

**SÍNTESIS SOL-GEL Y CARACTERIZACIÓN DE LA FAMILIA DE
COMPUESTOS $YM_{n_{1-y}}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) COMO MATERIAL
DE ÁNODO PARA CELDAS SOFC**

NIDIA MILENA DOMÍNGUEZ JEREZ

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

2015

**SÍNTESIS SOL-GEL Y CARACTERIZACIÓN DE LA FAMILIA DE
COMPUESTOS $YM_{n_{1-y}}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) COMO MATERIAL
DE ÁNODO PARA CELDAS SOFC**

NIDIA MILENA DOMÍNGUEZ JEREZ

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director:

GILLES HENRI GAUTHIER

Ingeniero Químico, PhD

Codirector:

ZULMA LILIANA MORENO BOTELLO

Ingeniera Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS**

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2015

Con el placer del deber cumplido, dedico este libro:

A Dios por la vida, porque en cada paso que doy siento su fuerza que me da soporte y me llena de energía para seguir adelante con mis sueños.

A mi madre Doris Jerez, quien con su amor ha sido mi ejemplo a seguir de valentía y lucha, por ser la maestra de mi vida porque con su firmeza y perseverancia me ha formado en valores éticos y cristianos.

A mi padre Evelio Domínguez, quien simboliza en mi vida la entrega total, porque con infinito amor me cuidó toda mi infancia y aún hoy lo sigue haciendo, el ser que me da seguridad, porque cada vez que me siento sin ilusiones, es la persona que me recuerda que vine al mundo a alcanzar grandes metas.

A la persona que Dios cruzó en mi camino, para juntar nuestros sueños y luchar por ellos, Alexander Ruiz, quien en mis días más difíciles, está conmigo dándome su amor y comprensión, además, ha sido quien me ha enseñado que ganes o pierdas lo importante es dejarlo todo en el campo de batalla.

A mis hermanos Juan C. y Giovanni Domínguez, quienes me han acompañado durante toda mi vida, son el motor que me impulsa a seguir adelante.

A la hermanita que escogí, Gisela Porras, con quien he tenido el placer de compartir 15 años de amistad verdadera.

A mis sobrinos Gabriela, Maikhy, Thomas, Sebastián y Valentina, a quienes amo infinitamente, y a los que deseo que la vida les permita cumplir cada uno de sus hermosos sueños.

A mi familia en general, quienes con sus voces de aliento han estado siempre para mí.

A la familia que Dios me ha regalado a lo largo de mi vida, NDL²+V (Leidy Solano, Deisy Villamizar, Laura Velásquez, Viviana Pinzón), quienes me permitieron hacer parte de la fórmula perfecta. Con cada una de ellas he vivido momentos inolvidables que han hecho de mi paso por la universidad una experiencia inigualable.

A mis amigos, Paola Parra, Pablo Cadena, Alvaro Mancilla, Cesar Bravo, Jairo García, Ricardo Grandas y Carlos Ortiz, quienes me brindaron su apoyo en mi etapa universitaria, y con los cuales comparto gratos recuerdos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todos los docentes que a lo largo de mi vida académica, me han formado, en especial al doctor Gilles Gauthier por permitirme entrar al mundo de la ciencia de los materiales, con su humildad y carisma me guió a través del presente proyecto, además, me brindó la oportunidad de conocer una nueva cultura que ha sido una de las experiencias más importantes en mi formación humana, de donde entendí que “No siempre se consigue lo que se quiere, pero si se intenta, se consigue lo que se necesita”(Mick Jagger).

A la Ingeniera Química Zulma Moreno, quien me abrió las puertas del laboratorio 301, me enseñó todo lo que hoy plasmo en este trabajo y me brindó fortaleza en los momentos más difíciles.

A mis queridos compañeros del laboratorio 301, con los cuales compartir el lugar de trabajo fue un honor, en especial a Elkin Bareño y a Camilo Rodríguez, quienes me acompañaron y apoyaron durante toda la realización de este proyecto.

Un agradecimiento especial al laboratorio de Rayos-X por los análisis de difracción.

A la Universidad Industrial de Santander- UIS en especial a la Escuela de Ingeniería Química, la cual me formó como Ingeniera Química.

Finalmente, a mi familia por su infinito amor y paciencia en este proceso.

<<Si supiese qué es lo que estoy haciendo, no le llamaría investigación, ¿verdad?>> Albert Einstein

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	16
1. METODOLOGÍA.....	24
1.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	24
1.2 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES $YM_{n_{1-y}}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$).....	24
1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES $YM_{n_{1-y}}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$).....	26
1.4 ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ.....	26
1.5 ESTUDIO DE ESTABILIDAD EN ATMÓSFERA REDUCTORA ($H_2/N_2/H_2O$)....	27
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	28
2.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES $YM_{n_{1-y}}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$).....	28
2.2 ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ.....	33
2.3 ESTUDIO DE ESTABILIDAD EN ATMÓSFERA REDUCTORA ($H_2/N_2/H_2O$)....	37

3. CONCLUSIONES.....	42
4. RECOMENDACIONES.....	43
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44
BIBLIOGRAFÍA.....	52
ANEXOS.....	59

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Especificaciones de los reactivos utilizados.....	25
Tabla 2. Parámetros de red obtenidos a través del refinamiento Rietveld para las composiciones $YMnO_3$ e $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$).....	31
Tabla 3. Parámetros de red obtenidos a través del refinamiento Rietveld para la mezcla $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3/YSZ$ antes y después de realizada la prueba de reactividad..	35
Tabla 4. Parámetros de red obtenidos a través del refinamiento LeBail para la mezcla $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,27$ y $x=0,2$)/ YSZ antes y después de realizada la prueba de reactividad.....	36
Tabla 5. Parámetros de red obtenidos a través del refinamiento Rietveld para la composición $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$ después de las pruebas de reducibilidad.....	39
Tabla 6. Parámetros de red obtenidos a través del refinamiento LeBail para la composición $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$ después de realizar las pruebas de reducibilidad.....	40

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Microestructura y reacciones electroquímicas de una celda de combustible tipo SOFC. (2a) Reacción anódica cuando se usa directamente hidrógeno como combustible, (2b) Reacción anódica con un hidrocarburo.....	18
Figura 2. Estructura cristalina del material cerámico $YMnO_3$	22
Figura 3. Esquema general de la síntesis sol-gel y caracterización de la familia de compuestos $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$).....	24
Figura 4. DRX de las composiciones $YMnO_3$ e $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$). 4a. Comportamiento de los difractogramas al aumentar la sustitución de Ti. 4b. Comportamiento de la reflexión del plano 102.....	29
Figura 5. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld/LeBail de la fase $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$	30
Figura 6. Evolución de los parámetros de red para para las composiciones $YMnO_3$ e $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$.) y transición del grupo espacial $P6_3cm$ a $P6_3/mmc$. 6a. Tendencia de los parámetros de red. 6b. Grupo espacial $P6_3cm$ y $P6_3/mmc$	32

Figura 7. Difractogramas de rayos X para las composiciones $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$.) mezclados con YSZ antes y después de realizada la prueba de reactividad.....34

Figura 8. Difractogramas de rayos X de las composiciones $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) al ser expuestas a una atmósfera reductora a 700 y 800°C.....38

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Características de los diferentes tipos de Celdas de Combustible.....	59
Anexo B. Síntesis sol-gel $YMn_{1-y}Ti_xO_3$	60
Anexo C. Generalidades del programa FULLPROF.....	62
Anexo D. Resultados gráficos de los refinamientos LeBail de las fases $YMnO_3$ e $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$	69
Anexo E. Resultados gráficos de los refinamientos LeBail de las composiciones $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) antes y después de la prueba de reactividad con el electrolito YSZ.....	70
Anexo F. Resultados gráficos de los refinamientos LeBail de las composiciones $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) después de la prueba de estabilidad bajo atmósfera reductora a $700^\circ C$ y $800^\circ C$	72

ABREVIATURAS

CC	Celdas de Combustible
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell (Celdas de Combustible de Óxido Sólido)
CET	Coeficiente de Expansión Térmica
MIEC	Mixed Ionic-Electronic Conductors (Conductores Mixtos)
TPB	Triple Phase Boundary (Área de contacto triple)
RE	Rare Earth (Tierra rara)
DRX	Difracción de Rayos X
GE	Grupo Espacial
IT	Intermediate Temperature (Temperatura Intermedia)

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS SOL-GEL Y CARACTERIZACIÓN DE LA FAMILIA DE COMPUESTOS $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) COMO MATERIAL DE ÁNODO PARA CELDAS SOFC*

AUTOR: NIDIA MILENA DOMÍNGUEZ JEREZ**

PALABRAS CLAVES: SOFC, ánodo, $YMnO_3$, sol-gel, manganita, hexagonal.

DESCRIPCIÓN:

Actualmente, la fuente primaria de energía son los combustibles fósiles, los cuales son altamente contaminantes por lo que se hace imperiosa la búsqueda de alternativas energéticas. Es allí donde nace el interés por las celdas de combustible, dispositivos electroquímicos altamente eficientes que convierten la energía generada por una reacción electroquímica directamente en energía eléctrica. Recientemente, los estudios se han centrado en las celdas SOFC y específicamente en los materiales de ánodo para los cuales aún existen limitaciones en los materiales del estado de arte. En un trabajo anterior, se estudió la manganita $YMnO_3$ como material de ánodo de celda SOFC, en el cual se mostró compatible con el electrolito YSZ; sin embargo, la estabilidad de este compuesto se ve comprometida en ambiente reductor a temperaturas mayores a 500°C .

Con el fin de mejorar la estabilidad de la manganita bajo condiciones reductoras y analizar su potencial uso como ánodo en sistemas SOFC mediante la sustitución de Ti^{4+} en el sitio Mn^{3+} del $YMnO_3$, en el presente trabajo se sintetizó por el método sol-gel y caracterizó la familia de compuestos $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$). Las composiciones se obtuvieron monofásicas y se comprobó la transición estructural de un grupo espacial $P6_3cm$ a $P6_3/mmc$ para $x>0,1$. Por medio del estudio de reactividad con el electrolito YSZ, se comprobó que la familia de compuestos podía coexistir con el electrolito YSZ; sin embargo, se evidenció la formación del compuesto $ZrTiO_4$, el cual podría no ser un obstáculo para la aplicación de interés. Por otra parte, se encontró que la sustitución Ti^{4+} en el sitio Mn^{3+} le brinda a la manganita $YMnO_3$ una mayor estabilidad estructural en medio reductor, de donde se destacó la composición $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$, la cual resultó ser estable a 800°C en atmósfera $3\%H_2/N_2$ húmeda, similar a condiciones anódicas.

* Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD. Gilles Henri Gauthier; Codirector: Ing. Zulma Liliana Moreno Botello.

ABSTRACT

TITLE: SOL-GEL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE FAMILY OF COMPOUNDS $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0.2$ y $x=0.1$; $y=0.27$ y $x=0.2$) AS ANODE MATERIAL FOR SOFC CELLS*

AUTHOR: NIDIA MILENA DOMÍNGUEZ JEREZ**

KEYWORDS: SOFC, anode, $YMnO_3$, sol-gel, manganite, hexagonal,

DESCRIPTION:

Nowadays, the primary energy's source is fossil fuel, which is highly polluting. Therefore, it is urgent the search for new energy alternative. From here stems the interest for fuel cells, highly efficient electrochemical devices that transform the energy generated by an electrochemical reaction directly into electrical energy. Recently, studies have focused on SOFC cells and specifically on anode materials for which some remaining issues are still present for the Stet-of-the-art materials. A past work was dedicated to the manganite $YMnO_3$, which study showed a good compatibility with the electrolyte YSZ. However, the material stability was compromised in a reducing environment at temperatures higher than 600°C .

In order to improve the stability of such manganite in reducing conditions and analyze its potential use as anode in SOFC devices by replacement of Ti^{4+} on the Mn^{3+} site of $YMnO_3$, in this research, the family of compounds $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0.2$ and $x=0.1$; $y=0.27$ and $x=0.2$) have been synthesized by the sol-gel method and characterized. The compositions were monophasic and showed a structure change from the $P6_3cm$ space group to $P6_3/mmc$ for $x>0.1$. A study of reactivity with the electrolyte YSZ reveals that those materials can coexist with the electrolyte YSZ; however, the formation of a new component $ZrTiO_4$ was evidenced, which could be expected not be an obstacle for the application. Moreover, the substitution Ti^{4+} at the Mn^{3+} site gives the manganite $YMnO_3$ a higher structural stability in a reducing medium, and particularly the composition $YMn_{0.73}Ti_{0.2}O_3$ was found stable at 800°C in wet $3\%H_2/N_2$ atmosphere, similar to anodic conditions.

* Graduation Project to qualify for the degree in Chemical Engineering.

** Faculty of Physical and Chemical Engineering. Chemical Engineering Department. Director: PhD. Gilles Henri Gauthier; Codirector: Eng. Zulma Liliana Moreno Botello.

INTRODUCCIÓN

El vertiginoso crecimiento poblacional y el desarrollo económico han incrementado gradualmente las necesidades energéticas de la humanidad hasta alcanzar niveles insospechados años atrás. Actualmente, la fuente primaria de energía son los combustibles fósiles. Sin embargo, diferentes estudios apuntan a que su uso en pocos años deberá ser limitado debido a que son fuentes no renovables y altamente contaminantes. Por ello, se hace imperiosa la búsqueda de nuevas alternativas energéticas que provengan de fuentes renovables, que causen el menor impacto ambiental y que sean competitivamente económicas en el mercado actual. Entre éstas se encuentran las energías eólica, hidroeléctrica, mareomotriz, solar, a partir de biomasa. Debido a su disponibilidad irregular, estas últimas no son suficientes para cubrir la demanda global de energía. No obstante, su uso combinado con una alternativa tecnológica tal como las celdas de combustible (CC), dispositivos aún jóvenes en el campo de la investigación, puede ser la respuesta [1].

Las CC son dispositivos electroquímicos altamente eficientes que convierten la energía generada por una reacción electroquímica directamente en energía eléctrica. La razón profunda es que este tipo de sistema no está sujeto a las limitaciones de los ciclos térmicos convencionales, puesto que se evitan los pasos intermedios de la producción de calor y trabajo mecánico [1-2].

