura 12. Mezcla de $\text{YMn}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_3/\text{YSZ}$ antes y después de ser tratada térmicamente. (♦YSZ)



Esta diferencia de comportamiento con respecto a la fase $YMn_{0,9}In_{0,1}O_3$ puede provenir de la más alta concentración de indio en la fase $YMn_{0,5}In_{0,5}O_3$, lo cual hace la competencia entre In^{3+} e Y^{3+} respecto a la difusión hacia YSZ, más equilibrada en este último caso.

Tabla 4. Parámetros de red obtenidos a partir de los refinamientos Rietveld usando los datos de DRX del compuesto $YMn_{0,5}In_{0,5}O_3$ después del ensayo de reactividad con YSZ a 8h

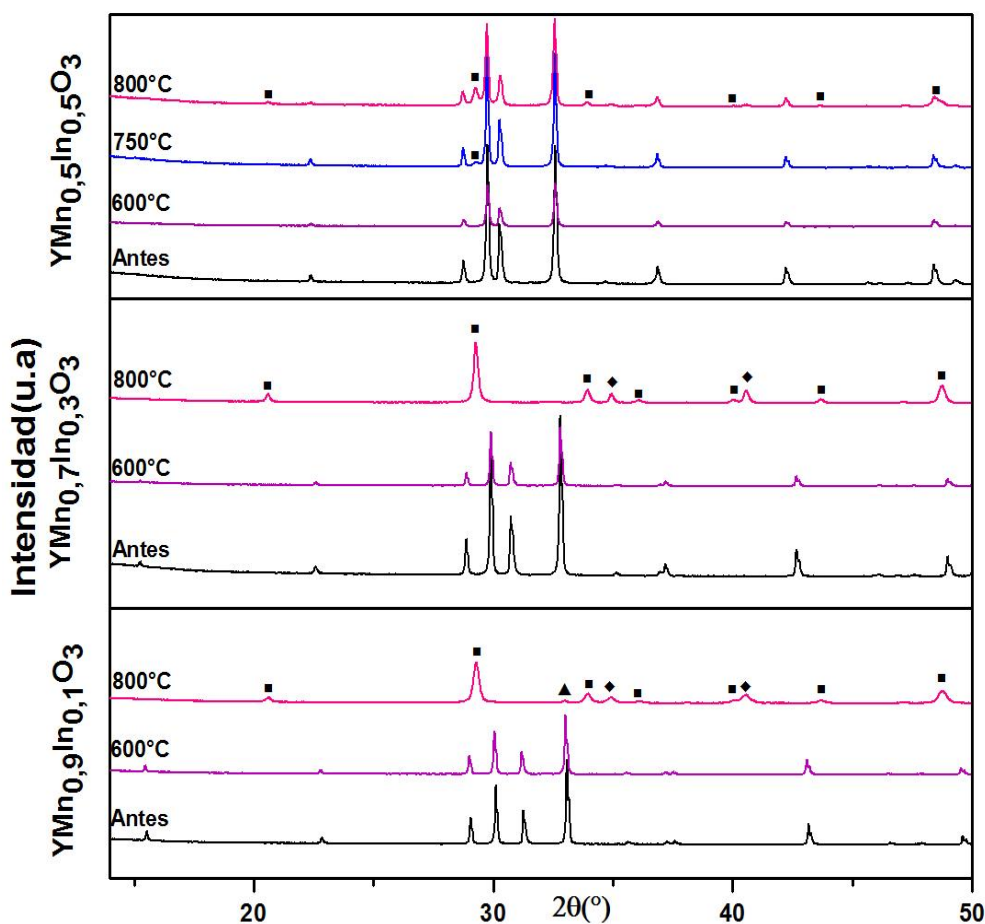
YSZ (<i>Fm-3m</i>)		
	Antes	8 h
a (Å)	5,1417(4)	5,1412(3)
V (Å³)	135,93(2)	135,89(1)
$YMn_{0,5}In_{0,5}O_3$ (<i>P6₃cm</i>)		
a (Å)	6,2094(5)	6,2089(5)
c (Å)	11,811(1)	11,799(1)
V (Å³)	394,41(2)	393,93(2)
Factores de ajuste		
Antes	$R_p:3,75$ $R_{wp}:5,04$ $R_{exp}:3,78$ $\chi^2:1,78$	
8h	$R_p:4,34$ $R_{wp}:5,82$ $R_{exp}:3,57$ $\chi^2:2,66$	

2.3 PRUEBA EN ATMÓSFERA REDUCTORA ($H_2/N_2/H_2O$)

Los compuestos $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($x=0,1; 0,3; 0,5$) fueron sometidos a una atmósfera reductora $3\%H_2/N_2$ húmeda a diferentes temperaturas entre 600 y 800°C, durante 6 horas en un horno tubular. La Figura 13 muestra la comparación de los difractogramas antes y después de cada experiencia. En primer lugar, puede observarse que todas las composiciones, incluso $YMn_{0,9}In_{0,1}O_3$, mantienen su estructura hexagonal $P6_3cm$ a 600°C; lo anterior demuestra cómo aún una mínima cantidad de In^{3+} permite superar la estabilidad de la matriz no dopada, $YMnO_3$, la

cual, a la misma temperatura ha regresado a sus reactivos iniciales [15]. De la Figura 13 también se puede resaltar el hecho de que a 800°C las composiciones con $x=0,1$ y $x=0,3$ se descomponen en sus precursores Y_2O_3 , MnO e In_2O_3 . Sin embargo, el incremento en el contenido de In^{3+} hasta $x=0,5$ logra mantener el umbral de estabilidad del material hasta casi 800°C puesto que la fase se conserva.

Figura 13. Evolución de los compuestos $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($x=0,1; 0,3; 0,5$) en prueba de estabilidad en atmósfera reductora ($H_2/N_2/H_2O$) para diferentes temperaturas. (■ Y_2O_3 ; ◆ MnO ; ▲ In_2O_3).



Basados en estos resultados, se decidió probar esta última composición a 750°C. En dichas condiciones se evidenció que el compuesto mantiene mucho mejor su estructura, aunque con una mínima variación del volumen (antes: 394,03(2) Å³, después: 394,47(1) Å³) (ver Tabla 5). Esto es causado por la reducción del catión Mn³⁺ a Mn²⁺, ya que pasa de tener un radio iónico igual a 0,58 Å a tener uno de 0,75 Å, en coordinación V [19], lo cual produce un incremento global del volumen. Adicionalmente, a 800°C puede verse que el efecto de la reducción es mayor, reflejado en un aumento del volumen de celda.

Tabla 5. Parámetros de red obtenidos a partir de los refinamientos Rietveld usando los datos de DRX del compuesto YMn_{0,5}In_{0,5}O₃ después del ensayo de reducibilidad en atmosfera reductora.

YMn_{0,5}In_{0,5}O₃ (P6₃cm)				
	Antes	600 (°C)	750 (°C)	800(°C)
a (Å)	6,2081(2)	6,2092(7)	6,2111(1)	6,2173(2)
c (Å)	11,8053(4)	11,808(1)	11,8071(3)	11,8038(8)
V (Å³)	394,03(2)	394,27(4)	394,47(1)	395,14(4)
Y₂O₃ (Ia-3)				
a (Å)	-----	-----	10,572(3)	10,576(1)
c (Å)	-----	-----	10,572(3)	10,576(1)
V (Å³)	-----	-----	1181,8(5)	1183,2(2)
Factores de ajuste				
Antes (°C)	R _p :3,32 R _{wp} :4,48 R _{exp} :2,74 χ ² :2,68			
600(°C)	R _p :4,29 R _{wp} :5,76 R _{exp} :4,10 χ ² :1,98			
750(°C)	R _p :3,9 R _{wp} :5,16 R _{exp} :3,55 χ ² :2,12			
800(°C)	R _p :3,47 R _{wp} :4,93 R _{exp} :2,85 χ ² :2,99			

En conclusión, puede inferirse que la inestabilidad consecuencia del cambio de los cationes Mn^{3+} a Mn^{2+} en la atmósfera reductora, se ve atenuada por la presencia de cationes In^{3+} , los cuales sólo pueden adquirir esta carga y no se afectan en las condiciones del experimento. Un comportamiento similar fue observado en estudios previos de [15] quienes sustituyeron de forma subestequiométrica diferentes cantidades de Ti^{4+} en $YMnO_3$ de estructura $P6_3cm$, logrando compuestos cuya estabilidad en atmósfera reductora llega hasta $\approx 800^\circ C$, también resultado de la capacidad que tiene este catión de permitir una reducción de Ti^{4+} a Ti^{3+} en hidrógeno. No obstante, aunque este dopamiento mejora sustancialmente las características de la matriz, presenta un obstáculo para ser considerado un electrodo idóneo, ya que reacciona con el electrolito YSZ.

Es bueno recordar que el ejemplo más famoso de compuesto MIEC para ánodo de celda SOFC, corresponde precisamente a la estabilización de LSM por sustitución del sitio Mn^{3+} por Cr^{3+} ($La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$) [26], de donde se obtiene un material que presenta alta estabilidad tanto en hidrógeno como en metano, superando muchas limitaciones de Ni/YSZ cermets, como lo es trabajar con otros combustibles; de igual forma, LSCM posee buenas características eléctricas y electroquímicas, y a su vez cuenta con una buena compatibilidad química con YSZ. Lo anterior, permite hacer hincapié en considerar los materiales de estudio como buena opción, al ser estables en atmósfera reductora a las temperaturas de funcionamiento de las celdas SOFC, y al mismo tiempo ser compatibles químicamente con el electrolito más común YSZ. La gran diferencia entre ambos materiales reside al nivel estructural, LSCM siendo de arreglo perovskita (tridimensional) contra $Y(Mn,In)O_3$ de estructura laminar, lo cual podría conllevar a una mejora al nivel de las propiedades electroquímicas y de transporte.

3. CONCLUSIONES

Los compuestos de estequiometría $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) cristalizan en un grupo espacial $P6_3cm$, y pueden ser obtenidos puros por la técnica de sol-gel a una temperatura menor que la requerida por estado sólido (1100°C en vez de 1300°C). Por otra parte, el dopamiento con In^{3+} induce un aumento del volumen de la celda cuando incrementa la cantidad de sustituyente.

Los materiales $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($x=0,1; 0,3; 0,5$) son compatibles químicamente con el electrolito más usado (8YSZ) ya que ambas fases pueden coexistir sin destruirse ni dar lugar a la formación de otros compuestos.

La sustitución del ion In^{3+} en la matriz $YMnO_3$, permite aumentar la temperatura de estabilidad del compuesto en atmosfera reductora, cuando la estequiometría es $YMn_{0,5}In_{0,5}O_3$, lo que hace de esta composición la más prometedora para una futura aplicación como material de ánodo de celda SOFC.

4. RECOMENDACIONES

Es necesaria la realización de ensayos más profundos como lo son:

- Difracción de Rayos X a alta temperatura en atmósfera reductora, para encontrar el punto de estabilización del material $\text{YMn}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_3$.
- La elaboración de muestras densas para mediciones eléctricas del compuesto $\text{YMn}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_3$, en particular, en medio oxidante como reductor.
- La elaboración de celdas electroquímicas, usando YSZ como electrolito, para terminar correctamente la caracterización del material como ánodo.
- El estudio catalítico del material $\text{YMn}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_3$ para la reacción de vapor reformado del metano (con o sin impurezas azufradas).

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MAYÉN MONDRAGÓN, R. Celdas de combustible de Óxido Sólido... ¿Una de las soluciones al problema energético?. En: *Id@s CONCYTEC*. Junio, 2011. vol. 6, no. 72, p. 647-661.
- [2] ACHARA, N. Fuel Cells and Characterisation. En: *Nature and Science*. November, 2011. vol. 9, no. 11, p. 116-124.
- [3] EC&G TECHNICAL SERVICES, INC. Fuel Cell Handbook. 7 ed. Morgantown, West Virginia, USA: National Technical Information Service, 2004. 427 p.
- [4] ATKINSON, A., BARNETT, S., GORTE, R., IRVINE, J. T., & MCEVOY, A. J. Advanced Anodes for High Temperature Fuel Cells. En: *Nature Materials*. Enero 2004. vol. 3, p. 17-27.
- [5] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. (2011). Types of Fuel Cells. <<http://energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells>> [citado en 20 de Noviembre de 2014]
- [6] ALVARADO FLORES, J., & ÁVALOS RODRÍGUEZ, L. Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). En: *Revista Mexicana de Física*. Enero-febrero, 2013. vol. 59, no. 1, p. 66-87.
- [7] KOIDE, H., SOMEYA, Y., YOSHIDA, T., & MARUYAMA, T. Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC. En: *Solid State Ionics*. Febrero, 2000. vol. 132, p. 253-260.
- [8] DHANDA, A., PITSCH, H., & O'HAYRE, R. Diffusion Impedance Element Model for Triple Phase Boundary. En: *Journal of The Electrochemical Society*. Junio, 2011. vol 158, no. 8, p. B877-B884.
- [9] HOLTAPPELS, P., VERBRAEKEN, M., BLANK, D., & BOUKAMP, B. Proceedings of the 26th Riso International Symposium on Materials Science: Solid State Electrochemistry. (26: 4-8, septiembre, 2005: Roskilde, Dinamarca). The influence of mixed ionic electronic conductivity in the hydrogen electrode reaction in solid state electrochemical cells. Roskilde: Risø National Laboratory, 2005. 387 p.
- [10] RAZA, M. A., RAHMAN, I. Z., & BELOSHAPKIN, S. Synthesis of nanoparticles of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-d}$ (LSCM) perovskite by solution combustion

method for solid oxide fuel cell application. Journal of Alloys and Compounds. 2009. vol. 485, p. 593-597.

[11] RIEU, M., SAYERS, R., LAGUNA BERCERO, M. A., SKINNER, S. J., LENORMAND, P., & ANSART F. Investigation of Graded $\text{La}_2\text{NiO}_{4+d}$ Cathodes to improve SOFC Electrochemical Performance. Journal of The Electrochemical Society. 2010. vol. 157, no. 4, p. B477-B480.

[12] UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA. (2010). Manganeso. Generalidades [en línea]. <http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/II_-_Manganeso_Generalidades.pdf?sequence=6> [citado en 15 de noviembre de 2014]

[13] ILIEV, M. N., *et al.* Raman spectroscopy of orthorhombic perovskitelike YMnO_3 and LaMnO_3 . En: Physical Review. Febrero, 1998. vol. 57, p. 2872-2877.

[14] MORENO BOTELLO, Z. L. Síntesis y estudio del compuesto YMnO_3 puro y dopado como materiales de ánodo en celdas de combustible SOFC. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2012. 63 p.

[15] KOOP SANTA, C. I., & VELA ROJAS, F. Síntesis y estudio de materiales $(\text{Y,Zr})(\text{Mn,M})\text{O}_{3-d}$ con $\text{M}=\text{Ti, Al}$ como material de electrodo para celdas SOFC. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014. 90 p.

[16] AMRANI, M. E., PHUOC, V. T., AMMAR, M., ZAGHRIQUI, M., & GERVAIS, F. Structural modifications of disordered $\text{YMn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ solid solutions evidenced by infrared and Raman spectroscopies. En: Solid State Sciences. Septiembre, 2012. vol. 14, no. 9, p. 1315-1320.

[17] OCAÑA, M., ESPINÓS, J., & CARDA, J. Synthesis, through pyrolysis of aerosols, of $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ blue pigments and their efficiency for colouring glazes. En: Dyes and Pigments. Diciembre, 2011. vol. 91, no. 3, p. 501-507.

[18] SMITH, A. E., MIZOGUCHI, H., DELANEY, K., SPALDIN, N. A., SLEIGHT, A. W., & SUBRAMANIAN, M. A. (2009). Mn^{3+} in Trigonal Bipyramidal Coordination: A New Blue Chromophore. Journal of the American Chemical Society. 2009. vol. 131, no. 47, p. 17084-17086.

- [19] SHANNON, R. D. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Crystallographica Section A. Septiembre, 1976. vol. 32, p. 751-767.
- [20] FILAL, M., MOKCHAH, M., CHATEAU, C., & CARPENTIER, J. Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the composite effect. En: Solid State Ionics. 1995. vol. 80, p. 27-35.
- [21] KUO, C. K., LEE, Y. H., FUNG, K. Z., & WANG, M. C. Effect of Y₂O₃ addition on phase transition and growth of YSZ nanocrystallites prepared by a sol-gel process. En: Journal of Non-Crystalline solids. 2005. Vol 351, p. 304-311.
- [22] LAMAS, D. G., & WALSÖE DE RECA, N. E. X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders. En: Journal of Materials Science. 2000. vol. 35, no. 22, p. 5563-5567.
- [23] ISHIZAWA, N., MATSUSHIMA, Y., HAYASHI, M., UEKI, & M. 1999. Synchrotron radiation study of yttria-stabilized zirconia, Zr_{0.758}Y_{0.242}O_{1.879}. En: Acta Crystallographica Section B: Structural Science. Octubre, 1999. Vol. B55, p. 726-735.
- [24] NAITO, H., YUGAMI, H., & ARASHI, H. Electrical properties of ZrO₂-In₂O₃-Y₂O₃ and its application to a membrane for gas separation. En: Solid State Ionics. Septiembre, 1996. vol. 90, no. 1-4. p. 173-176.
- [25] KONDOH, J., TOMII, Y., & KAWACHI, K. Changes in Aging Behavior and Defect Structure of Y₂O₃ Fully Stabilized ZrO₂ by In₂O₃ Doping. Journal of the American Ceramic Society. Diciembre, 2003. vol. 86, no. 12, p. 2093-2102.
- [26] SHANWEN, T., & IRVINE, J. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells. En: Nature Materials. Marzo, 2003. vol. 2, p. 320-323.
- [27] PETRICK CASAGRANDE, S., & CASTILLO BLANCO, R. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. 2004.
- [28] CULLITY, B. D. Elements of X-RAY DIFFRACTION. University of Nôtre Dame. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956. 531 p. (Addison Wesley Metallurgy Series; no. 1).

[29] PINILLA., J. Implementación de los metodos RIR y Rietveld para análisis cuantitativo de fases cristalizadas con y sin presencia de material amorfo por difracción de Rayos-X de muestras policristalinas. Trabajo de grado Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química, 2005. 151 p.

BIBLIOGRAFÍA

ACHARA, N. Fuel Cells and Characterisation. En: Nature and Science. November, 2011. vol. 9, no. 11, p. 116-124.

ALVARADO FLORES, J., & ÁVALOS RODRÍGUEZ, L. Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). En: Revista Mexicana de Física. Enero-febrero, 2013. vol. 59, no. 1, p. 66-87.

AMRANI, M. E., PHUOC, V. T., AMMAR, M., ZAGHRIQUI, M., & GERVAIS, F. Structural modifications of disordered $YMn_{1-x}In_xO_3$ solid solutions evidenced by infrared and Raman spectroscopies. En: Solid State Sciences. Septiembre, 2012. vol. 14, no. 9, p. 1315-1320.