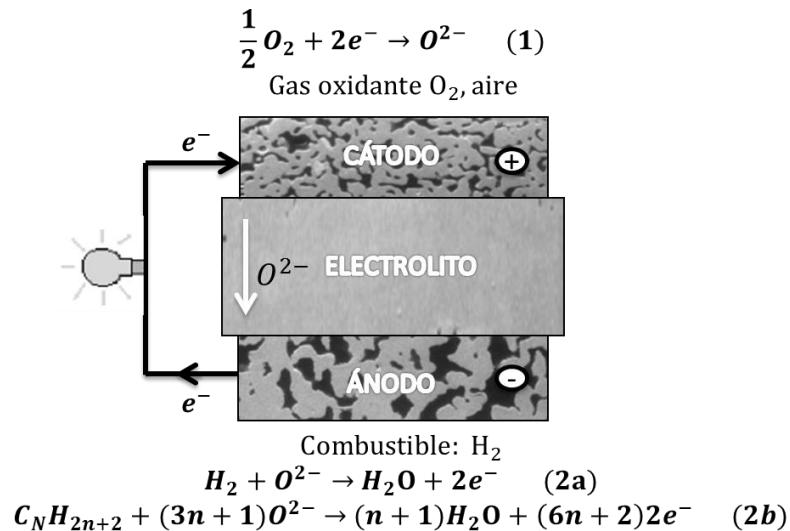
En general, las celdas de combustible se clasifican de acuerdo a la elección del electrolito y del combustible, que a su vez determinan las reacciones en los electrodos y, por tanto, el tipo de iones que transportan la corriente a través del electrolito. El Anexo A proporciona una visión general de las características de los principales tipos de CC. En particular, las celdas de combustible de óxido sólido

(SOFC, del inglés Solid Oxide Fuel Cell) se han destacado debido a que ofrecen una gran flexibilidad en el uso de combustibles tales como hidrógeno, gas natural y derivados de biomasa como el bioetanol [3]. Además, presentan una elevada eficiencia, puesto que funcionan a altas temperaturas (500-1000°C) lo que promueve la rápida cinética de las reacciones y permite la cogeneración de energía [4].

Para que lo anterior se dé, la celda SOFC posee una configuración tipo emparedado donde un electrolito denso se encuentra entre dos electrodos porosos (cátodo y ánodo), los cuales están conectados eléctricamente por medio de un circuito externo [5]. En el ánodo (electrodo negativo) se alimenta un combustible y a través el cátodo (electrodo positivo) fluye un oxidante (a menudo el oxígeno del aire). Mientras que estos gases sigan siendo suministrados a los electrodos, se llevarán a cabo las reacciones electroquímicas que se muestran en la Figura 1: 1) Reducción de la molécula de O_2 en el cátodo (poroso). 2) Difusión del gas O^{2-} a través del electrolito que es una cerámica conductora de iones O^{2-} , aislante electrónica y densa para evitar la mezcla directa de los gases del cátodo y del ánodo. 3) Oxidación del combustible por el O^{2-} en el ánodo (poroso) [6].

Típicamente, las SOFCs son fabricadas con un cátodo de Manganita de Lantano dopada con Estroncio (LSM), un electrolito de Zirconia estabilizada con 8% de óxido de itrio (YSZ) y un ánodo de tipo cermet Ni/YSZ. Con esos materiales del estado del arte, las celdas de óxido sólido presentan elevada eficiencia para la producción de energía eléctrica, buena estabilidad y durabilidad si se usa hidrógeno como combustible [7-8].

Figura 1. Microestructura y reacciones electroquímicas de una celda de combustible tipo SOFC. (2a) Reacción anódica cuando se usa directamente hidrógeno como combustible, (2b) Reacción anódica con un hidrocarburo.



Fuente: Adaptada de [7]

Cuando se habla particularmente del ánodo, cabe resaltar que inicialmente se utilizaron para construirlo metales preciosos como platino y oro, así como metales de transición puros como el níquel y el hierro. No obstante, debido a la inestabilidad física y química de los últimos, se probaron otros materiales conservando el interés electrocatalítico del níquel. En 1970, Spacil afirmó que un composite de níquel y partículas de YSZ podría proporcionar un ánodo estable y altamente activo [2]. De esta forma nació el cermet Ni/ZrO₂:8mol% Y₂O₃ (Ni/YSZ, Níquel y Zirconia estabilizada con itrio) el cual es el material anódico más común, ya que tiene bajo costo, estabilidad química y un CET (Coeficiente de Expansión Térmica) compatible con el electrolito de YSZ [4-6,9-10].

A pesar del éxito relativo del ánodo de Ni/YSZ que funciona con hidrógeno, los inconvenientes aparecen cuando el combustible es gas natural o hidrocarburos, puesto que el cermet tiene una mala actividad de oxidación directa de los mismos, es propenso a la formación de carbono y es sensible al azufre y otros contaminantes [9]. Como alternativa se han probado aleaciones Cu/Ni; no obstante, el cobre es un electrocatalizador más débil y además la densidad de potencia de la celda es menor que en presencia de Ni [6]. En este mismo sentido se han evaluado varias aleaciones metálicas como componentes de cermets para la oxidación directa de hidrocarburos tales como (Ni, Co)-YSZ; (Ni, Fe)-YSZ; (Ni, Cu)-YSZ y (Cu, Co) -YSZ [11-12].

Otra opción que va tomando fuerza para las SOFC que operan con hidrocarburos es la utilización de materiales conductores mixtos o MIEC (conductores de iones y electrones, de las siglas en inglés Mixed Ionic-Electronic Conductors). Los óxidos conductores mixtos presentan buena actividad electrónica y alta actividad electrocatalítica, lo cual favorece la creación de sitios de reacción a lo largo de la superficie de los electrodos para aumentar de esa forma su eficiencia [13]. Un buen ejemplo de este tipo de compuestos son las cerámicas basadas en ceria (CeO_2), las cuales presentan conducción mixta bajo una atmósfera reductora (debido a la reducción parcial de Ce^{4+} a Ce^{3+}). Éstas también tienen una excelente actividad catalítica para el reformado de hidrocarburos cuando se adicionan Ni, Co, Pt, Rh, Pd ó Ru y son resistentes a la deposición de carbono [6,14].

Sin embargo, las miradas han sido dirigidas hacia otros compuestos estables por igual en ambientes tanto oxidantes como reductores: los materiales con estructura tipo perovskita, los cuales contienen metales de transición (Fe, Mn, Cr, Ti, Nb) y son posiblemente MIEC en medio reductor [1]. La perovskita más destacada para la aplicación que nos compete es $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM). Ésta exhibe una

buena actividad catalítica para la reacción de reformado y puede ser usada tanto como cátodo o ánodo con el electrolito YSZ [6,15]. Por su parte, otras perovskitas como SrTiO₃ dopadas con La (LST) muestran compatibilidad química con el electrólito y en particular una alta tolerancia al azufre [16]. No obstante, los valores de resistencia de polarización son aún insuficientes en comparación a los cermets de níquel para que la SOFC tenga un alto desempeño [9,17].

Así, de lo dicho previamente puede resumirse que el ánodo debe proporcionar sitios activos para la reacción de oxidación del gas combustible y por tanto debe poseer principalmente las siguientes características: a) alta conductividad electrónica e iónica; b) alta actividad catalítica para la oxidación del gas combustible; c) capacidad de evitar la deposición de coque; d) estabilidad y compatibilidad química con los otros componentes (electrolito e interconectores) bajo una atmósfera de baja presión parcial de oxígeno (medio reductor) en la temperatura de funcionamiento; e) CET compatible con los componentes adyacentes [9,18].

Partiendo de este precedente, nace el interés de obtener materiales que puedan cumplir con todas las especificaciones requeridas por un ánodo. Concretamente en este trabajo, se consideran compuestos derivados de la manganita YMnO₃ de estructura hexagonal como candidatos anódicos.

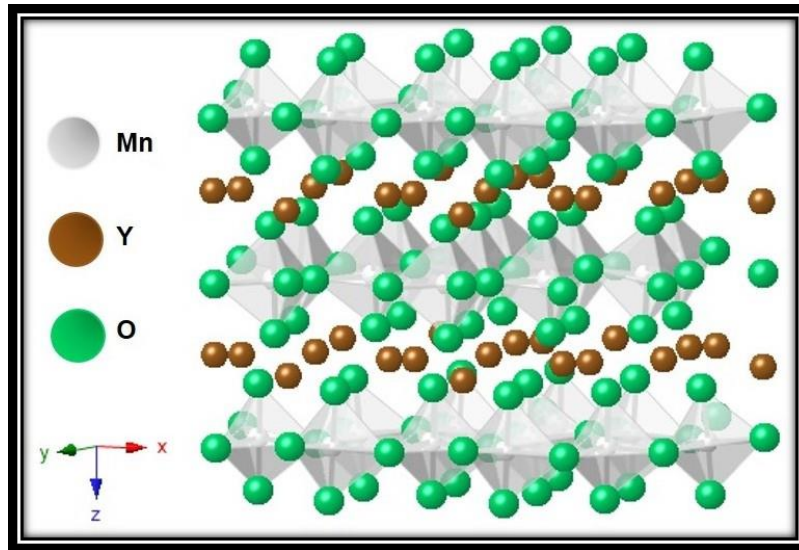
En general, los óxidos de manganeso de estequiometría REMnO₃ (RE, de las siglas en inglés Rare Earth) pueden cristalizar en dos estructuras dependiendo de los radios iónicos de los elementos que los componen. Cuando los radios iónicos de las tierras raras son grandes (RE= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd y Tb), los materiales forman una estructura perovskita ortorrómbica. Por otro lado, si los elementos son de radio iónico pequeño (RE= Ho, Er, Tm, Yb, Lu y Y) REMnO₃ cristaliza en una estructura

hexagonal [19-20]. YMnO_3 por su parte, puede cristalizar como perovskita o en forma hexagonal, dependiendo de las condiciones de síntesis, lo cual se debe al tamaño intermedio del Y^{3+} [21]. Entonces, si YMnO_3 se obtiene en atmósfera oxidante cristaliza en un grupo espacial hexagonal $P6_3cm$; éste forma capas de bipirámides trigonales $[\text{MnO}_5]$ que comparten sus esquinas y están separadas por láminas de antiprisma trigonales $[\text{YO}_6]$ (Figura 2) [22].

Sin embargo, YMnO_3 por sí solo resulta ser inestable en condiciones de atmósfera reductora, imposibilitando su uso como ánodo [23]; por tal razón se han intentado diferentes dopajes para superar este obstáculo y conseguir así aprovechar las ventajas que este material pueda brindar como constituyente de una SOFC.

La matriz YMnO_3 puede aceptar sustituciones con iones metálicos trivalentes como Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} [24], In^{3+} [20,25] en el sitio de Mn hasta cierto contenido. De estos dopajes sobresale el realizado con In^{3+} en composición $\text{YMn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ($x= 0.1; 0.3; 0.5$). En este caso, la incorporación del catión da como resultado un aumento en la temperatura de estabilidad en atmósfera reductora, que pasó de ser $\approx 660^\circ\text{C}$ a $\approx 750^\circ\text{C}$ de la fase YMnO_3 en comparación con $\text{YMn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_3$ [25]. Este comportamiento al parecer es consecuencia de la capacidad del In^{3+} para permanecer en el mismo estado de oxidación incluso en medio anódico, lo cual mitiga la descomposición que tendría el material cuando el Mn^{3+} pasa a ser Mn^{2+} en el mismo ambiente.

Figura 2. Estructura cristalina del material cerámico YMnO_3 .



Fuente: Autor

Por el contrario, salvo contadas excepciones, los iones tetravalentes no pueden fácilmente estabilizarse en el sitio del Mn manteniendo la fase hexagonal, por lo tanto se conocen pocos estudios acerca del tema. Un claro ejemplo de eso es que el catión Ti^{4+} puede incorporarse $\text{Y}_{1-x}\text{Ti}_x\text{MnO}_3$ sólo para composiciones de $x \leq 0,1$. Sin embargo, Peng (2012) [22] afirma que logró sintetizar la familia de materiales en la estequiometría $\text{YMn}_{1-y}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0,2$ y $y=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$; $y=0,4$ y $x=0,3$; $y=0,7$ y $x=0,4$) por medio del método estado sólido produciendo compuestos de grupo espacial $P6_3cm$ o $P6_3/mmc$ dependiendo del contenido de x , contrastando con los resultados de Koop y Vela (2014) [26] quienes obtuvieron impurezas del precursor Y_2O_3 para las composiciones $\text{YMn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ con el mismo método de síntesis y aún a elevadas temperaturas de tratamiento. No obstante estas dificultades, este último estudio reveló la posibilidad de que los compuestos $\text{YMn}_{1-y}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) sean estables en medio reductor y oxidante dada por la sustitución del ión Mn^{3+} por Ti^{4+} en la red cristalina, por las mismas razones mencionadas anteriormente para el ion estabilizante In^{3+} .

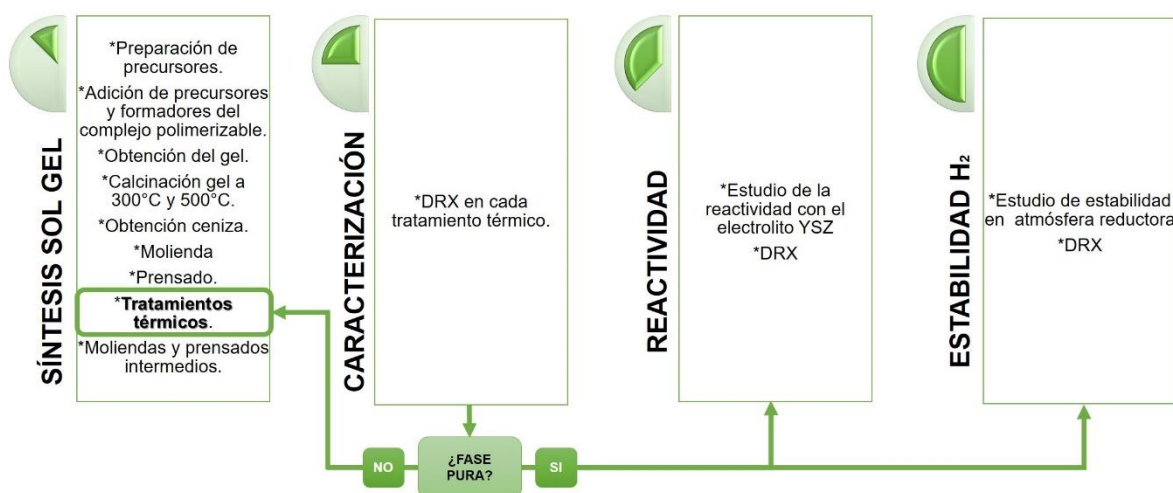
Por consiguiente el objetivo del presente trabajo es obtener las fases de composición $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) puras por el método de preparación sol-gel. Este es más eficiente que el método estado sólido en el caso de estequiometrias complejas porque promueve la homogeneidad de las fases sintetizadas, debido al contacto íntimo de los precursores que se disuelven dentro de un mismo solvente [27]. De esta manera se pretende verificar la real temperatura de estabilidad en medio reductor de los compuestos mencionados y sus compatibilidades con el electrolito YSZ debido a la incorporación de Ti^{4+} en la matriz $YMnO_3$.