ATKINSON, A., BARNETT, S., GORTE, R., IRVINE, J. T., & MCEVOY, A. J. Advanced Anodes for High Temperature Fuel Cells. En: Nature Materials. Enero 2004. vol. 3, p. 17-27.

CULLITY, B. D. Elements of X-RAY DIFFRACTION. University of Nôtre Dame. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956. 531 p. (Addison Wesley Metallurgy Series; no. 1).

DHANDA, A., PITSCHE, H., & O'HAYRE, R. Diffusion Impedance Element Model for Triple Phase Boundary. En: Journal of The Electrochemical Society. Junio, 2011. vol 158, no. 8, p. B877-B884.

EC&G TECHNICAL SERVICES, INC. Fuel Cell Handbook. 7 ed. Morgantown, West Virginia, USA: National Technical Information Service, 2004. 427 p.

FILAL, M., MOKCHAH, M., CHATEAU, C., & CARPENTIER, J. Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the composite effect. En: Solid State Ionics. 1995. vol. 80, p. 27-35.

HOLTAPPELS, P., VERBRAEKEN, M., BLANK, D., & BOUKAMP, B. Proceedings of the 26th Riso International Symposium on Materials Science: Solid State Electrochemistry. (26: 4-8, septiembre, 2005: Roskilde, Dinamarca). The influence of mixed ionic electronic conductivity in the hydrogen electrode reaction in solid state electrochemical cells. Roskilde: Risø National Laboratory, 2005. 387 p. Iliev, M. N., *et al.* Raman spectroscopy of orthorhombic perovskitelike $YMnO_3$ and $LaMnO_3$. En: Physical Review. Febrero, 1998. vol. 57, p. 2872-2877.

ILIEV, M. N., *et al.* Raman spectroscopy of orthorhombic perovskitelike YMnO_3 and LaMnO_3 . En: Physical Review. Febrero, 1998. vol. 57, p. 2872-2877.

ISHIZAWA, N., MATSUSHIMA, Y., HAYASHI, M., UEKI, & M. 1999. Synchrotron radiation study of yttria-stabilized zirconia, $\text{Zr}_{0.758}\text{Y}_{0.242}\text{O}_{1.879}$. En: Acta Crystallographica Section B: Structural Science. Octubre, 1999. Vol. B55, p. 726-735.

KOIDE, H., SOMEYA, Y., YOSHIDA, T., & MARUYAMA, T. Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC. En: Solid State Ionics. Febrero, 2000. vol. 132, p. 253-260.

KONDOH, J., TOMII, Y., & KAWACHI, K. Changes in Aging Behavior and Defect Structure of Y_2O_3 Fully Stabilized ZrO_2 by In_2O_3 Doping. Journal of the American Ceramic Society. Diciembre, 2003. vol. 86, no. 12, p. 2093-2102.

KOOP SANTA, C. I., & VELA ROJAS, F. Síntesis y estudio de materiales $(\text{Y,Zr})(\text{Mn,M})\text{O}_{3-d}$ con $\text{M}=\text{Ti, Al}$ como material de electrodo para celdas SOFC. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014. 90 p.

KUO, C. K., LEE, Y. H., FUNG, K. Z., & WANG, M. C. Effect of Y_2O_3 addition on phase transition and growth of YSZ nanocrystallites prepared by a sol-gel process. En: Journal of Non-Crystalline solids. 2005. Vol 351, p. 304-311.

LAMAS, D. G., & WALSÖE DE RECA, N. E. X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders. En: Journal of Materials Science. 2000. vol. 35, no. 22, p. 5563-5567.

MAYÉN MONDRAGÓN, R. Celdas de combustible de Óxido Sólido... ¿Una de las soluciones al problema energético?. En: *Id@s CONCYTEC*. Junio, 2011. vol. 6, no. 72, p. 647-661.

MORENO BOTELLO, Z. L. Síntesis y estudio del compuesto YMnO_3 puro y dopado como materiales de ánodo en celdas de combustible SOFC. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2012. 63 p.

NAITO, H., YUGAMI, H., & ARASHI, H. Electrical properties of $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ and its application to a membrane for gas separation. En: Solid State Ionics. Septiembre, 1996. vol. 90, no. 1-4. p. 173-176.

OCAÑA, M., ESPINÓS, J., & CARDA, J. Synthesis, through pyrolysis of aerosols, of $YIn_{1-x}Mn_xO_3$ blue pigments and their efficiency for colouring glazes. En: Dyes and Pigments. Diciembre, 2011. vol. 91, no. 3, p. 501-507.

PETRICK CASAGRANDE, S., & CASTILLO BLANCO, R. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. 2004.

PINILLA, J. Implementación de los métodos RIR y Rietveld para análisis cuantitativo de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo por difracción de Rayos-X de muestras policristalinas. Trabajo de grado Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química, 2005. 151 p.

RAZA, M. A., RAHMAN, I. Z., & BELOSHAPKIN, S. Synthesis of nanoparticles of $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-d}$ (LSCM) perovskite by solution combustion method for solid oxide fuel cell application. Journal of Alloys and Compounds. 2009. vol. 485, p. 593-597.

RIEU, M., SAYERS, R., LAGUNA BERCERO, M. A., SKINNER, S. J., LENORMAND, P., & ANSART F. Investigation of Graded La_2NiO_{4+d} Cathodes to improve SOFC Electrochemical Performance. Journal of The Electrochemical Society. 2010. vol. 157, no. 4, p. B477-B480.

SHANNON, R. D. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Crystallographica Section A. Septiembre, 1976. vol. 32, p. 751-767.

SHANWEN, T., & IRVINE, J. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells. En: Nature Materials. Marzo, 2003. vol. 2, p. 320-323.

SMITH, A. E., MIZOGUCHI, H., DELANEY, K., SPALDIN, N. A., SLEIGHT, A. W., & SUBRAMANIAN, M. A. (2009). Mn^{3+} in Trigonal Bipyramidal Coordination: A New Blue Chromophore. Journal of the American Chemical Society. 2009. vol. 131, no. 47, p. 17084-17086.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. (2011). Types of Fuel Cells. <<http://energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells>> [citado en 20 de Noviembre de 2014]

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA. (2010). Manganeso. Generalidades [en línea]. <http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/II_-

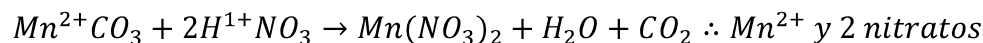
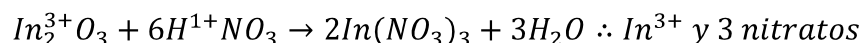
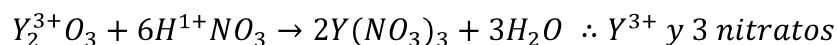
[_Manganeso._Generalidades.pdf?sequence=6](#) [citado en 15 de noviembre de 2014]

ANEXOS

ANEXO A. Método de síntesis sol-gel

Inicialmente, es necesario preparar los precursores a través de su calcinación a 1000°C durante 1 hora. Para el caso de los materiales estudiados se aplicó sobre Y_2O_3 e In_2O_3 . Así se pesaron las cantidades estequiométricas de los anteriores compuestos, mientras que sobre $MnCO_3$ se efectuó un ATG.

En una campana de extracción, se vertió un poco de agua destilada en un vaso de precipitado de 250 mL y se disolvió la cantidad adecuada de ácido cítrico (se pesó en una balanza), luego se añadió ácido nítrico con la asistencia de una pipeta. Se recomienda agregar una cantidad de HNO_3 como si la formación de nitratos fuese deseada, más la adición de un exceso para asegurar la dilución.



El ácido cítrico permite la complejación y debería reaccionar con la misma cantidad de cationes, sin embargo para canalizar la exotermicidad se hace necesario utilizar un exceso de este. Se utilizaron 3 citratos por cationes.

La solución ácida se vertió en un balón de 250 mL y a continuación se añadieron los precursores (Y_2O_3 e In_2O_3) uno por uno, después de disolverse completamente en un montaje cerrado con reflujo para no permitir el escape de los ácidos y las mezclas se sometieron a aproximadamente 200°C durante el proceso.

Con la homogeneización de la mezcla, se vertió nuevamente en el vaso de precipitado y con cuidado se agregó la cantidad pesada de $MnCO_3$, enseguida se permitió disolver con la ayuda de temperatura (aproximadamente 100°C) sobre una plancha de calentamiento y se tapó su superficie superior para no permitir el

escape de los ácidos. Cuando la solución estuvo completamente disuelta la mezcla era transparente y de color amarillo.

Posteriormente, se permitió la evaporación de residuos a las mismas condiciones del paso anterior y con la reducción del volumen de la mezcla se añadió etilenglicol para permitir su polimerización, así con el tiempo la solución se tornó viscosa y color marrón. Se necesitarán 3 moles de etilenglicol para que reaccionen con 2 moles de ácido cítrico, ya que el primero tiene 2 funciones y el último posee 3 por molecula.

El gel obtenido se calcinó a 300°C para eliminar el agua y empezar la descomposición de los compuestos orgánicos formados, luego se maceró y el polvo resultante se quemó nuevamente a 500°C.

ANEXO B. Generalidades del programa FULLPROF

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

El método de Rietveld

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

El ajuste de los perfiles de difracción es llevado a cabo punto a punto en el difractograma, permitiendo realizar un proceso de ajuste iterativo hasta alcanzar una convergencia entre lo teórico y lo experimental, 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 [27] [28].

- Las características del instrumento (curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a los desajustes del goniómetro, geometría experimental y características del detector).

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

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

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

Donde;

$$w_i = 1/y_i$$

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

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

Dónde:

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

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

S representa el factor de escala de la fase f ,

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

$\phi(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)})$ 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-esperado), y factor de bondad χ^2 cuyas expresiones se muestran a continuación:

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

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

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

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

Donde 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 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 da un indicio de la calidad del 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_{exp} . 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 están intentando ajustar.