1. METODOLOGÍA

1.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El esquema general de trabajo utilizado en este estudio se muestra a continuación (Figura 3):

Figura 3. Esquema general de la síntesis sol-gel y caracterización de la familia de compuestos $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$).



1.2 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$)

Los compuestos fueron sintetizados por medio del método sol-gel, usando los reactivos que se especifican en la Tabla 1.

Inicialmente, se realizaron los siguientes pretratamientos a los precursores: Y_2O_3 es precalcinado durante 2 horas a 1000°C con el objetivo de eliminar humedad y volátiles ad/absorbidos. Por su parte, $C_{12}H_{28}O_4Ti$ se estabilizó mediante la adición

de ácido cítrico y etilenglicol para facilitar su manipulación, además, teniendo como fin determinar la razón isopropóxido/TiO₂ se le realizó un análisis por termogravimetría, sometiendo una cantidad de C₁₂H₂₈O₄Ti a un tratamiento térmico de 700°C por 5 horas. En el caso de MnCO₃, se tomó una cantidad que se trató térmicamente a 600°C por 5 horas con el fin de convertirlo en Mn₂O₃ y lograr calcular la relación carbonato/óxido.

Tabla 1. Especificaciones de los reactivos utilizados.

Reactivo	Fórmula	Pureza	Laboratorio
Óxido de Itrio	Y ₂ O ₃	≥99.9%	Alfa Aesar
Carbonato de Manganeso	MnCO ₃	≥99.9%	Aldrich
Isopropóxido de Titanio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	≥97%	Alfa Aesar
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	≥99.9%	Merck
Ácido nítrico	HNO ₃	65%	Merck
Etilenglicol	C ₂ H ₆ O ₂	≥99,5%	Merck

Posteriormente, las cantidades estequiométricas de cada precursor se disolvieron en soluciones de ácido cítrico y ácido nítrico, y luego se indujo una polimerización por medio de la adición de etilenglicol (Los detalles del método sol-gel se encuentran en el Anexo B). Producto de este paso, se obtuvo un gel translúcido de color amarillo tenue. Este último se calcinó a 300°C (2 horas) y 500°C (1 hora) con el fin de eliminar los compuestos orgánicos. Después, las cenizas conseguidas se molieron en un mortero de ágata, para disminuir su tamaño de partícula y homogenizar el material. Enseguida, el polvo obtenido se compactó en pastillas de 1cm de diámetro y ~2mm de espesor por medio de una prensa hidráulica (CARVER, modelo C, serie 32000-702) usando una presión de 7000psi. Las pastillas fueron sometidas a tratamientos térmicos sucesivos, con moliendas intermedias en un rango de temperaturas de 800-1100 (°C) para la fase YMn_{0,8}Ti_{0,1}O₃ y 800-1200 (°C) para la fase YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃.

1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES $Y\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$)

Después de cada tratamiento térmico los compuestos se caracterizaron por medio de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). Los difractogramas fueron medidos con un difractómetro D8-AVANCE (BRUKER) con geometría DaVinci Bragg Brentano, radiación tipo $\text{Cu-K}_{\alpha 1-2}$ y bajo las siguientes condiciones: $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$; Voltaje= 40 KV; Corriente= 40 mA. La toma de datos se realizó en un rango de medición de 2° - 70° (2θ) para análisis cualitativo y de 5° - 140° (2θ) para análisis de tipo Rietveld, con un tiempo de integración de 0,2s por paso para análisis cualitativo y de 1s por paso para análisis Rietveld. Los patrones de difracción se analizaron mediante el uso conjunto de la base de datos del programa SEARCHMATCH (Versión 2.0; 3.1, Oxford Cryosystems, www.oxcryo.com). Finalmente, en el caso de no tener impurezas, se calcularon los parámetros de red de cada fase utilizando el método de Rietveld/LeBail (programa FULLPROF, versión 3.00, Febrero de 2015), el cual es un procedimiento de minimización complejo que permite modificar ligeramente un modelo preconcebido con el fin de ajustarlo a un patrón experimental (las generalidades del método se encuentran en el Anexo C).

1.4 ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ

Con el objetivo de analizar la compatibilidad química de cada electrodo propuesto con el electrolito 8YSZ, se realizó una mezcla de las dos sustancias en una relación 50%p/p haciendo uso de un mortero de ágata. Previamente, el polvo de 8% Y_2O_3 en ZrO_2 (YSZ8-TS- Fuel Cell Materials) fue secado a 1000°C durante 2h. La mezcla fue compactada en pastillas y tratada térmicamente a 1200°C durante 8 horas en un horno tubular de alta temperatura y analizada por medio de la técnica DRX, antes y después de la calcinación. Posteriormente, con los patrones de difracción se identificaron las fases y se observaron eventuales cambios estructurales, como por la aparición de nuevas fases, debido al contacto íntimo electrodo/electrolito.

1.5 ESTUDIO DE ESTABILIDAD EN ATMÓSFERA REDUCTORA ($H_2/N_2/H_2O$)

Con el fin de estudiar la estabilidad estructural de los materiales $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) bajo una atmósfera reductora, típica de los ánodos, se tomaron $\sim 0,3g$ de cada compuesto sintetizado, el cual se dispuso homogéneamente en un barco de alúmina. El crisol con el material se introdujo en un horno tubular (THERMOLYNE tipo 21100). Para dar inicio a la operación se pasó un flujo de N_2 puro durante 20 minutos con el fin de purgar el sistema. Después se hizo pasar un flujo de 4L/h de la mezcla húmeda de 3% H_2/N_2 ($p_{H_2O} \sim 0,03atm$) y presión de $\sim 1bar$ durante 20 minutos para lograr obtener la atmósfera reductora desde el inicio del tratamiento térmico. Superada la etapa de purga y llenado, se encendió el sistema con las siguientes órdenes de operación: 1) Una rampa de ascenso de un poco más de horas hasta lograr la temperatura de operación, tiempo en el cual se mantuvo un flujo mínimo de $\sim 1,4L/h$ de la solución húmeda. 2) Un plato de 6 horas a la temperatura de operación ($700^\circ C$ o $800^\circ C$). En este rango de tiempo el flujo del gas reductor se aumentó a 4L/h. Trascorridas estas dos etapas nuevamente se disminuyó la cantidad de mezcla húmeda ($\sim 1,4L/h$) y se mantuvo hasta el enfriamiento del sistema. Finalmente, la muestra obtenida fue analizada por medio de DRX.

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

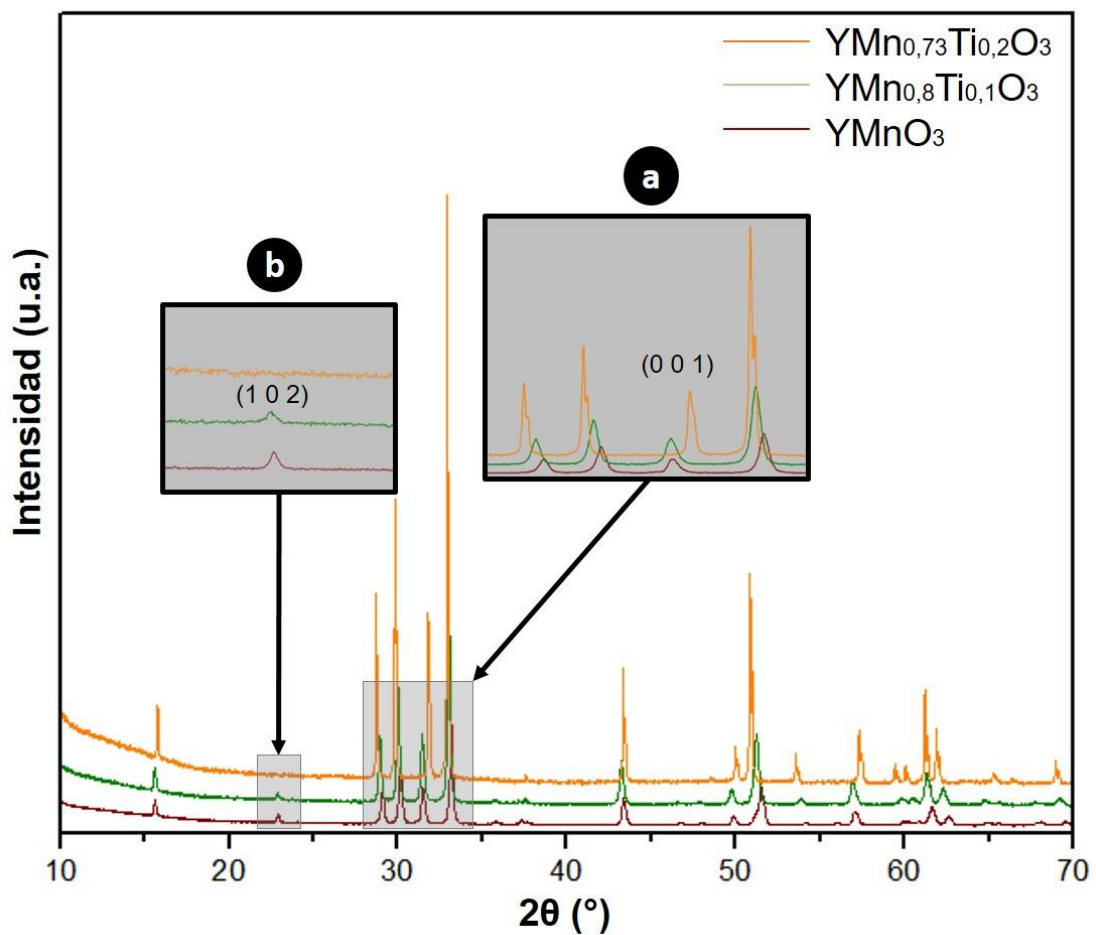
2.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$)

Los diagramas de difracción de RX de los materiales preparados se muestran en la Figura 4. El análisis de los patrones de rayos X permite observar que los materiales fueron obtenidos puros, con estructura hexagonal. Por su parte, la composición $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$, preparada a 1100 °C, tiene un grupo espacial $P6_3cm$, mientras que el material $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$, obtenido a 1200°C, presenta un grupo espacial $P6_3/mmc$, lo cual se puede evidenciar con la desaparición de algunos picos de difracción. Lo anterior, ratifica lo afirmado por Peng (2012) [22], quien asevera que para la presente familia de materiales en estudio mediante el método de estado sólido y a una temperatura de síntesis de 1300°C, las mismas sustituciones promueven una transición hacia la fase $P6_3/mmc$ en contenidos de $x \geq 0,2$. Por otro lado, este trabajo evidencia la reducción de la temperatura de síntesis de los compuestos, la cual pasó de estar en un rango de 1300-1550°C, con presencia de impurezas [26], a un valor entre 1100 y 1200°C para $x=0,1$ y $x=0,2$, respectivamente. Esta notable mejora puede atribuirse a que en lugar del método de estado sólido se usó el método sol-gel de Pechini, el cual permite que los reactivos entren en un contacto más íntimo y favorezcan la difusión iónica con menos energía suministrada.

En la Figura 4 se comparan los difractogramas de la matriz inicial $YMnO_3$ con respecto a las composiciones donde se sustituye el sitio del Mn^{3+} por Ti^{4+} y se observan dos tendencias importantes. En primer lugar, la fase $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$ conserva el mismo grupo espacial de $YMnO_3$ ($P6_3cm$) y presenta un movimiento hacia bajos valores de 2θ de los picos característicos de la estructura, en particular en el rango $2\theta \approx 28^\circ-34^\circ$, respecto a la fase sin dopante (Figura 4a). El compuesto $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$ se comporta de manera similar; sin embargo, el pico que se

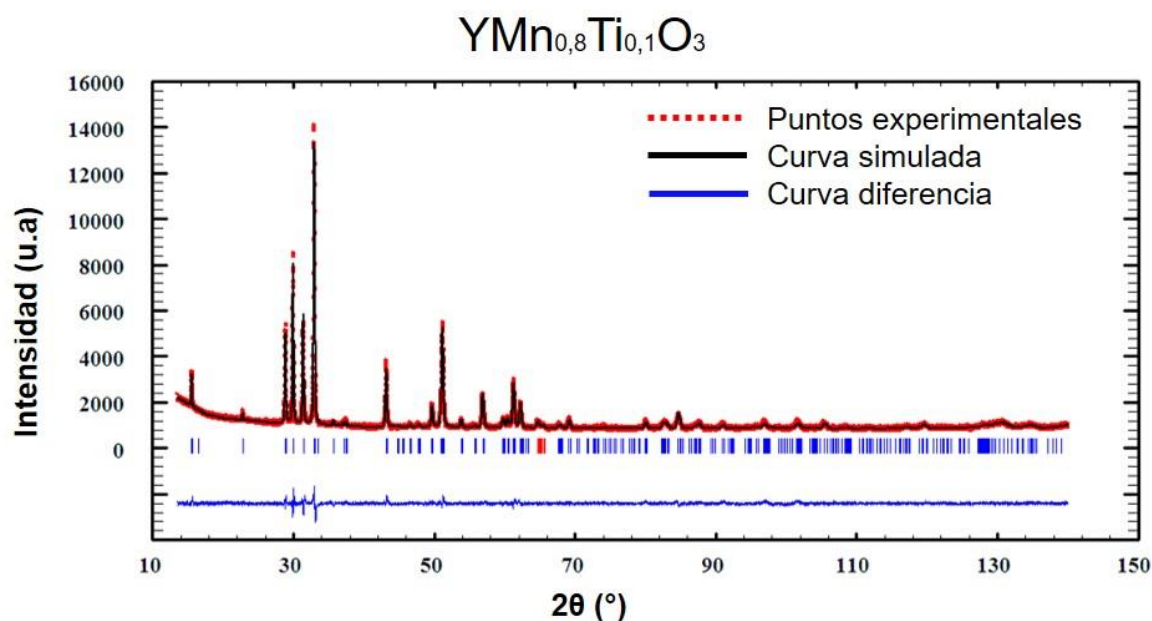
encuentra en $2\theta \approx 31,45^\circ$ (001) para YMnO_3 , se desplaza hacia la derecha hasta alcanzar $2\theta \approx 31,78^\circ$. Adicionalmente ocurre un cambio de grupo espacial, ya que el diagrama carece de la reflexión que se encontraría alrededor de $2\theta \approx 22,89^\circ$ (102) en los dos otros compuestos, como se puede evidenciar en la Figura 4b. Debido al aumento de la sustitución en el sitio del Mn^{3+} de un catión más pequeño como Ti^{4+} , se genera una reorganización de la estructura hexagonal, originándose la transición hacia un grupo espacial más simétrico, el $P6_3/mmc$.