Además de los parámetros de ajuste mencionados anteriormente existen otros, como son el R_B (Factor R - Bragg) y el R_F (Factor R -structure) 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, dan un indicio de sí 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_{ci} vs. 2θ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar, la curva de diferencia de intensidades $(y_i - y_{ci})$ vs. 2θ (Interfase grafica WinPLOTTR). 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 la interfase gráfica que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática [29].¹

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

ANEXO C. Refinamientos Rietveld usando los datos de DRX de la estructura de los compuestos $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($x=0; 0,1; 0,3; 0,5$) después de la síntesis.

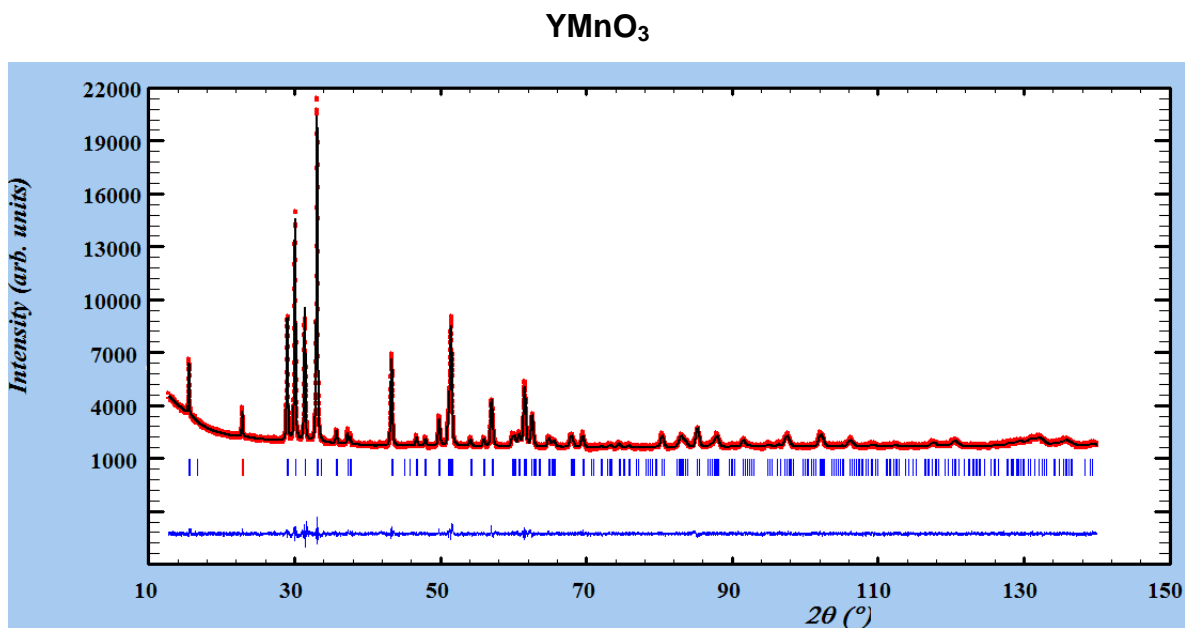


Tabla 6. Parámetros de red refinados del compuesto YMnO₃.

		YMnO₃	
		<i>P6₃cm</i>	
<i>a</i>	Å	6,1463(3)	
<i>c</i>	Å	11,3774(5)	
<i>V</i>	Å³	372,22(3)	
R_p	(%)	2,15	R_{wp}
R_{exp}	(%)	2,20	χ²
			1,63

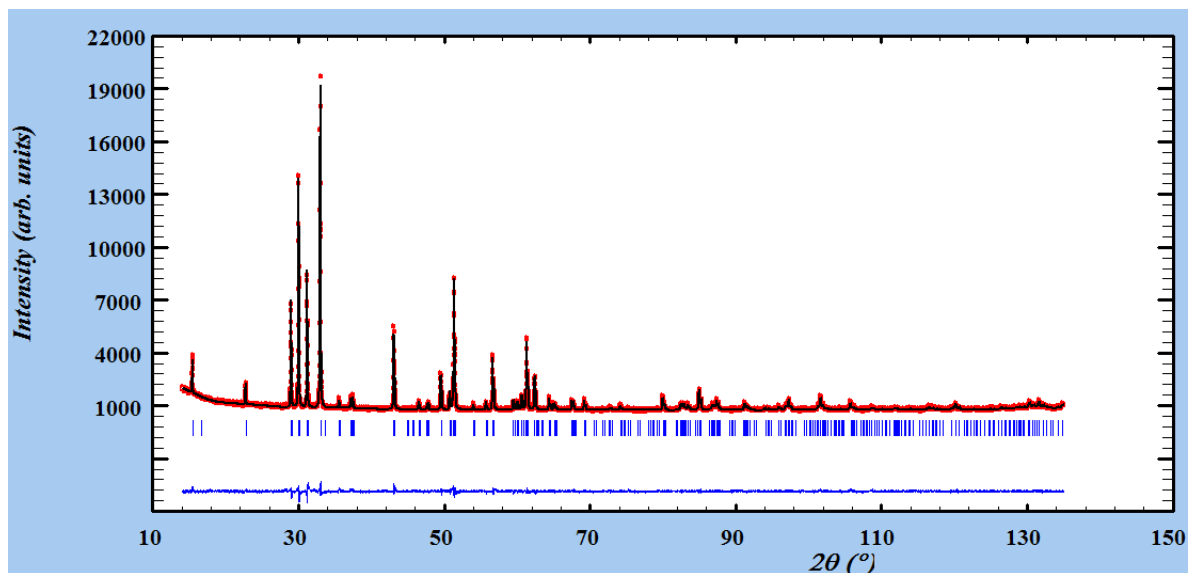


Tabla 7. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,9}In_{0,1}O₃

YMn_{0,9}In_{0,1}O₃			
<i>P6₃cm</i>			
<i>a</i>	Å	6,1562(4)	
<i>c</i>	Å	11,4573(8)	
<i>V</i>	Å³	376,04(4)	
R_p	(%)	3,61	R_{wp}
R_{exp}	(%)	3,32	χ²
			2,11

YMn_{0,7}In_{0,3}O₃

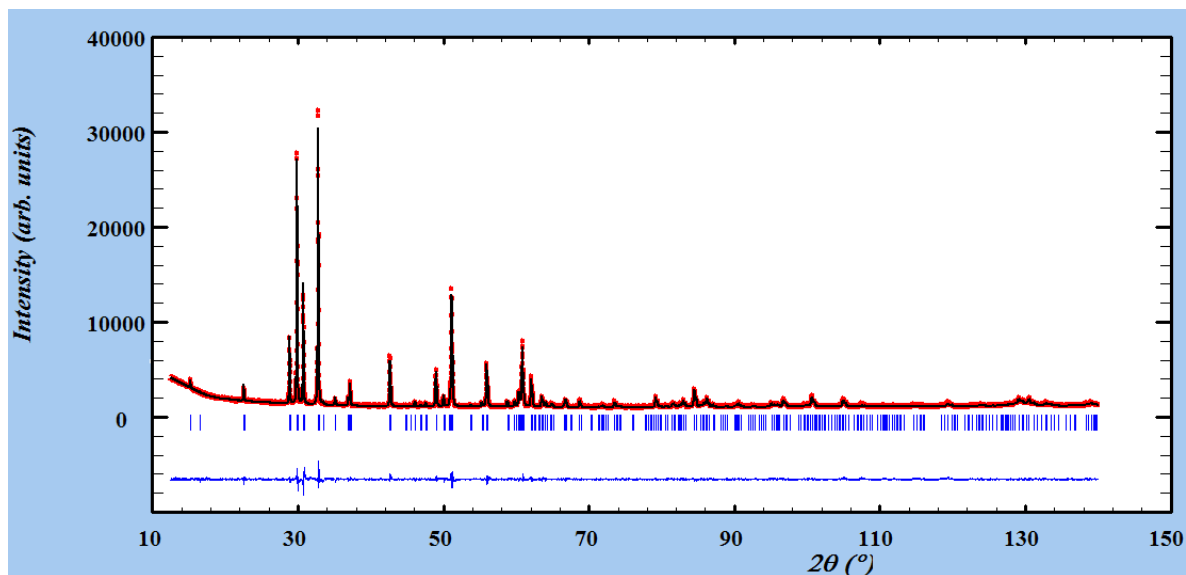


Tabla 8. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,7}In_{0,3}O₃.

YMn _{0,7} In _{0,3} O ₃			
<i>P6₃cm</i>			
<i>a</i> / Å	6,1827(2)		
<i>c</i> / Å	11,6270(4)		
<i>V</i> / Å ³	384,90(2)		
R_p (%)	3,02	R_{wp} (%)	4,12
R_{exp} (%)	2,58	χ^2	2,54

YMn_{0,5}In_{0,5}O₃

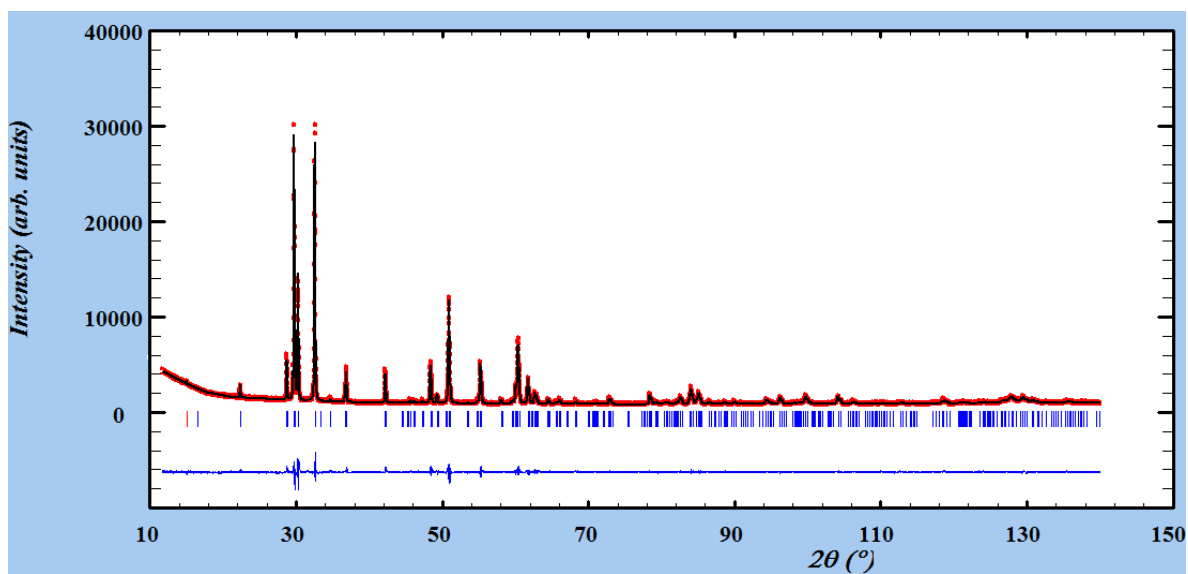


Tabla 9. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,5}In_{0,5}O₃.

YMn _{0,5} In _{0,5} O ₃			
<i>P6₃cm</i>			
<i>a</i> / Å	6,2081(2)		
<i>c</i> / Å	11,8053(4)		
<i>V</i> / Å ³	394,03(2)		
R_p (%)	3,32	R_{wp} (%)	4,48
R_{exp} (%)	2,74	χ^2	2,68

ANEXO D. Refinamientos Rietveld usando los datos de DRX de la estructura de los compuestos $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($x=0,1; 0,3; 0,5$) antes y después de la prueba de reactividad con YSZ.

YMn_{0,9}In_{0,1}O₃ Antes

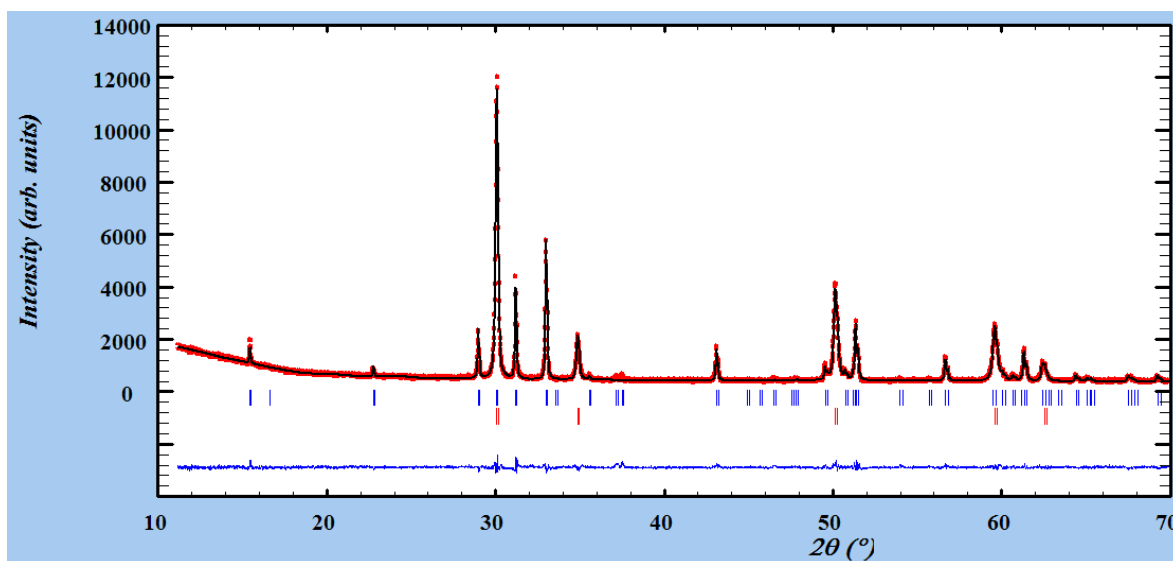


Tabla 10. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,9}In_{0,1}O_3$ antes.

	YMn _{0,7} In _{0,3} O ₃	YSZ
	<i>P6₃cm</i>	<i>Fm-3m</i>
<i>a</i> / Å	6,1566(6)	5,1407(6)
<i>c</i> / Å	11,458(1)	-----
<i>V</i> / Å ³	376,12(2)	135,85(4)
R_p (%)	3,87	R_{wp} (%) 5,15
R_{exp} (%)	3,78	χ² 1,86

YMn_{0,9}In_{0,1}O₃ Después 8h

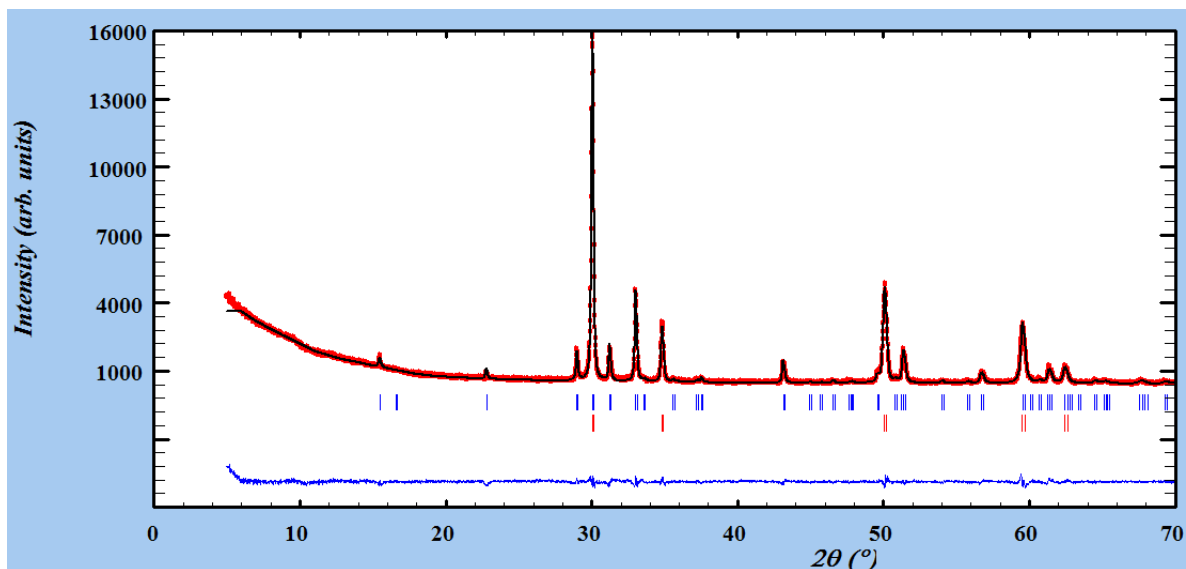


Tabla 11. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,9}In_{0,1}O₃ después 8h.

	YMn _{0,9} In _{0,1} O ₃		YSZ	
	<i>P6₃cm</i>		<i>Fm-3m</i>	
<i>a</i> / Å	6,1561(6)		5,1477(5)	
<i>c</i> / Å	11,447(1)		-----	
<i>V</i> / Å ³	375,706(2)		136,405(9)	
R_p (%)	3,89	R_{wp} (%)	5,29	
R_{exp} (%)	3,15	χ^2	2,83	

YMn_{0,7}In_{0,3}O₃ Antes

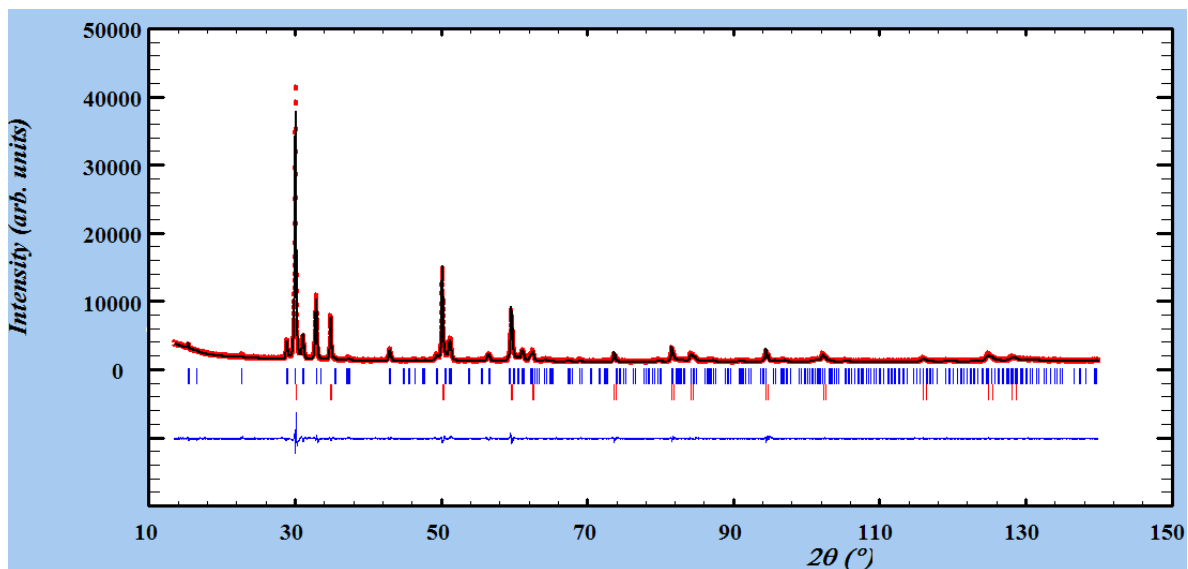


Tabla 12. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,7}In_{0,3}O₃ antes.