Figura 4. DRX de las composiciones YMnO_3 e $\text{YMn}_{1-y}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$). 4a. Comportamiento de los difractogramas al aumentar la sustitución de Ti. 4b. Comportamiento de la reflexión del plano 102.



El cambio de grupo espacial influencia directamente los parámetros de red de los compuestos. El valor de éstos se calculó aplicando el método de Rietveld (LeBail) a los difractogramas de rayos X, como se muestra en la Figura 5 (los resultados gráficos de refinamiento para las fases restantes se encuentran en el Anexo D).

Figura 5. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld/LeBail de la fase $\text{YMn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$.



Los parámetros de red estimados se encuentran relacionados en la Tabla 2. Dado que la composición $x=0,2$ posee un grupo espacial diferente al de los materiales YMnO_3 e $\text{YMn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$, los parámetros sólo pueden compararse si se tiene en cuenta que el grupo espacial (GE) $P6_3cm$ se relaciona con el aristotipo $P6_3/mmc$ por la pérdida de simetría del espejo perpendicular al eje c . Esto origina que las bipirámides $[\text{MnO}_5]$ de una estructura con GE $P6_3cm$ sean inclinadas y las longitudes de enlace Y-O desiguales, lo que induce finalmente una ondulación de

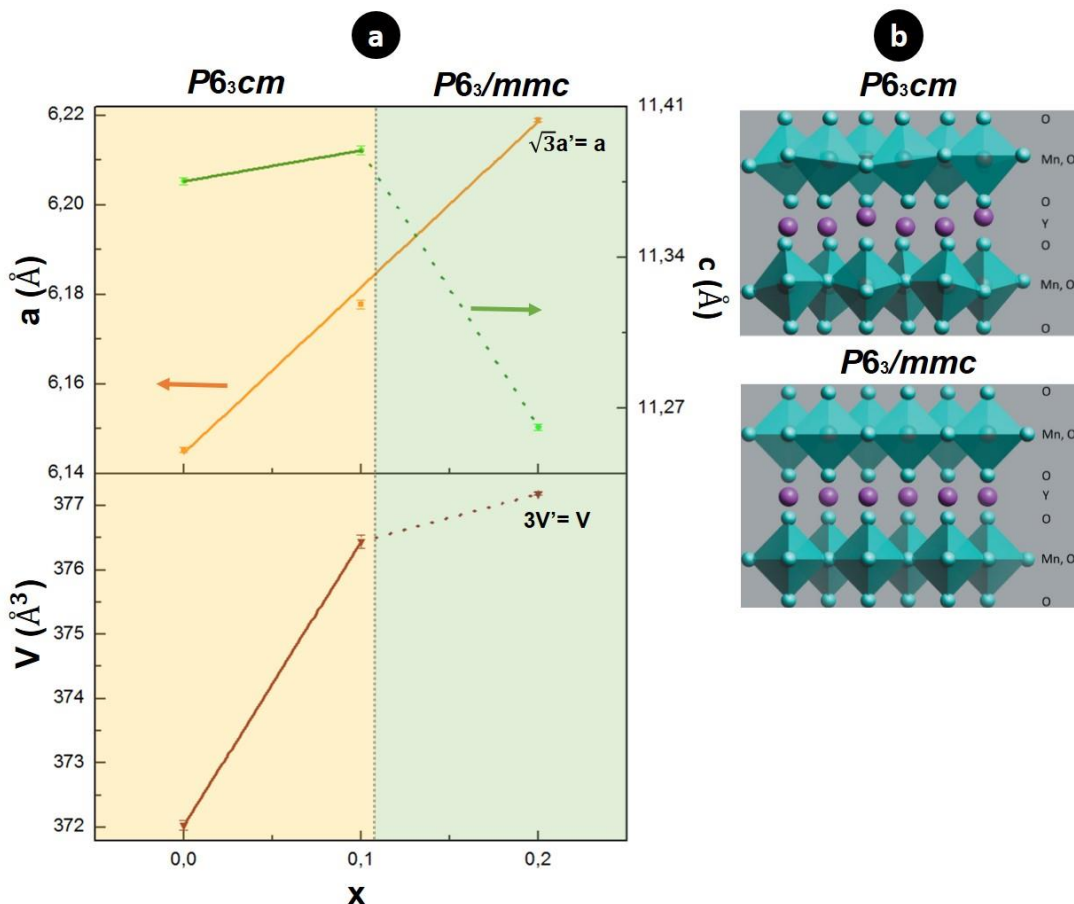
las capas de Y^{3+} (Figura 6b). La consecuencia de este cambio es una celda unitaria del triple de volumen en el grupo $P6_3cm$ debido a valores de parámetros de red $a=\sqrt{3}a'$ y $c=c'$ [28].

Tabla 2. Parámetros de red obtenidos a través del refinamiento Rietveld para las composiciones $YMnO_3$ e $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$.)

Grupo espacial	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Factores de ajuste			
				R _p (%)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	χ ²
YMnO₃							
<i>P6₃cm</i>	6,14529(2)	11,37527(5)	372,029(3)	2,32	3,01	2,2	1,87
YMn_{0,8}Ti_{0,1}O₃							
<i>P6₃cm</i>	6,17773(3)	11,38959(7)	376,441(4)	3,1	4,02	3,04	1,75
YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃							
<i>P6₃/mmc</i>	3,59047(1)	11,26150(5)	125,727(8)	3,26	4,43	3,22	1,9
<i>P6₃/mmc</i>							
▼	$\sqrt{3}a'=a$	$c'=c$	$3V'=V$				
<i>P6₃cm</i>	6,21888(3)	11,26150(5)	377,181(24)	3,26	4,43	3,22	1,9
R _p : Residuo del factor de Bragg R _{wp} : Residuo del patrón pesado R _{exp} : Valor esperado χ ² : Ajuste de bondad							

De esta forma, al graficar la tendencia de los parámetros de red obtenidos, una vez normalizados (Figura 6a), se visualiza un incremento del parámetro a al aumentar la sustitución de Ti^{4+} en la estructura hexagonal del $YMnO_3$. Por otro lado, el valor del parámetro de red c crece cuando se incrementa el contenido de Ti^{4+} a $x=0,1$ y luego desciende en la composición $x=0,2$.

Figura 6. Evolución de los parámetros de red para para las composiciones $YMnO_3$ e $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$.) y transición del grupo espacial $P6_3cm$ a $P6_3/mmc$. 6a. Tendencia de los parámetros de red. 6b. Grupo espacial $P6_3cm$ y $P6_3/mmc$.



Fuente: (6a) Autor, (6b) [30].

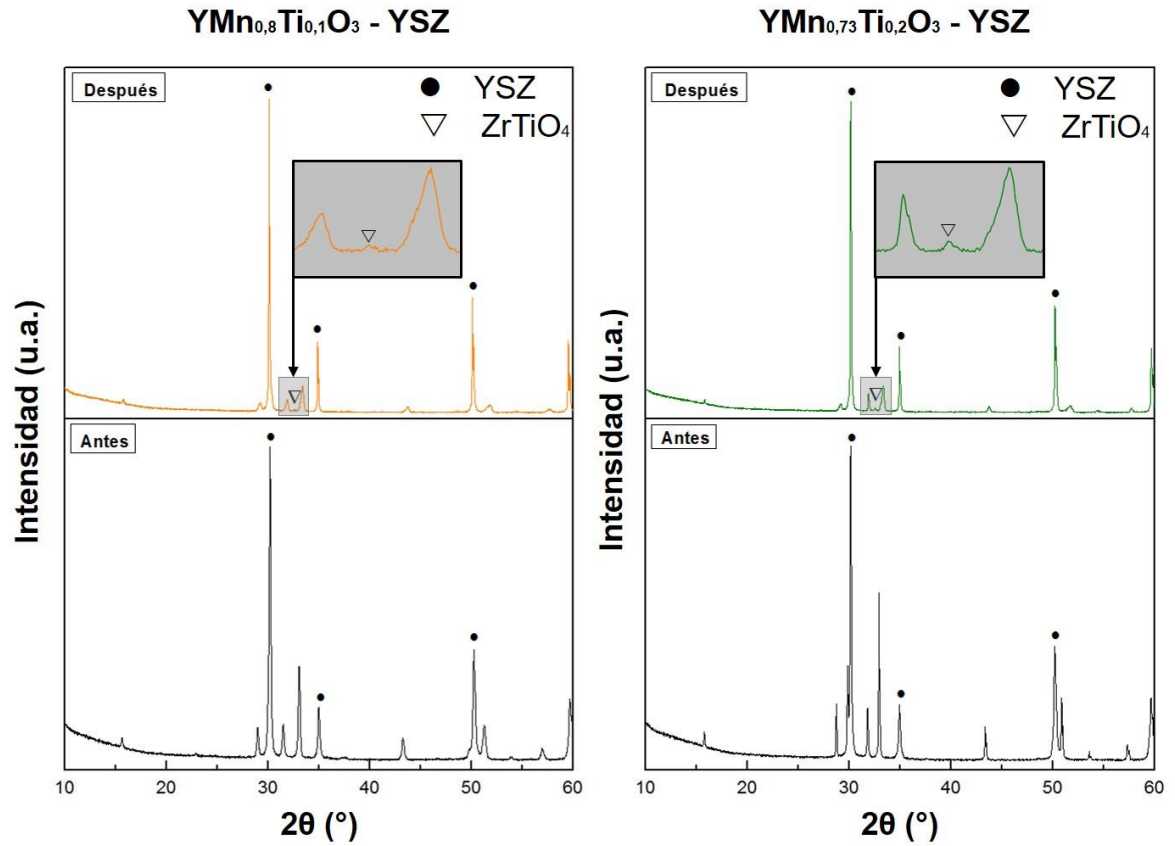
Esta conducta no puede ser atribuida directamente a la incorporación de una mayor cantidad de cationes Ti^{4+} ($r_{Ti}=0,51\text{Å}$), ya que es de menor tamaño que el cation Mn^{3+} ($r_{Mn}=0,58\text{Å}$) [29], y debería llevar, al menos cuando se sustituye a $x=0,1$, a una disminución global de los parametros de red. La razón posiblemente proviene del hecho que el material $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$ es subestequiométrico en cationes en el sitio

Mn/Ti con respecto a la fase YMnO_3 , lo cual probablemente conduce a un aumento de la repulsión anión-anión que desencadena el aumento de volumen de la celda, por ello es notorio el incremento del volumen desde $x=0$ a $x=0,1$. En cambio, no puede explicarse de esta manera el aumento de parámetro de red a ni el cambio de volumen (y menos aún la disminución del parámetro de red c) cuando se pasa de $x=0,1$ a $x=0,2$. El cambio de estructura asociado al cambio de GE hacia $P6_3/mmc$ implica en este caso una reorganización de la unión entre las bipirámides $[\text{MnO}_5]$ originando un desplegado de las láminas en las cuales se encuentran unidas [22]. Eso implica una disminución del parámetro de red c y el aumento de a . Este efecto es preponderante sobre el efecto de subestequiometría, ya que la estequiometría $\text{Y}/\text{Mn}+\text{Ti}=1/0,93$ de la fase $x=0,2$ no es muy diferente de la relación $\text{Y}/\text{Mn}+\text{Ti}=1/0,9$ del caso $x=0,1$.

2.2 ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ

En la Figura 7 se encuentran los difractogramas de rayos X de los compuestos $\text{YMn}_{1-y}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$.) combinados con el electrolito YSZ, en una proporción 50:50 en masa, antes y después de ser tratados térmicamente a 1200°C . Para la mezcla que contiene $\text{YMn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$ se puede visualizar, luego del tratamiento, la presencia de los dos materiales iniciales, junto con una tercera fase de cantidad mínima cuya presencia se nota únicamente en la posición $2\theta \approx 32,5^\circ$. En este mismo sentido, al observar los parámetros de red determinados mediante un refinamiento estructural (Tabla 3; los resultados gráficos de cada refinamiento se encuentran en el Anexo E), se contempla la transición de la fase sintetizada al grupo espacial $P6_3/mmc$ así como la disminución de los parámetros a y c lo que traduce en una reducción del volumen, mientras que para el electrolito se tiene un aumento en los parámetros de red y del volumen.

Figura 7. Difractogramas de rayos X para las composiciones $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$.) mezcladas con YSZ antes y después de realizada la prueba de reactividad.



Como se puede observar, la fase hexagonal del material sintetizado prevalece así como la fase fluorita del compuesto YSZ; no obstante, el cambio en los parámetros de las fases del electrodo y electrolito sugiere una posible difusión catiónica entre ellas, similar al caso del $YMnO_3$ cuando Y^{3+} del material migró hacia el electrolito y al mismo tiempo Zr^{4+} se movió hacia el electrodo generando una disminución del volumen de la celda hexagonal y un aumento del volumen de la fase fluorita del electrolito [23, 31-32]. Sin embargo, dada la presencia de una pequeña impureza y la disminución brusca de los parámetros del material sintetizado, se puede deducir

que existió difusión de Ti^{4+} hacia el electrolito. De acuerdo a lo reportado en la literatura, el límite de solubilidad de TiO_2 en la fase fluorita YSZ es menos del 10%mol; a partir de allí se comienza a observar la aparición de una nueva fase titanato usualmente identificada como $ZrTiO_4$ de estructura ortorrómbica con grupo espacial $Pbcn$ [33-36]. Por su parte Daturi *et al.* [37] encontraron que dependiendo de la composición y la temperatura de calcinación pueden aparecer nuevas fases cuando YSZ es dopado con TiO_2 , tales como ZrO_2 amorfo, tetragonal y monoclinico, $ZrTiO_4$ y TiO_2 anatasa, rutilo y brookita. Dado que el pico obtenido en el diagrama de DRX es casi imperceptible se hizo difícil su refinamiento por el método de Rietveld; pero de acuerdo al ángulo en el que aparece y al reportado en la literatura se puede argumentar que se trata de la fase $ZrTiO_4$.

Tabla 3. Parámetros de red obtenidos a través del refinamiento Rietveld para la mezcla $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3/YSZ$ antes y después de realizada la prueba de reactividad.