	YMn _{0,7} In _{0,3} O ₃		YSZ
	<i>P6₃cm</i>		<i>Fm-3m</i>
<i>a</i> / Å	6,1761(3)		5,1402(1)
<i>c</i> / Å	11,4954(9)		-----
<i>V</i> / Å ³	379,74(4)		135,815(6)
R_p (%)	3,05	R_{wp} (%)	4,12
R_{exp} (%)	2,48	χ^2	2,75

YMn_{0,7}In_{0,3}O₃ Después 8h

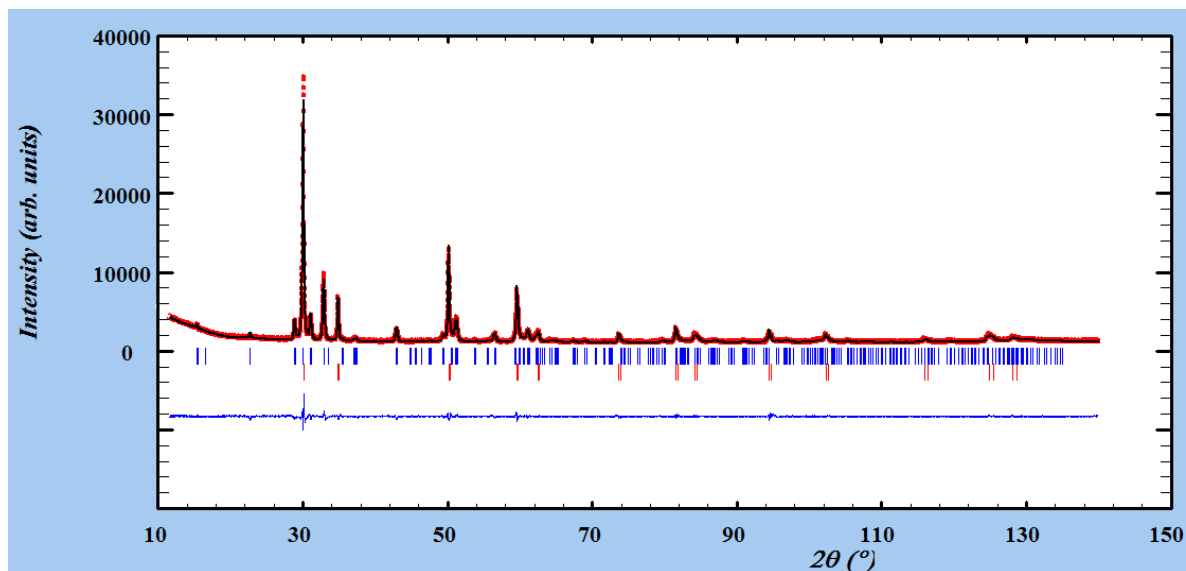


Tabla 13. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,7}In_{0,3}O₃ después 8h.

	YMn _{0,7} In _{0,3} O ₃		YSZ
	<i>P6₃cm</i>		<i>Fm-3m</i>
<i>a</i> / Å	6,1761(3)		5,1403(1)
<i>c</i> / Å	11,4953(9)		-----
<i>V</i> / Å ³	379,739(6)		135,83(4)
R_p (%)	3,05	R_{wp} (%)	4,06
R_{exp} (%)	2,51	χ^2	2,62

YMn_{0,5}In_{0,5}O₃ Antes

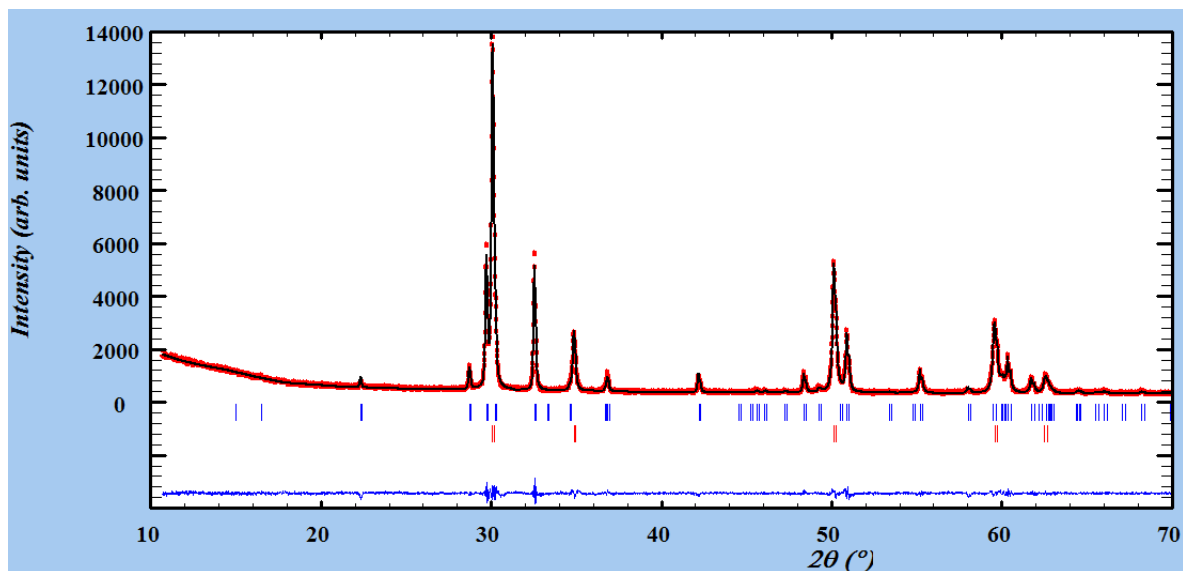


Tabla 14. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,5}In_{0,5}O₃ antes.

	YMn _{0,5} In _{0,5} O ₃		YSZ	
	<i>P6₃cm</i>		<i>Fm-3m</i>	
<i>a</i> / Å	6,2094(5)		5,1417(4)	
<i>c</i> / Å	11,811(1)		-----	
<i>V</i> / Å ³	394,41(2)		135,93(2)	
<i>R_p</i> (%)	3,75	<i>R_{wp}</i> (%)	5,04	
<i>R_{exp}</i> (%)	3,78	χ^2	1,78	

YMn_{0,5}In_{0,5}O₃ Después 8h

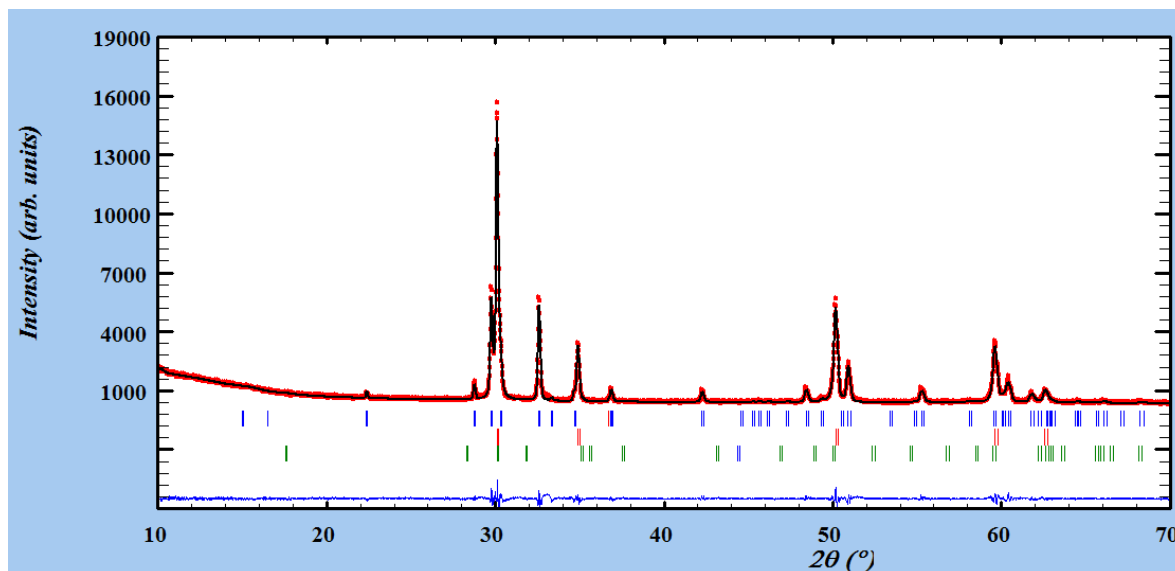


Tabla 15. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,5}In_{0,5}O₃ después 8h.

	YMn _{0,5} In _{0,5} O ₃		YSZ	
	<i>P6₃cm</i>		<i>Fm-3m</i>	
<i>a</i> / Å	6,2077(4)		5,138(4)	
<i>c</i> / Å	11,794(1)		-----	
<i>V</i> / Å ³	393,62(2)		135,66 (2)	
<i>R_p</i> (%)	4,22	<i>R_{wp}</i> (%)	5,71	
<i>R_{exp}</i> (%)	3,57	χ^2	2,56	

ANEXO E. Refinamientos Rietveld usando los datos de DRX de la estructura de los compuestos $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($x=0,1; 0,3; 0,5$) después de la prueba de reducibilidad.

$YMn_{0,9}In_{0,1}O_3$ a $600^\circ C$

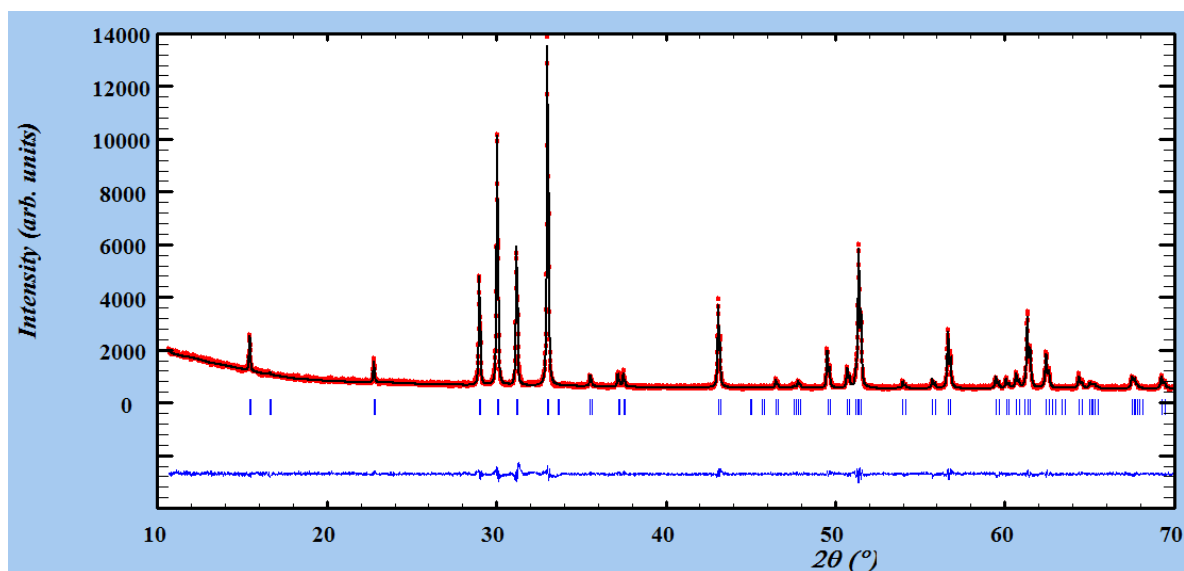


Tabla 16. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,9}In_{0,1}O_3$ a $600^\circ C$.

$YMn_{0,9}In_{0,1}O_3$			
<i>P6₃cm</i>			
<i>a</i> / Å	6,1543(4)		
<i>c</i> / Å	11,4641(7)		
<i>V</i> / Å ³	376,03(1)		
<i>R_p</i> (%)	3,48	<i>R_{wp}</i> (%)	4,59
<i>R_{exp}</i> (%)	3,38	χ^2	1,84

YMn_{0,9}In_{0,1}O₃ a 800°C

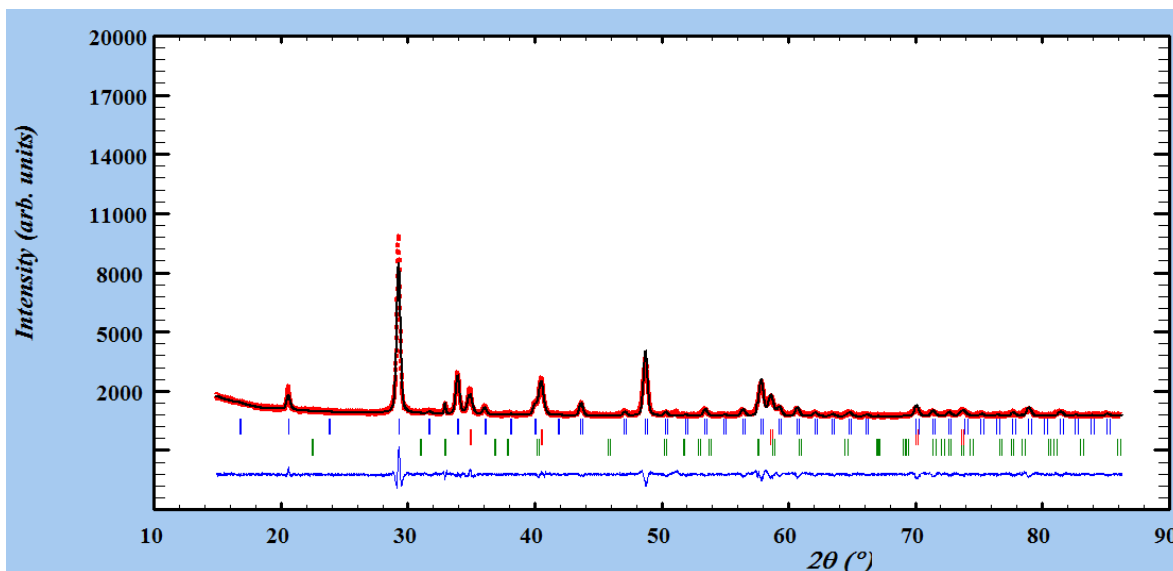


Tabla 17. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,9}In_{0,1}O₃ a 800°C.

	Y ₂ O ₃	MnO	In ₂ O ₃
	<i>Ia-3</i>	<i>Fm-3 m</i>	<i>R-3 c</i>
a/ Å	10,567(1)	4,4529(7)	5,438(1)
c/ Å	-----	-----	14.627(6)
V/ Å³	1180,01(7)	88,299(8)	374,66(6)
R_p (%)	4,43	R_{wp} (%)	5,84
R_{exp} (%)	3,18	χ²	3,37

YMn_{0,7}In_{0,3}O₃ a 600°C

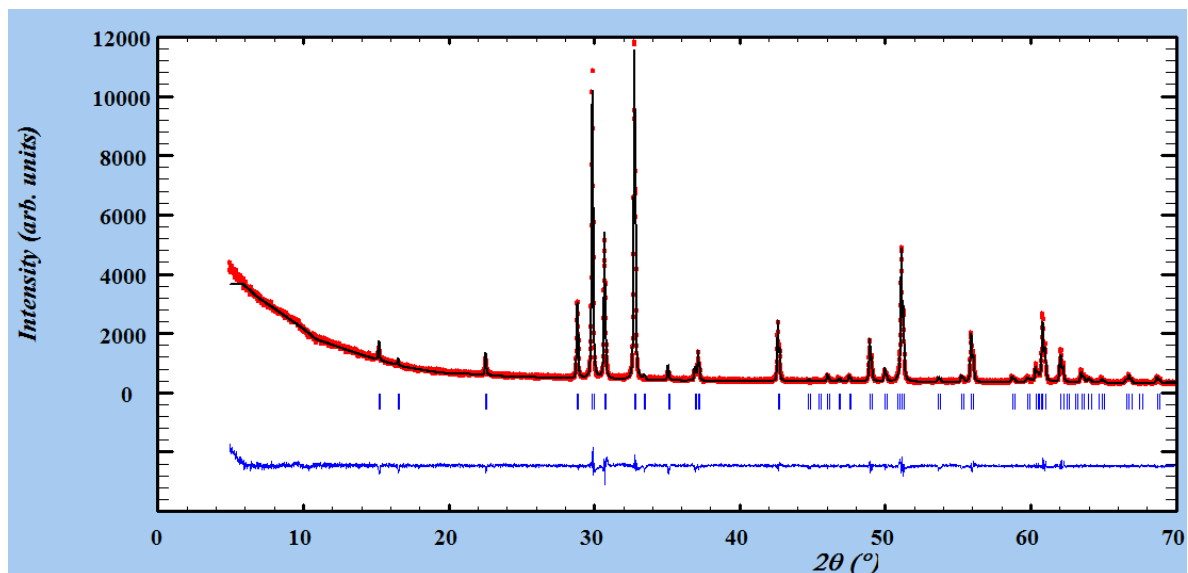


Tabla 18. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,7}In_{0,3}O₃ a 600°C.

YMn _{0,7} In _{0,3} O ₃			
<i>P6₃cm</i>			
<i>a</i> / Å	6,1842(4)		
<i>c</i> / Å	11,635(9)		
<i>V</i> / Å ³	385,36(1)		
<i>R_p</i> (%)	4,14	<i>R_{wp}</i> (%)	5,74
<i>R_{exp}</i> (%)	3,39	χ^2	2,87

YMn_{0,7}In_{0,3}O₃ a 800°C

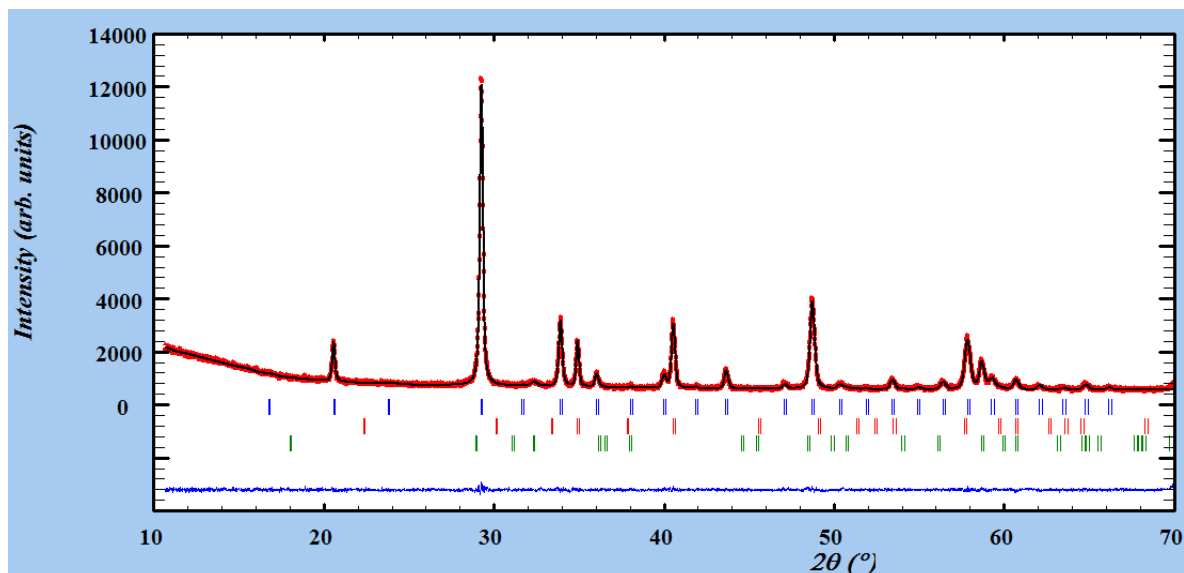


Tabla 19. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,7}In_{0,3}O₃ a 800°C.