Parámetros	ANTES		DESPUÉS				
	$YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$	YSZ	$YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$	YSZ			
	$P6_3cm$	$Fm-3m$	$P6_3/mmc$	$Fm-3m$			
a(Å)	6,18093(3)	5,14081(1)	3,53646(3)	5,14932(4)			
c(Å)	11,39665(8)	-	11,25937(2)	-			
V(Å³)	377,065(3)	135,861(7)	121,950(2)	136,537(2)			
Factores de ajuste							
R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ²	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ²
3,45	4,40	3,26	1,82	3,36	4,40	3,34	1,74
R _p : Residuo del factor de Bragg R _{wp} : Residuo del patrón pesado R _{exp} : Valor esperado χ ² : Ajuste de bondad							

Por otro lado, llama la atención la transición de la estructura hexagonal de grupo $P6_3cm$ a $P6_3/mmc$. Esta transición podría estar siendo originada por la difusión de

Zr⁴⁺ desde el electrolito hacía la fase hexagonal, tendencia que se ha podido observar anteriormente en el caso del estudio de la serie (Y,Zr)MnO₃ [23].

Tabla 4. Parámetros de red obtenidos a través del refinamiento LeBail para la mezcla YMn_{1-y}Ti_xO₃ (y=0,27 y x=0,2.)/YSZ antes y después de realizada la prueba de reactividad.

Parámetros	ANTES				DESPUÉS		
	YMn _{0,73} Ti _{0,2} O ₃	YSZ	YMn _{0,73} Ti _{0,2} O ₃	YSZ	ZrTiO ₄		
	<i>P6₃/mmc</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>Pbcn</i>		
a(Å)	3,5906(6)	5,14048(1)	3,54122(2)	5,1366(1)	4,83606(9)		
b(Å)	-	-	-	-	5,49685(5)		
c(Å)	11,26336(4)	-	11,22379(2)	-	5,03589(3)		
V(Å ³)	125,757(4)	135,835(4)	121,892(2)	135,527(5)	133,869(3)		
Factores de ajuste							
R _p (%)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	χ ²	R _p (%)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	χ ²
3,31	4,26	3,31	1,66	3,58	4,85	3,35	2,09
Rp: Residuo del factor de Bragg Rwp: Residuo del patrón pesado Rexp: Valor esperado χ ² : Ajuste de bondad							

Como se ve también en la Figura 7, el caso de la reactividad entre la fase YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃ y el electrolito YSZ es similar al anterior, sólo que el pico que se atribuye a la impureza ZrTiO₄ (2θ ≈ 32,5°) se observa más definido. Por tanto, puede deducirse que un aumento en la sustitución de Ti⁴⁺, incrementa la probabilidad de que salga una mayor cantidad de Ti⁴⁺ de la estructura hexagonal; aun así prevalecen las estructuras deseadas. De la misma forma, la tendencia de los parámetros de red refinados en el caso de la composición YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃ (Tabla 4) muestra que los parámetros a, c y el volumen de la fase hexagonal disminuyen, lo cual se puede explicar nuevamente por una difusión del catión Zr⁴⁺ desde el electrolito hacía la manganita, con posible migración de los cationes Y³⁺ y Ti⁴⁺ en el sentido contrario; una posible reducción concomitante de la subestequiometría en el sitio Mn/Ti podría explicar también la disminución del volumen de celda de la fase

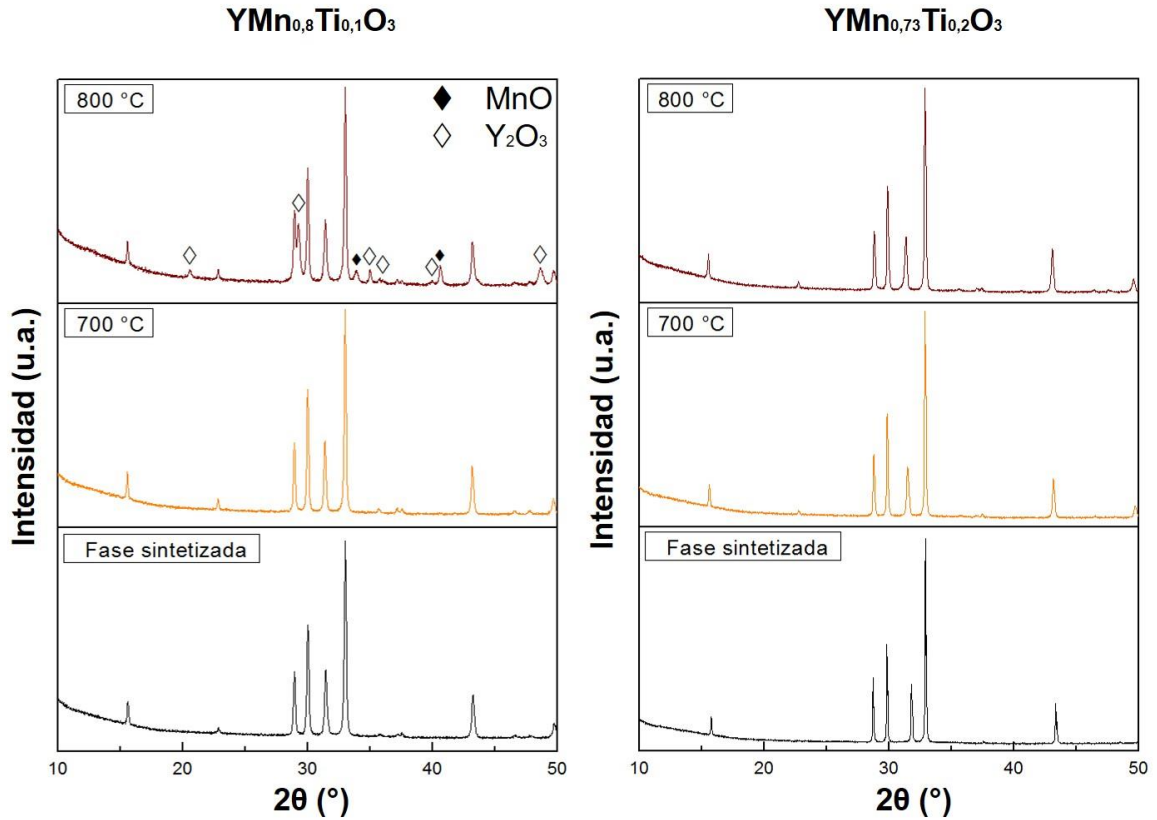
hexagonal (ver discusión anterior). En cambio, y esa es una diferencia con el caso de la otra composición, el hecho de que el parámetro de red de la fase YSZ disminuya sugiere que la competencia entre la difusión de Y^{3+} y Ti^{4+} hacia el electrolito está en favor del segundo elemento. Lo anterior, dado que hasta una pequeña sustitución de este catión ocasiona una caída considerable en el valor del parámetro del electrolito [34,38]. Esta disimilitud, se entiende por la concentración más alta de titanio en la segunda fase, lo cual favorece la aparición de la fase $ZrTiO_4$.

Al respecto del titanato de zirconio $ZrTiO_4$, este material ha sido altamente estudiado por sus múltiples aplicaciones como pigmento, sensor de humedad, entre otras. Un trabajo en particular reporta la síntesis de este compuesto por el método de autocombustión, al cual se le realizó una evaluación de las propiedades eléctricas. En este sentido, se menciona que la conductividad iónica ($7,4910 \cdot 10^{-7}$ S) no es despreciable en este compuesto y hasta se recomienda el uso como electrolito en celdas SOFC [39]. De acuerdo a lo anterior y a la aparición de esta fase en los dos compuestos sintetizados y mezclados con YSZ, se podría esperar que la formación de la fase $ZrTiO_4$ no sea un real problema para los materiales aquí estudiados y sus posibles aplicaciones como electrodo en una celda SOFC.

2.3 ESTUDIO DE ESTABILIDAD EN ATMÓSFERA REDUCTORA ($H_2/N_2/H_2O$)

Las materiales $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) fueron expuestos a una atmósfera reductora compuesta de una mezcla húmeda $3\%H_2/N_2$ ($p_{H_2O} \sim 0,03atm$), durante 6 horas y a 2 diferentes temperaturas: 700 y 800 °C. Como resultado, se obtuvieron los difractogramas de rayos X relacionados en la Figura 8.

Figura 8. Difractogramas de rayos X de las composiciones $Y\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) al ser expuestas a una atmósfera reductora a 700 y 800 °C.



La composición $Y\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$ reducida a 700°C conserva su estructura hexagonal y no hay evidencia de ningún tipo de descomposición a causa de la atmósfera reductora. Además, este material mantiene el grupo espacial inicial $P6_3cm$, aunque los parámetros de red cambian luego de la prueba (Tabla 5 y Anexo F). La variación más notoria es el aumento en el parámetro de red c que induce un leve aumento del volumen de la celda respecto al material sintetizado. Este comportamiento puede ser explicado por la reducción de una porción de los cationes Mn^{3+} ($r_{\text{Mn}^{3+}}=0,58\text{\AA}$) a Mn^{2+} , el cual cuenta con radio iónico más grande ($r_{\text{Mn}^{2+}}=0,75\text{\AA}$) [29].

Por el contrario, a 800°C una parte del material $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$ se descompone en sus precursores Y_2O_3 y MnO , pero la estructura hexagonal $P6_3cm$ sigue siendo mayoritaria. Esto quizás es causado por la baja cantidad de Ti^{4+} sustituido el cual le da estabilidad a la estructura $YMnO_3$; es bueno recordar que se definió anteriormente por Moreno (2012) [23] que la manganita pura es estable hasta solamente una temperatura de 500°C y empieza a descomponerse en sus precursores debido a la reducción sufrida por el manganeso a una temperatura de 600 °C.

Tabla 5. Parámetros de red obtenidos a través del refinamiento Rietveld para la composición $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$ después de las pruebas de reducibilidad.

Parámetros	700 (°C)			800 (°C)			
	$YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$			$YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$	Y_2O_3	MnO	
	$P6_3cm$			$P6_3cm$	$Ia-3$	$Fm-3m$	
a(Å)	6,17638(2)			6,17861(2)	10,58909(6)		4,44438(3)
c(Å)	11,41058(4)			11,40506(5)	-		-
V(Å ³)	376,970(2)			377,059(2)	1187,344(1)		87,788(1)
Factores de ajuste							
R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
2,8	3,56	3,06	1,35	2,75	3,49	3,05	1,31
R_p : Residuo del factor de Bragg R_{wp} : Residuo del patrón pesado R_{exp} : Valor esperado χ^2 : Ajuste de bondad							

Así, analizando lo sucedido con el compuesto $x=0,1$ a 700°C, se puede afirmar que aunque parte del manganeso se redujo a Mn^{2+} , la estructura conteniendo titanio fue capaz de soportar tales condiciones; sin embargo, al aumentar la temperatura a 800°C, la coexistencia de los cationes de manganeso en equilibrio se rompe y la estructura empieza a perder manganeso en forma de óxido (MnO).

Tabla 6. Parámetros de red obtenidos a través del refinamiento LeBail para la composición $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$ después de realizar las pruebas de reducibilidad.

$YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$							
<i>P6₃cm</i>							
Parámetros	700 (°C)			800 (°C)			
a(Å)	6,20724(2)			6,19709(3)			
c(Å)	11,36752(5)			11,41747(7)			
V(Å³)	379,309(2)			379,731(4)			
Factores de ajuste							
R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ²	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ²
3,45	4,82	3,19	2,28	3,5	4,83	3,23	2,24
R _p : Residuo del factor de Bragg R _{wp} : Residuo del patrón pesado R _{exp} : Valor esperado χ ² : Ajuste de bondad							

Por su parte, la composición $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$ permanece monofásica a 700 y 800°C y presenta como en el caso anterior un aumento de volumen de celda (Tabla 6) que tiene el mismo origen (reducción del manganeso). En cambio, el grupo espacial de la fase reducida pasa a ser *P6₃cm*, es decir el GE de la fase no dopada. Ha de recordarse que inicialmente esta fase presentaba un grupo espacial *P6₃/mmc*, por lo cual se infiere que el cambio en la presión parcial del oxígeno produce también una reorganización de la posición de los aniones O²⁻ de la estructura hexagonal, posiblemente asociada a la reducción del ion manganeso en Mn²⁺, que a su vez promueve una transición estructural. Como se puede evidenciar a lo largo de este estudio las composiciones estudiadas son altamente sensibles a esta transición del grupo espacial, ya sea por cambios en su composición o en el posicionamiento de los átomos de oxígeno por lo que se hace imperativo observar a futuro si este fenómeno puede llegar afectar de alguna manera la compatibilidad termomecánica de estos materiales o su comportamiento eléctrico o electroquímico bajo condiciones de uso.

Finalmente, cabe destacar que en un estudio anterior, Melo y Domínguez (2015) [25] encontraron que la composición $\text{YMn}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_3$ brinda estabilidad a la estructura del YMnO_3 convirtiéndose en un potencial candidato como ánodo de SOFC no obstante, la estabilización en atmósfera reductora se dio hasta 750°C donde se empezaba a evidenciar la presencia de una pequeña impureza de Y_2O_3 ; teniendo en cuenta lo obtenido en este estudio, se puede concluir que el dopamiento de la estructura con Ti^{4+} brinda una mejor estabilidad a la estructura YMnO_3 manteniéndose una monofase hexagonal en la composición $x=0,2$ a una temperatura de 800°C .

3. CONCLUSIONES

Se sintetizaron las fases puras de composición $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) con estructura hexagonal por el método sol gel y se comprobó la transición del grupo espacial $P6_3cm$ a $P6_3/mmc$ para $x>0,1$.

Los materiales de composición $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) lograron coexistir con el electrolito YSZ sin destruirse; sin embargo, reaccionaron levemente formando una impureza del compuesto $ZrTiO_4$, lo cual puede no ser perjudicial a la aplicación.

La sustitución de Ti^{4+} en el sitio Mn^{3+} le confiere al compuesto $YMnO_3$ una mayor estabilidad estructural en medio reductor y a las temperaturas de operación de las IT-SOFC (600-800°C). En particular, la composición $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$ es muy prometedora para una aplicación como material de ánodo en celdas de combustible SOFC.

4. RECOMENDACIONES

Se recomienda la realización de una prueba de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) o Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con el fin de lograr una plena identificación de la impureza existente en los materiales después del ensayo de reactividad en las mezclas con el electrolito YSZ.

Por otro lado, se sugiere estudiar la compatibilidad con un electrolito alternativo como ceria dopada con Gd, GDC, usado también en celdas IT-SOFC.