	Y ₂ O ₃	MnO	In ₂ O ₃
	<i>Ia-3</i>	<i>I41/amd</i>	<i>R-3 c</i>
a/ Å	10,568(1)	4,4529(7)	5,3644(8)
c/ Å	-----	-----	15.410(3)
V/ Å³	1180,3(1)	313,18(5)	384,05(6)
R_p (%)	2,77	R_{wp} (%)	3,68
R_{exp} (%)	3,26	χ²	1,28

YMn_{0,5}In_{0,5}O₃ a 600°C

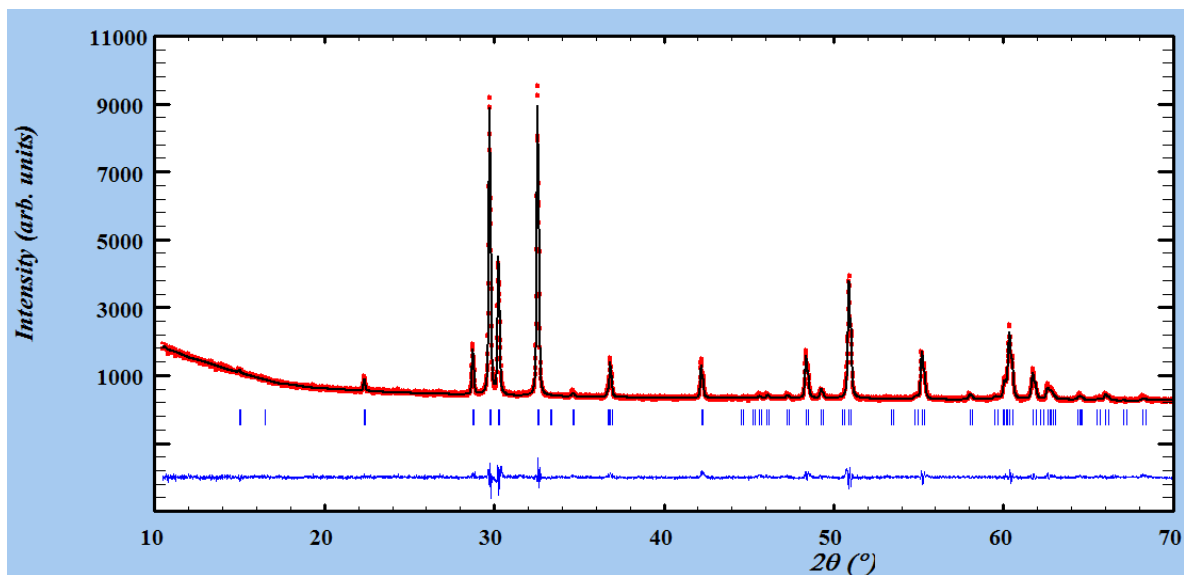


Tabla 20. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,5}In_{0,5}O₃ a 600°C.

YMn _{0,5} In _{0,5} O ₃			
<i>P6₃cm</i>			
<i>a</i> / Å	6,2092(7)		
<i>c</i> / Å	11,808(1)		
<i>V</i> / Å ³	394,27(4)		
R_p (%)	4,29	R_{wp} (%)	5,76
R_{exp} (%)	4,10	χ^2	1,98

YMn_{0,5}In_{0,5}O₃ a 750°C

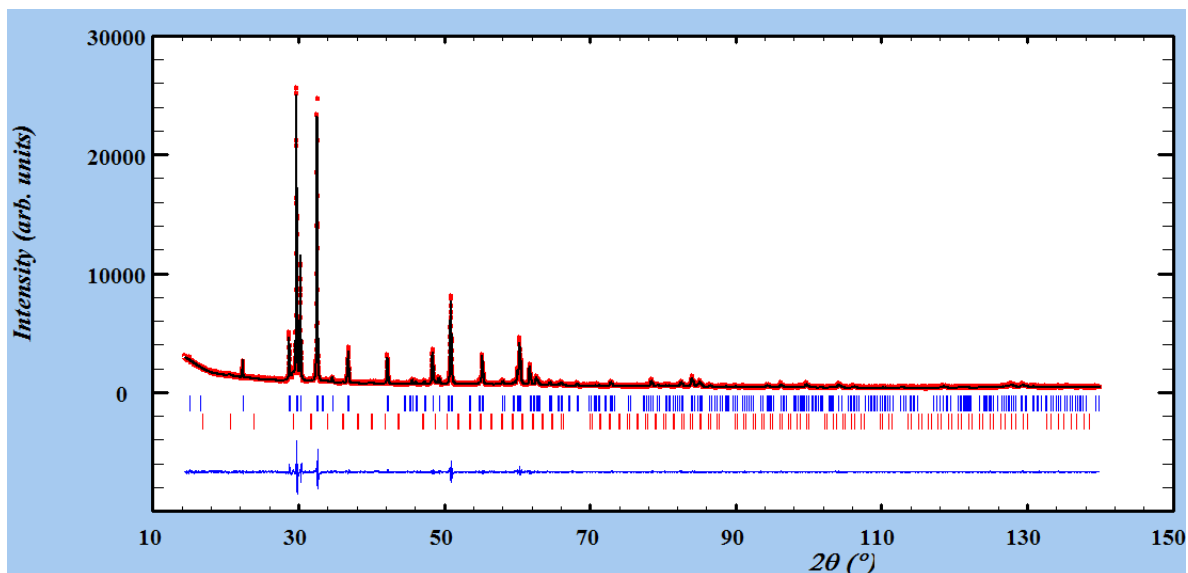


Tabla 21. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,5}In_{0,5}O₃ a 750°C.

	YMn _{0,5} In _{0,5} O ₃		Y ₂ O ₃	
	<i>P6₃cm</i>		<i>Ia-3</i>	
<i>a</i> / Å	6,2111(1)		10,572(3)	
<i>c</i> / Å	11,8071(3)		-----	
<i>V</i> / Å ³	394,47(1)		1181,8(5)	
R_p (%)	3,9	R_{wp} (%)	5,16	
R_{exp} (%)	3,55	χ^2	2,12	

YMn_{0,5}In_{0,5}O₃ a 800°C

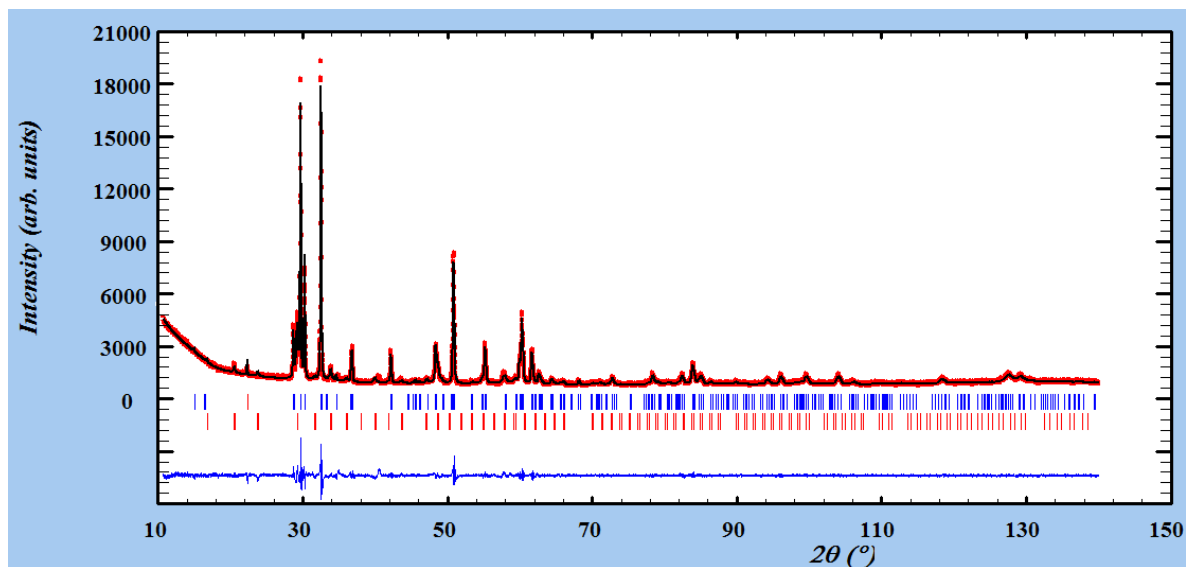


Tabla 22. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,5}In_{0,5}O₃ a 800°C.

	YMn _{0,5} In _{0,5} O ₃		Y ₂ O ₃	
	<i>P6₃cm</i>		<i>1a-3</i>	
<i>a</i> / Å	6,2173(2)		10,576(1)	
<i>c</i> / Å	11,8038(8)		-----	
<i>V</i> / Å ³	395,14(4)		1183,2(2)	
R_p (%)	3,47	R_{wp} (%)	4,93	
R_{exp} (%)	2,85	χ^2	2,99	