Finalmente, deben realizarse mediciones de conductividad iónica y electrónica en el material $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$, para concluir definitivamente sobre la aptitud del material a ser utilizado como ánodo en celdas SOFC.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AMADO, R.S.; MALTA, F.B.; GARRIDO, F.M.S.; MEDEIROS, M.E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. En: Química Nova, 2007, vol. 30 (1), p. 189-197.
- [2] EG&G Technical Services, Inc. Fuel Cell Handbook, Seventh ed., West Virginia, USA: Morgantown, 2004.
- [3] PAZ, R., SILVA, M. A., MAGALHÃES, L. A., GOMES L. S., SOARES, J. Revisão: A utilização de etanol em célula a combustível de óxido sólido. En: Química Nova, 2012, vol. 35, p. 1-9.
- [4] NÓBREGA, S.D. Fabricação e testes de células a combustível de óxido sólido a etanol direto usando camada catalítica. Tese de Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. São Paulo: Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. 2013.
- [5] NASCIMENTO, A.C.; MOHALLEM N.D.S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. En: Cerâmica, 2009, vol. 55, p. 46-52.

- [6] SUN, C.; STIMMING, U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. En: Journal of Powder Sources, 2007, vol. 171, p. 247-260.
- [7] SINGHAL, S.C. Advances in solid oxide fuel cell technology. En: Solid State Ionics, 2000, vol. 135, p. 305-313.
- [8] MINH, N.Q. Ceramic fuel cells. En: J. Am. Ceram. Soc., 1993, vol. 76, p. 563-588.
- [9] FLORIO, D.Z.; FONSECA F.C.; MUCCILLO E.N.S.; MUCCILLO R. Materiais cerâmicos para células a combustível, En: Cerâmica, 2004, vol. 50, p. 275-290.
- [10] MARTINS, R.F.; BRANT, M.C.; DOMINGUES, R.Z.; PANIAGO, R.M.; SAPAG, K.; MATENCIO, T. Synthesis and characterization of NiO-YSZ for SOFCs. En: Materials Research Bulletin, 2009, vol. 44 (2), p. 451-456.
- [11] BENYOUCEF, A.; KLEIN, D.; CODDET, C.; BENYOUCEF, B. Development and characterization of (Ni, Cu, Co)-YSZ and Cu-Co-YSZ cermets anode materials for SOFC application. En: Surface and Coating Technology, 2008, Vol. 202 (10), pp. (2202-2207), ISSN 0257-8972.

- [12] RINGUEDE, A.; LABRINCHA, J.A.; FRADE, J.R. A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes. En: Solid State Ionics, 2001, vol. 141-142, pp. (549-557).
- [13] ALVARADO, J., ÁVALOS, L. Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). En: Revista Mexicana de Física, 2013, vol. 59 (1), p. 66-87.
- [14] FERGUS, J.; HUI, R.; LI, X.; WILKINSON, D.P.; ZHANG, J.J. Solid oxide fuel cells: materials properties and performance. CRC Press, 2009, London, UK, ISBN 978-1-4200-8883-0.
- [15] TAO, S.; IRVINE, J. Synthesis and Characterization of $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, a Redox-Stable, Efficient Perovskite Anode for SOFCs. En: Journal of The Electrochemical Society, 2004, 151(2). DOI:10.1149/1.1639161.
- [16] YOO, K.B.; CHOI, G.M. LST–GDC composite anode on LaGaO₃-based solid oxide fuel cell. En: Solid State Ionics, Article in Press, 2010, ISSN 0167-2738.
- [17] ZHA, S.; TSANG, P; CHENG, Z.; LIU, M. Electrical properties and sulfur tolerance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ under anodic conditions. En: Journal of Solid State Chemistry, 2005, vol. 178, 1844-1850.

- [18] SINGHAL, S.C. & KENDALL, K. High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design, and applications. Elsevier Science Ltd, 2003, Oxford, UK. ISBN 1-85617-387-9.
- [19] ASAKA, T.; NEMOTO, K.; KIMOTO, K.; ARIMA, T.; MATSUI, Y. Crystallographic superstructure of Ti-doped hexagonal YMnO₃. En: Physical Review B, 2005, vol. 71, pp. 014114-1 - 014114-6.
- [20] SMITH, A. E. Functional Transition Metal Oxides: Structure-property Relationships. Tesis de Doctorado en química. Oregon: Universidad estatal de Oregon. Facultad de ciencias, 2010, p. 312 p.
- [21] SALVADOR, P.A.; DOAN, T.; MERCEY, B.; RAVEAU, B. Stabilization of YMnO₃ in a Perovskite Structure as a Thin Film. En: Chem. Mater., 1998, pp 2592-2595.
- [22] PENG, J. Structure-property Relationships of Oxides with Hexagonal AMO₃ and Brownmillerite Related Structures. Tesis de grado Doctor en filosofía en química. Oregon: Universidad estatal de Oregon. Facultad de ciencias, 2012, p. 181 p.
- [23] MORENO BOTELLO, Z. L. Síntesis y estudio del compuesto YMnO₃ puro y dopado como materiales de ánodo en celdas de combustible SOFC.

Bucaramanga: Tesis pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniera Química. 2012.

- [24] ISMAILZADE, H.; SMOLENSKII, G. A.; NESTERENKO, V. I.; AGAEV, F.A. X-Ray and electric investigations of the systems $Y(Mn_{1-x}B_x)O_3$ ($B= Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}$). En: Phys. Status Solid, 1971, A. 5, 83.
- [25] MELO, X; DOMÍNGUEZ, O. Estudio de la familia $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($x= 0,1; 0,3; 0,5$) como ánodo de celda de combustible de óxido sólido SOFC. Bucaramanga. Tesis Pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniera Química. 2015.
- [26] VELA, F.; KOOP, C.I. Síntesis y estudio de materiales $(Y,Zr)(Mn,M)O_{3-\delta}$ con $M=Ti, Al$ como material de electrodo para celdas SOFC. Bucaramanga. Tesis pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. 2014.
- [27] WU, Y. Guides d'onde planaires de $Y_2O_3, Y_2O_3: Tb^{3+}$ et de YAG élaborés par voie sol-gel: analyse structurale et optique. Francia. Tesis de Doctorado. Université Claude Bernard- Lyon. 2005.
- [28] GIBBS, A. S.; KNIGHT, K.; LIGHTFOOT, P. High-temperature phase transitions of hexagonal $YMnO_3$. En: Physical Review B., 2010, vol. 83, pp. 094111-1-094111-9.

- [29] SHANNON, R. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. En: Acta Crystal, 1976, vol. A 32, pp. 751-767.
- [30] HOWARD, C. J.; CAMPBELL, B. J.; STOKES, H. T.; CARPENTER, M. A.; THOMSON, R. I. Crystal and magnetic structures of hexagonal Structural YMnO₃. En: Acta Cryst., 2013, B69, 534-540.
- [31] KUO, C. K.; LEE, Y. H.; FUNG, K. Z.; WANG, M. C. Effect of Y₂O₃ addition on the 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.
- [32] LAMAS, D. G.; WALSOE DE RECA, N. E. X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders En: Journal of Materials Science. 2000, vol. 35 (22), p. 5563-5567.
- [33] TRAQUEIA, L. S. M.; PAGNIER, T.; MARQUES, F. M. B. Structural and Electrical Characterization of Titania-Doped YSZ. En: Journal of the European Ceramic Society, 1997, vol 17. 1019-1026.
- [34] MORI, M.; HIEI, Y.; ITOH, H.; TOMPSETT, G. A.; SAMMES, N. M. Evaluation of Ni and Ti-doped Y₂O₃ stabilized ZrO₂ cermet as an anode in high-temperature solid oxide fuel cells. En: Solid State Ionics, 2003, vol. 160, 1-14.

- [35] KAISER, A.; FEIGHERY, A.J.; FAGG, D.P.; IRVINE, J.T.S. Electrical Characterization of Highly Titania Doped YSZ. *En: Ionics*, 1998, vol 44, 215-219.
- [36] COLOMER, M.T.; MACZKA, M. Mixed conductivity, structural and microstructural characterization of titania-doped yttria tetragonal zirconia polycrystalline/titania-doped yttria stabilized zirconia composite anode matrices. *En: Journal of Solid State Chemistry*, 2011, vol. 184, 365-372.
- [37] DATURI M.; CREMONA, A.; MILELLA, F.; BUSCA, G.; VOGNA, E. Characterisation of zirconia–titania powders prepared by coprecipitation. *En: J. Eur. Ceram. Soc.*, 1998, vol. 18 (8), 1079-1087.
- [38] ZHAO, M.; REN, X.; PAN, W. Effect of Lattice Distortion and Disorder on the Mechanical Properties of Titania-Doped Yttria-Stabilized Zirconia. *En: J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, vol. 97 (5), 1566-1571.
- [39] GEORGE, A.; SOLOMON, S.; THOMAS, J.K; JOHN, A. Characterizations and electrical properties of ZrTiO₄ ceramic. *En: Materials Research Bulletin*, 2012, vol. 47, 3141-3147.
- [40] DURAN MARTÍNEZ, F.L. Síntesis y caracterización del material La_{0,5}Sr_{1,5}MnO₄ de estructura Ruddlesden-Popper (n=1) como material de ánodo de celdas de combustible SOFC. Bucaramanga. Tesis Pregrado en

Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniera Química. 2012.

BIBLIOGRAFÍA

ALVARADO, J., ÁVALOS, L. Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). En: Revista Mexicana de Física, 2013, vol. 59 (1), p. 66-87.

AMADO, R.S.; MALTA, F.B.; GARRIDO, F.M.S.; MEDEIROS, M.E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. En: Química Nova, 2007, vol. 30, p. 189-197.

ASAKA, T.; NEMOTO, K.; KIMOTO, K.; ARIMA, T.; MATSUI, Y. Crystallographic superstructure of Ti-doped hexagonal YMnO₃. En: Physical Review B, 2005, vol. 71, pp. 014114-1 - 014114-6.

BENYOUCEF, A.; KLEIN, D.; CODDET, C.; BENYOUCEF, B. Development and characterization of (Ni, Cu, Co)-YSZ and Cu-Co-YSZ cermets anode materials for SOFC application. En: Surface and Coating Technology, 2008, vol. 202 (10), pp. (2202-2207), ISSN 0257-8972.

COLOMER, M.T.; MACZKA, M. Mixed conductivity, structural and microstructural characterization of titania-doped yttria tetragonal zirconia polycrystalline/titania-doped yttria stabilized zirconia composite anode matrices. En: Journal of Solid State Chemistry, 2011, vol. 184, 365-372.

DATURI M.; CREMONA, A.; MILELLA, F.; BUSCA, G.; VOGNA, E. Characterisation of zirconia–titania powders prepared by coprecipitation. En: J. Eur. Ceram. Soc., 1998, vol. 18 (8), 1079-1087.

DURAN MARTÍNEZ, F.L. Síntesis y caracterización del material $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ de estructura Ruddlesden-Popper ($n=1$) como material de ánodo de celdas de combustible SOFC. Bucaramanga. Tesis Pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniera Química. 2012.

EG&G Technical Services, Inc. Fuel Cell Handbook, Seventh ed., West Virginia, USA: Morgantown, 2004.

FERGUS, J.; HUI, R.; LI, X.; WILKINSON, D.P.; ZHANG, J.J. Solid oxide fuel cells: materials properties and performance. CRC Press, 2009, London, UK, ISBN 978-1-4200-8883-0.

FLORIO, D.Z.; FONSECA F.C.; MUCCILLO E.N.S.; MUCCILLO R. Materiais cerâmicos para células a combustível, En: Cerâmica, 2004, vol. 50, p. 275-290.

GEORGE, A.; SOLOMON, S.; THOMAS, J.K; JOHN, A. Characterizations and electrical properties of ZrTiO_4 ceramic. En: Materials Research Bulletin, 2012, vol. 47, 3141-3147.

GIBBS, A. S.; KNIGHT, K.; LIGHTFOOT, P. High-temperature phase transitions of hexagonal YMnO₃. En: Physical Review B., 2010, vol. 83, pp. 094111-1- 094111-9.

HOWARD, C. J.; CAMPBELL, B. J.; STOKES, H. T.; CARPENTER, M. A.; THOMSON, R. I. Crystal and magnetic structures of hexagonal Structural YMnO₃. En: Acta Cryst., 2013, B69, 534-540.

ISMAILZADE, H.; SMOLENSKII, G. A.; NESTERENKO, V. I.; AGAEV, F.A. X-Ray and electric investigations of the systems Y(Mn_{1-x}B_x)O₃ (B= Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺). En: Phys. Status Solid, 1971, A. 5, 83.

KAISER, A.; FEIGHERY, A.J.; FAGG, D.P.; IRVINE, J.T.S. Electrical Characterization of Highly Titania Doped YSZ. En: Ionics, 1998, vol 44, 215-219.

KUO, C. K.; LEE, Y. H.; FUNG, K. Z.; WANG, M. C. Effect of Y₂O₃ addition on the 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.; WALSOE DE RECA, N. E. X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders. En: Journal of Materials Science. 2000, vol. 35 (22), p. 5563-5567.

MARTINS, R.F.; BRANT, M.C.; DOMINGUES, R.Z.; PANIAGO, R.M.; SAPAG, K.; MATENCIO, T. Synthesis and characterization of NiO-YSZ for SOFCs. En: Materials Research Bulletin, 2009, vol. 44 (2), p. 451-456.

MELO, X; DOMÍNGUEZ, O. Estudio de la familia $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($x= 0,1; 0,3; 0,5$) como ánodo de celda de combustible de óxido sólido SOFC. Bucaramanga. Tesis Pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. 2015.

MINH, N.Q. Ceramic fuel cells. En: J. Am. Ceram. Soc., 1993, vol. 76, p. 563-588.

MORENO BOTELLO, Z. L. Síntesis y estudio del compuesto $YMnO_3$ puro y dopado como materiales de ánodo en celdas de combustible SOFC. Bucaramanga: Tesis pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. 2012.

MORI, M.; HIEI, Y.; ITOH, H.; TOMPSETT, G. A.; SAMMES, N. M. Evaluation of Ni and Ti-doped Y_2O_3 stabilized ZrO_2 cermet as an anode in high-temperature solid oxide fuel cells. En: Solid State Ionics, 2003, vol. 160, 1-14.

NASCIMENTO, A.C.; MOHALLEM N.D.S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. En: Cerâmica, 2009, vol. 55, p. 46-52.

NÓBREGA, S.D. Fabricação e testes de células a combustível de óxido sólido a etanol direto usando camada catalítica. Tese de Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. São Paulo: Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. 2013.

PAZ, R., SILVA, M. A., MAGALHÃES, L. A., GOMES L. S., SOARES, J. Revisão: A utilização de etanol em célula a combustível de óxido sólido. En: Química Nova, 2012, vol. 35 (8), p. 1-9.

PENG, J. Structure-property Relationships of Oxides with Hexagonal AMO₃ and Brownmillerite Related Structures. Tesis de grado Doctor en filosofía en química. Oregon: Universidad estatal de Oregon. Facultad de ciencias, 2012, p. 181 p.

RINGUEDE, A.; LABRINCHA, J.A.; FRADE, J.R. A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes. En: Solid State Ionics, 2001, vol. 141-142, pp. (549-557).

SALVADOR, P.A.; DOAN, T.; MERCEY, B.; RAVEAU, B. Stabilization of YMnO₃ in a Perovskite Structure as a Thin Film. En: Chem. Mater., 1998, pp 2592-2595.

SHANNON, R. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. En: Acta Crystal, 1976, vol. A 32, pp. 751-767.

SINGHAL, S.C. & KENDALL, K. High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design, and applications. Elsevier Science Ltd, 2003, Oxford, UK. ISBN 1-85617-387-9.

SINGHAL, S.C. Advances in solid oxide fuel cell technology. En: Solid State Ionics, 2000, vol. 135, p. 305-313.

SMITH, A. E. Functional Transition Metal Oxides: Structure-property Relationships. Tesis de Doctorado en química. Oregon: Universidad estatal de Oregon. Facultad de ciencias, 2010, p. 312 p.

SUN, C.; STIMMING, U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. En: Journal of Powder Sources, 2007, vol. 171, p. 247-260.

TAO, S.; IRVINE, J. Synthesis and Characterization of $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, a Redox-Stable, Efficient Perovskite Anode for SOFCs. En: Journal of The Electrochemical Society, 2004, 151(2). DOI:10.1149/1.1639161.

TRAQUEIA, L. S. M.; PAGNIER, T.; MARQUES, F. M. B. Structural and Electrical Characterization of Titania-Doped YSZ. En: Journal of the European Ceramic Society, 1997, vol 17. 1019-1026.

VELA, F.; KOOP, C.I. Síntesis y estudio de materiales $(Y,Zr)(Mn,M)O_{3-\delta}$ con $M=Ti, Al$ como material de electrodo para celdas SOFC. Bucaramanga. Tesis pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. 2014.

WU, Y. Guides d'onde planaires de Y_2O_3 , $Y_2O_3: Tb^{3+}$ et de YAG élaborés par voie sol-gel: analyse structurale et optique. Francia. Tesis de Doctorado. Université Claude Bernard- Lyon. 2005.

YOO, K.B.; CHOI, G.M. LST–GDC composite anode on $LaGaO_3$ -based solid oxide fuel cell. En: Solid State Ionics, Article in Press, 2010, ISSN 0167-2738.

ZHA, S.; TSANG, P; CHENG, Z.; LIU, M. Electrical properties and sulfur tolerance of $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{1-x}Mn_xO_3$ under anodic conditions. En: Journal of Solid State Chemistry, 2005, vol. 178, 1844-1850.

ZHAO, M.; REN, X.; PAN, W. Effect of Lattice Distortion and Disorder on the Mechanical Properties of Titania-Doped Ytria-Stabilized Zirconia. En: J. Am. Ceram. Soc., 2014, vol. 97 (5), 1566-1571.

ANEXOS

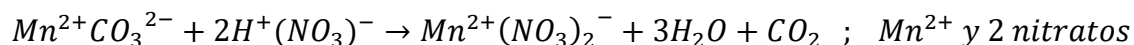
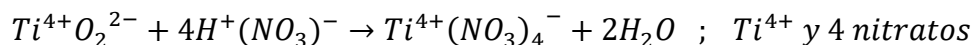
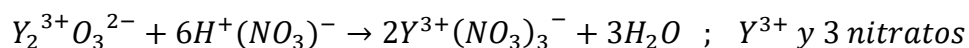
Anexo A. Características de los diferentes tipos de Celdas de Combustible

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatura de operación	65-220	60-120	50-120	160-220	500-800	500-1000
Electrolito	KOH (líquido)	Membrana polimérica (Nafión)	Nafión	H_3PO_4	Carbonatos Li, Na, K	$(Zr, Y)O_2$
Aplicaciones	Transportes, militares, espaciales y sistemas de almacenamiento de energía			Sistemas de fuerza descentralizados	Transporte y sistemas descentralizados.	
Utilización	Plantas pequeñas 5-150 KW	Plantas pequeñas 5-250 KW	Plantas pequeñas 5 KW	Plantas pequeñas y medianas 50KW-11 MW	Plantas pequeñas y medianas 100KW-2 MW	Plantas pequeñas 100-250 KW
Ion transportado en el electrolito	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Combustible	H_2	H_2	CH_3OH	H_2	C_xH_y	C_xH_y
Ventajas	Mejores prestaciones de corriente debido a su rápida reacción catódica	Baja temperatura. Arranque rápido. Electrolito Sólido.	Combustible líquido, tecnología cercana a la PEM.	Posible eficiencia de 85% con cogeneración de calor.	Altas temperaturas: mejor conductividad y mayor corriente.	Altas temperaturas: mejor conductividad y mayor corriente.
Desventajas	Requiere eliminación de CO_2 del oxidante y combustible.	H_2 puro. Catalizadores costosos.	Lentitud de reacción comparada con la PEM. Migración de combustible del ánodo al cátodo a través de la membrana	Catalizador de Pt. Corriente y potencia bajas; peso y tamaño adecuados.	Altas temperaturas facilitan ruptura de elementos.	Altas temperaturas facilitan ruptura de elementos.

Fuente: Adaptada de [1] y [40]

Anexo B. Síntesis sol-gel $Y_{1-x}Ti_xO_3$

En una campana de extracción y sobre una placa de calentamiento, se adiciona a un vaso de precipitado de 250 mL una cantidad suficiente de agua destilada para disolver la cantidad estequiométrica de ácido cítrico (previamente pesada), el cual es el encargado de la complejación al reaccionar con la misma cantidad de cationes (por la naturaleza exotérmica de la reacción se recomienda adicionar un exceso del mismo, 3 citratos por cationes), a continuación con la ayuda de una pipeta se agrega ácido nítrico, este último con el fin de que se formen los nitratos esperados, para una mejor dilución se debe agregar un exceso del ácido nítrico.



La solución acida anterior se vierte en un balón de 250 mL donde se adiciona el precursor Y_2O_3 y un agitador magnético, la temperatura de la placa se posiciona alrededor de los 200 °C, con una agitación constante de 500 rpm. El balón se conecta a un sistema de reflujo cerrado para evitar el escape de la solución ácida, y se coloca dentro de un baño de glicerina para asegurar el flujo homogéneo del calor.

Como indicativo de la total disolución del Y_2O_3 se obtiene de nuevo una solución transparente la cual se trasvasa del balón al vaso de precipitados, donde se agrega el siguiente precursor el $MnCO_3$, el cual al entrar en contacto con la solución acida expide efervescencia, claro indicio de la salida del CO_2 , en esta etapa se calienta la mezcla a 90°C y 220 rpm. Durante los primeros instantes se tapa el vaso con un vidrio reloj para evitar la salida de los ácidos y lograr una rápida disolución, hasta obtener una solución con un color amarillo intenso el cual indica que el precursor esta disuelto.

A continuación se retira el vidrio reloj de la solución a fin de concentrar los precursores por medio de la reducción del volumen de la solución y evaporar los residuos existentes, finalmente se adiciona la cantidad necesario del isopropóxido de titanio estabilizado en una solución de ácido cítrico y etilenglicol, con el fin de dopar la estructura con titanio y dar paso a la polimerización, papel que es llevado a cabo por el etilenglicol (la cantidad necesaria de etilenglicol se toma de un balance de las funciones del ácido cítrico que van a reaccionar con el alcohol, por un lado el etilenglicol tiene 2 funciones y el ácido 3, luego se necesitan 3 etilenglicol para que reaccionen con 2 ácidos). Este último paso se lleva a cabo en un rango de temperatura de 80-100 °C y 400 rpm. La agitación constante perdura hasta que inicie el proceso de polimerización, de ahí en adelante se retira el agitador magnético y se continua con solo la acción de la temperatura, hasta lograr una mezcla viscosa con un tenue color amarillo, momento en el cual se obtiene el gel.

Anexo C. Generalidades del programa FULLPROF

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

El 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 [29, 30].

- 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:

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

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

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

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

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).

$$R_B = \sum |I_o - I_c| / \sum |I_o|$$

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

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

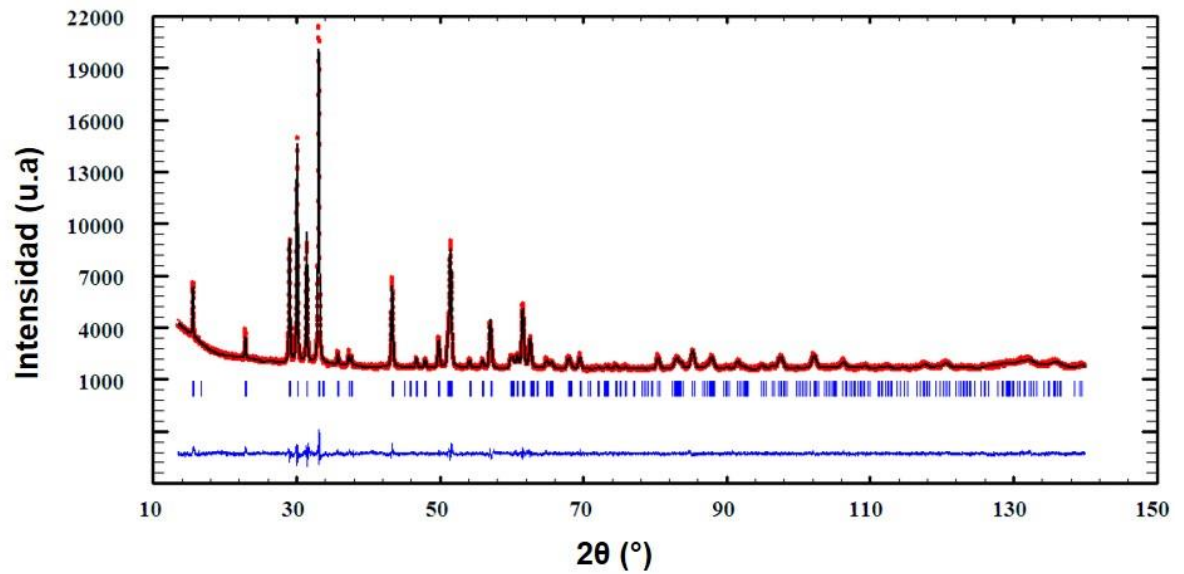
demás parámetros de ajuste del perfil de difracción son altos. Por lo tanto, éstos últimos sólo pueden utilizarse para comparar calidades de ajuste de una estructura a un conjunto de datos si los parámetros de ajuste del perfil completo son comparables.

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 WinPLOTR). 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 [31].¹

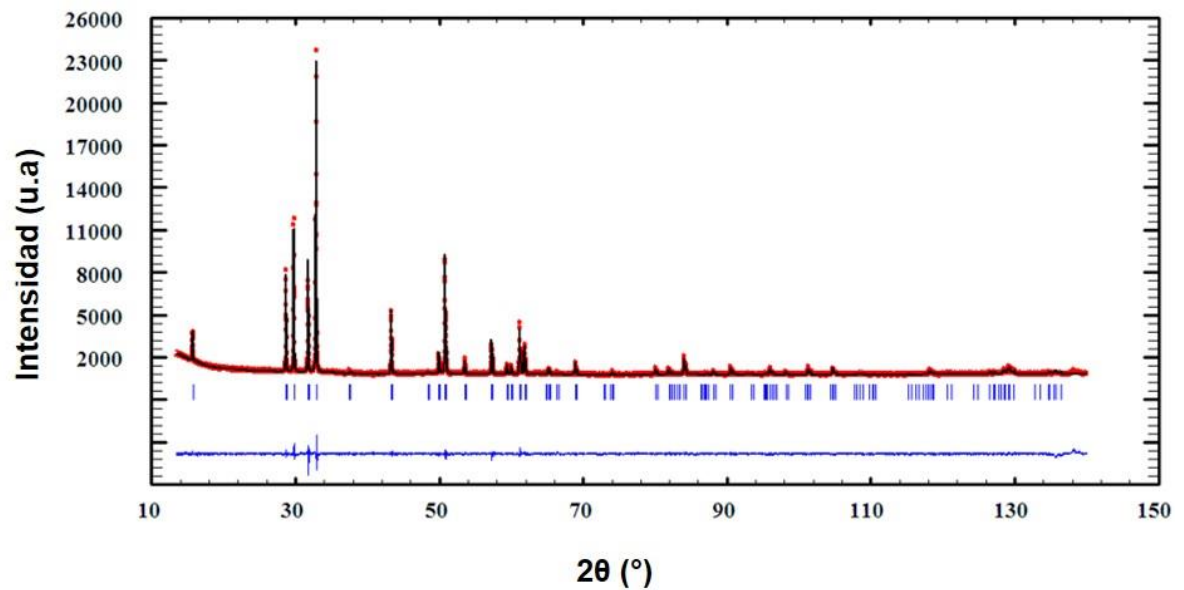
¹ SANDOVAL, Mónica V., Notas personales (UIS, 2012)

Anexo D. Resultados gráficos de los refinamientos LeBail de las fases YMnO_3 e $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$

YMnO_3

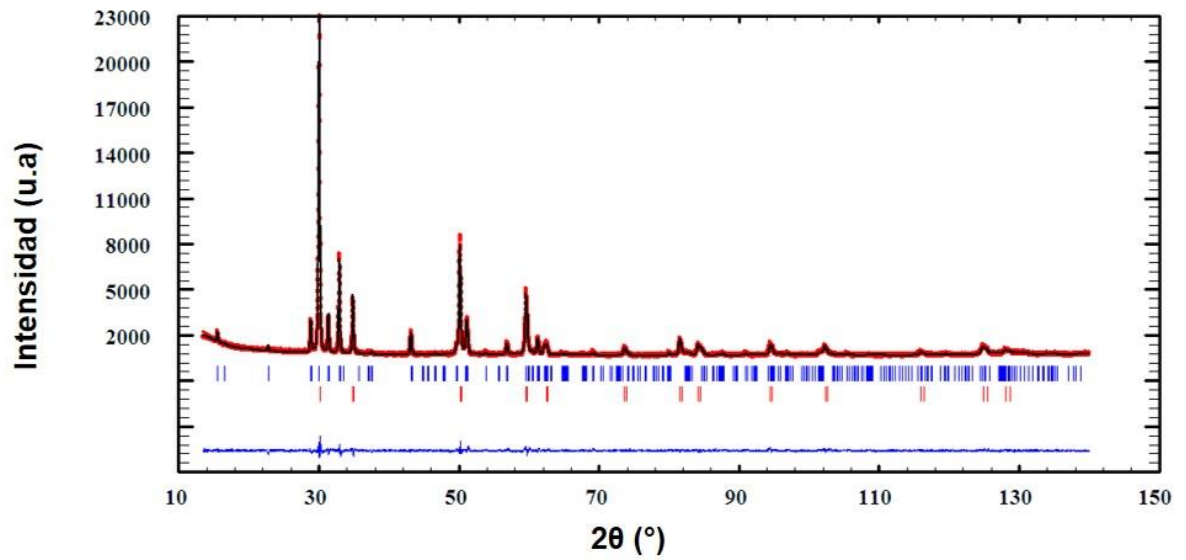


$\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$

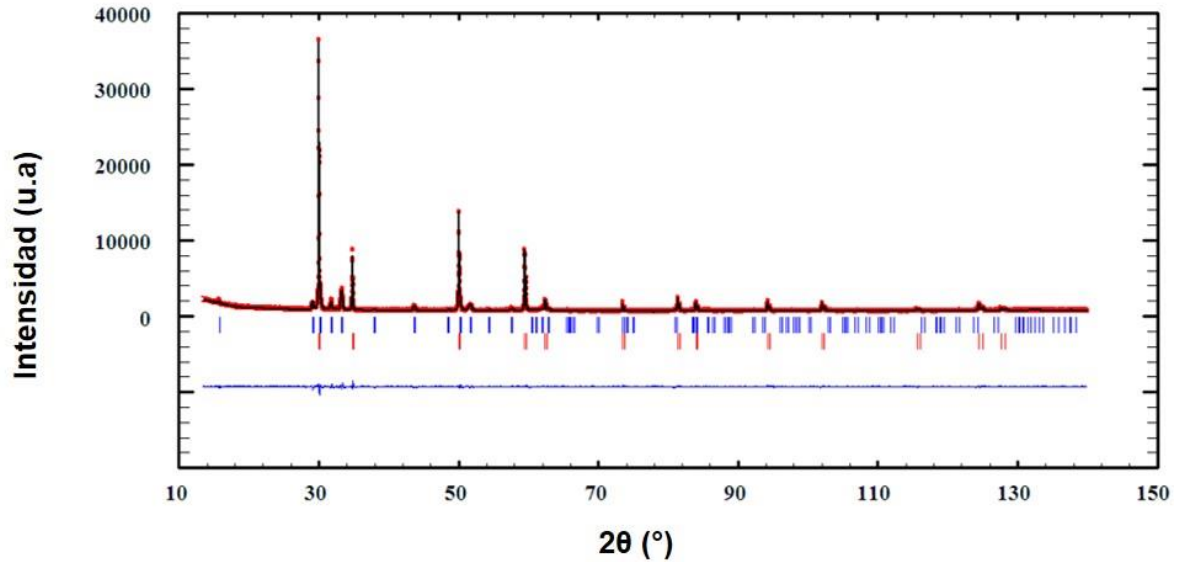


Anexo E. Resultados gráficos de los refinamientos LeBail de las composiciones $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) antes y después de la prueba de reactividad con el electrolito YSZ.

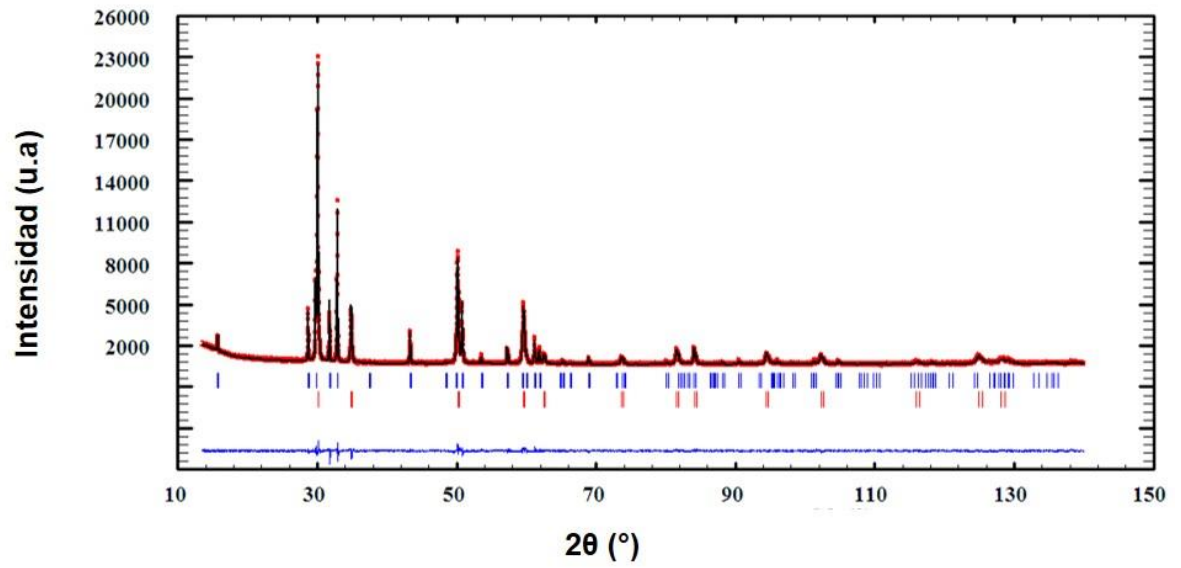
$YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3/YSZ$ Antes



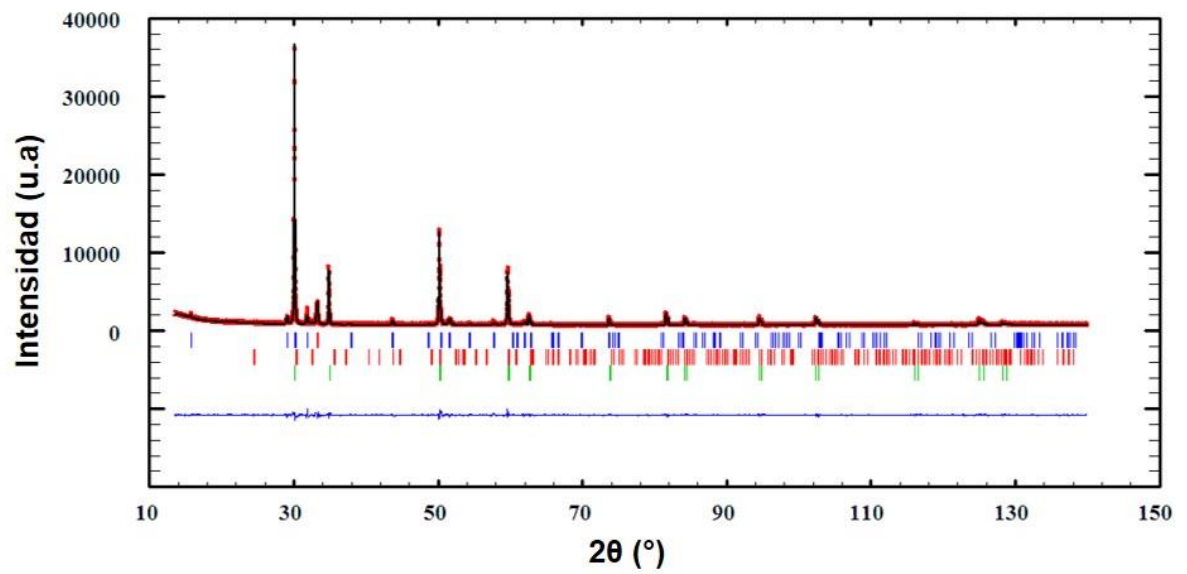
$YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3/YSZ$ Después



YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃/YSZ Antes

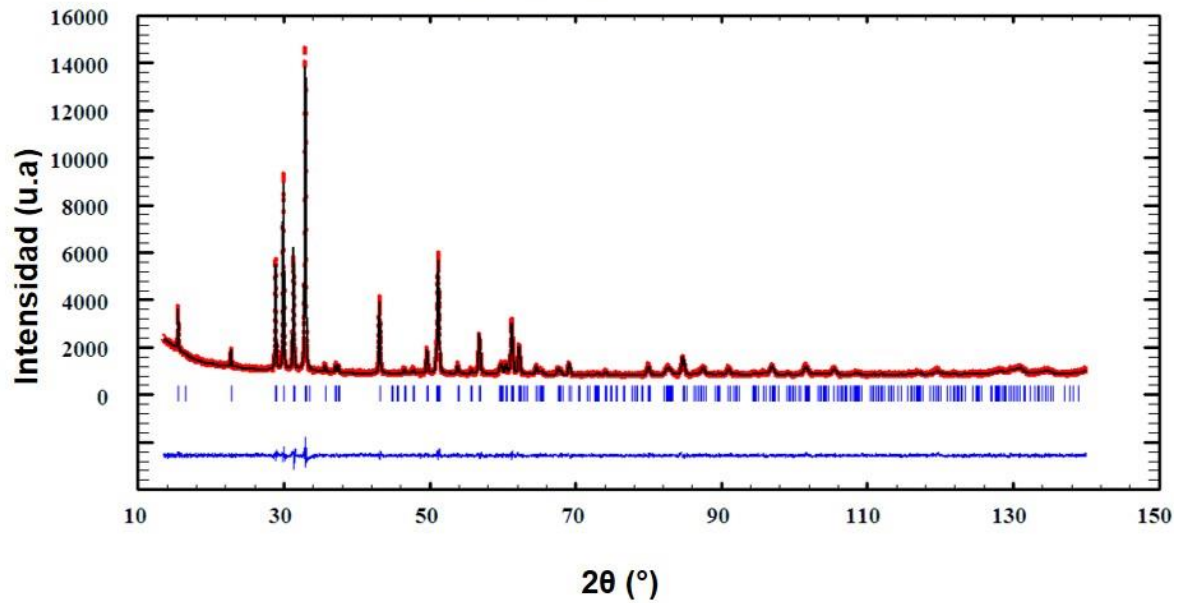


YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃/YSZ Después

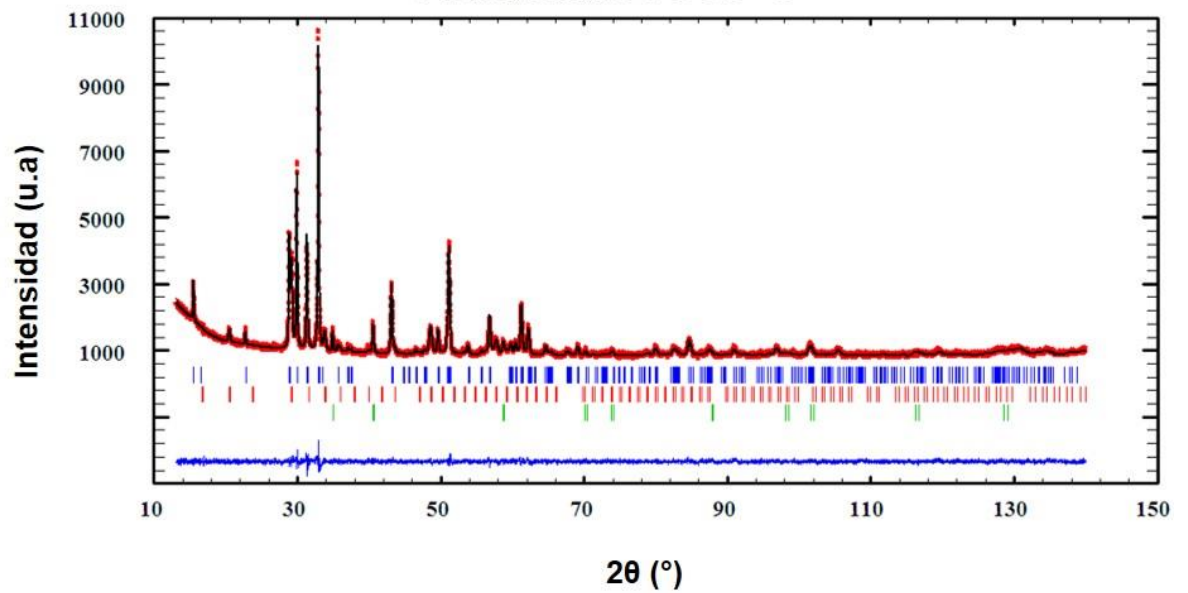


Anexo F. Resultados gráficos de los refinamientos LeBail de las composiciones $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) después de la prueba de estabilidad bajo atmósfera reductora a $700^\circ C$ y $800^\circ C$.

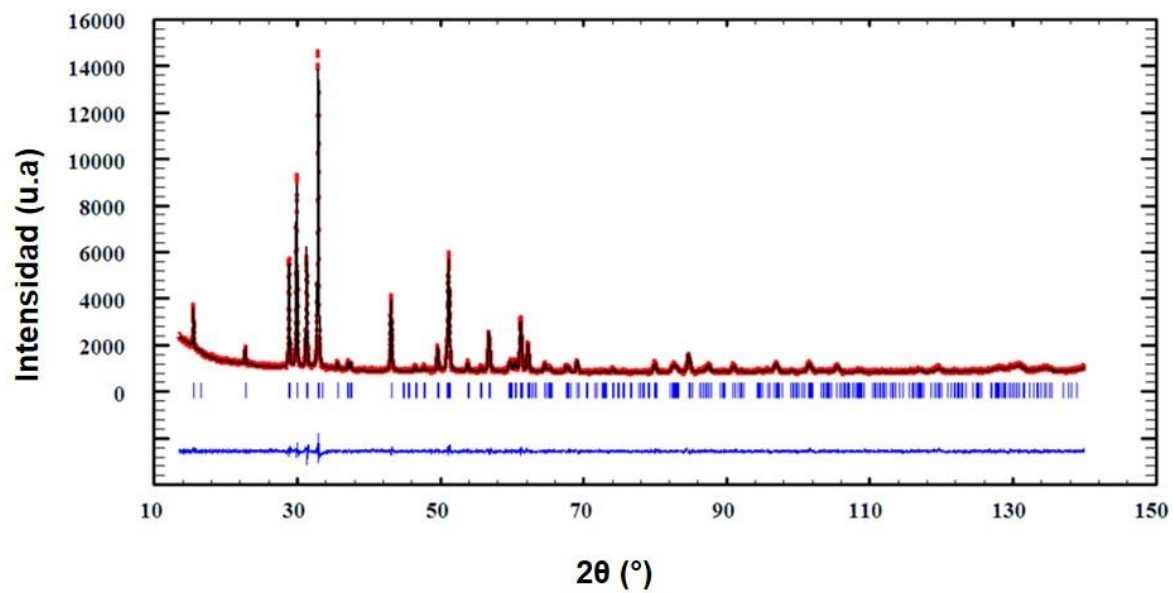
$YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$ $700^\circ C$



$YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$ $800^\circ C$



YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃ 700°C



YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃ 800°C

