

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES
PERTENECIENTES AL SISTEMA $YAl_{1-x}M_xO_3$ (M=Mn, Fe, Cu-Ti) CON
POTENCIAL APLICACIÓN COMO PIGMENTOS O LUMINÓFOROS
INORGÁNICOS**

**NORA ANDREA GUERRERO GÓMEZ
MYRIAM YANETH TORRES GARCÍA**

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

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES
PERTENECIENTES AL SISTEMA $YAl_{1-x}M_xO_3$ (M=Mn, Fe, Cu-Ti) CON
POTENCIAL APLICACIÓN COMO PIGMENTOS O LUMINÓFOROS
INORGÁNICOS**

**NORA ANDREA GUERRERO GÓMEZ
MYRIAM YANETH TORRES GARCÍA**

**Trabajo de grado para optar por el título de
INGENIERO QUÍMICO**

Director

Ph.D. GILLES HENRI GAUTHIER

Co-director

Ph.D. MARIO ALBERTO MACÍAS LÓPEZ

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

2015

Dedicatoria

A Dios por brindarme la sabiduría y el temple para cumplir con éxito las metas propuestas en esta etapa estudiantil.

A mi Mamita por creer en mí y apoyarme a pesar de la distancia en cada uno de las decisiones para el logro de este gran paso.

A mi papá, que aún con su particular forma de ser, siempre confió en mí y en mis capacidades.

A mi Tuchis, que con sus consejos y regaños me enseñó a ver la vida de manera diferente y a disfrutar cada día como si fuera el último.

A mis hermanos John, Pacho y Lina por su cariño y su inmenso apoyo ante las adversidades presentadas durante esta etapa.

A mi primo Diego, por ser como mi hermano, que con su sonrisa y sus ocurrencias me inspire para seguir luchando por mis sueños.

A mi abuelita Irene, por enseñarme que con dedicación y disciplina todo se puede lograr.

A mi inolvidable combo: Vivi, Liz y Anlu, por ayudarme a descubrir el verdadero significado de la amistad. Nunca las olvidaré.

A mis dos queridos petroleros Yeca y Sebas que desde el inicio de esta carrera fueron un apoyo incondicional para el cumplimiento de este sueño.

Myriam Faneth Torres García

Dedicatoria

*A Dios, Señor creador de todo cuanto existe, por permitirme aprender,
a través de la ingeniería, una parte de su maravilloso mundo....*

*A mi amada madre, Esther Gómez, sin cuyo esfuerzo no hubiera sido
posible este sueño, siempre me has dado lo mejor de ti.*

A mi querida familia, por su valiosa compañía.

*A la Universidad Industrial de Santander, Alma Mater, por
abrirme las puertas al conocimiento.*

*Al Doctor Gilles H. Gauthier, apreciado profesor, por su paciente
orientación y gran carisma.*

A mis amigos de últimos semestres, con quienes compartí buenos momentos.

*A la familia Pico Vargas, por ser como mi segunda familia durante
esta etapa.*

*A mis amigas Mayely Jaimés y María Isabel Sandoval por su
hermosa amistad y cariño.*

Yo puse mi esfuerzo, yo puse mi afán. Tú pusiste Señor, lo demás...

Nora Andrea Guerrero Gómez

AGRADECIMIENTOS

A Dios por regalarnos el día a día para la realización y posible culminación de este proyecto, por darnos sabiduría y apoyo en cada una de las actividades que hicieron parte de este camino.

Al doctor Gilles Gauthier por su orientación, su dedicación y compromiso durante el desarrollo de este trabajo de investigación, además por brindarnos una mano amiga que ante cualquier problema nos demostró su apoyo y nos guió para crecer tanto profesionalmente como personalmente.

Al doctor Mario Macías por su continua colaboración y dirección, por compartir sus conocimientos que fueron fundamentales para el desarrollo de este proyecto.

A cada uno de los integrantes del grupo de investigación Interfase por sus aportes en el desarrollo de este proyecto, en especial a la Ing. Zulma Moreno por su apoyo incondicional y su colaboración continúa en el alcance de esta meta.

Al Laboratorio de Rayos-X del Parque Tecnológico Guatiguará adscrito a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión, por su colaboración en los estudios realizados.

A la Universidad Industrial de Santander, en especial a la Escuela de Ingeniería Química, por acogernos y brindarnos excelentes maestros que nos formaron como profesionales integrales.

Al Laboratorio de Procesos de la Escuela de Ingeniería Química, a cargo de los técnicos Luis Eduardo Pérez y Wilson Eduardo Pérez por su colaboración durante el proceso de investigación.

Finalmente a todas las personas que de una u otra forma contribuyeron en la realización de este trabajo de investigación.

CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	16
1. METODOLOGÍA.....	21
1.1 PREPARACIÓN DE MATERIALES	21
1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	23
1.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	23
1.2.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	24
1.2.4 Reflectancia difusa.....	24
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	25
2.1 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES PARA LA SÍNTESIS DE $YAlO_3$	25
2.1.1 Análisis termogravimétrico de cenizas gel-citrato	25
2.1.2 Matriz de síntesis de la fase $YAlO_3$ variando temperatura y tiempo.....	26
2.2 BÚSQUEDA DE LA FASE HEXAGONAL PURA.....	28
2.2.1 Identificación de la impureza.....	28
2.2.2 Formación de la impureza YAM.....	29
2.2.3 Identificación de unidades de carbonato en $YAlO_3$	30
2.3 SERIE SOBRE-ESTEQUIOMÉTRICA $YAl_{1+x}(CO_3)_yO_{3+\delta}$ ($x = 0,05-0,3$)	31
2.4 SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LOS MATERIALES $YAl_{1,15-x}M_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ ($M = Mn, Fe, Cu-Ti$).....	37
2.4.1 Síntesis y caracterización de las fases $YAl_{1,15-x}Mn_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$	37
2.4.2 Síntesis y caracterización de las fases $YAl_{1,15-x}Fe_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$	39
2.4.3 Síntesis y caracterización de las fase $YAl_{1,15-x}(Cu-Ti)_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$	42
3. CONCLUSIONES.....	45
4. RECOMENDACIONES	46
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47
BIBLIOGRAFÍA.....	51
ANEXOS	55

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Diagrama de metodología experimental	21
Figura 2. Descomposición por ATG en aire de las cenizas del gel citrato/nitrato precursor de $YAlO_3$	26
Figura 3. Patrones de DRX de materiales $YAlO_3$ calcinados a (a) $900^\circ C$, (b) $950^\circ C$ y (c) $1000^\circ C$ por diferentes tiempos	27
Figura 4. Geometrías correspondientes a (a) la bipirámide trigonal y (b) el carbonato trigonal.	29
Figura 5. Espectroscopía infrarroja para la muestra $YAlO_3$ preparada a $950^\circ C$ -30 min.	31
Figura 6. Patrones de DRX de materiales $YAl_{1+x}(CO_3)_yO_{3+\delta}$ calcinados a $950^\circ C$ por 30 min.	32
Figura 7. Patrón de DRX de material $YAl_{1,15}(CO_3)_yO_{3+\delta}$ calcinado a $1000^\circ C$ por 1 hora.....	33
Figura 8. Patrones de DRX del material $YAl_{1,15}(CO_3)_yO_{3+\delta}$ calcinado con una rampa de $300^\circ C/h$ a $750^\circ C$, $850^\circ C$ y $950^\circ C$ por 1 hora.....	34
Figura 9. Espectro infrarrojo para el material $YAl_{1,15}(CO_3)_yO_{3+\delta}$	35
Figura 10. Análisis termogravimétrico en aire de las cenizas $YAl_{1,15}(CO_3)_yO_{3+\delta}$...	36
Figura 11. Patrones de DRX de $YAl_{1,15-x}Mn_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ calcinados a $950^\circ C$ por 30 min.	38
Figura 12. Espectros de reflexión difusa del óxido $YAl_{1,15-x}Mn_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ después de la transformación de Kubelka-Munk	39
Figura 13. Patrones de DRX de $YAl_{1,15-x}Fe_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ calcinados a $950^\circ C$ por 30 min.	40
Figura 14. Espectros de reflexión difusa del óxido $YAl_{1,15-x}Fe_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ después de la transformación de Kubelka-Munk	41
Figura 15. Patrones de DRX de $YAl_{1,15-x}(Cu-Ti)_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ calcinados a $950^\circ C$ -30 min.	43

Figura 16. Espectros de reflexión difusa del óxido $YAl_{1,15-x}(Cu-Ti)_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$
después de la transformación de Kubelka-Munk44

LISTA DE ANEXOS

	Pág
ANEXO A. GENERALIDADES SOBRE LOS PIGMENTOS.....	55
ANEXO B. ANTECEDENTES HISTÓRICOS DE LOS PIGMENTOS	57
ANEXO C. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LA FAMILIA YMO_3	59
ANEXO D. TEORÍA DEL CAMPO CRISTALINO (TCC)	60
ANEXO E. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL PROGRAMA FULL-PROF	63
ANEXO F. CÁLCULO APROXIMADO DE LA CANTIDAD DE CARBONATO PRESENTE EN LA FASE $YAl_{1,15}(CO_3)_yO_{3+\delta}$	70
ANEXO G. RESULTADOS DEL ANÁLISIS ELEMENTAL DE LA MUESTRA Y:Al=1:1,15 POR EDXS.....	72
ANEXO H. RESULTADO GRÁFICO DEL REFINAMIENTO ESTRUCTURAL POR MÉTODO RIETVELD DE LA ESTRUCTURA $YAl_{1,15}(CO_3)_yO_{3+\delta}$	73
ANEXO I. PARÁMETROS DE RED OBTENIDOS DE LOS REFINAMIENTOS ESTRUCTURALES POR MÉTODO RIETVELD PARA LAS FASES $YAl_{1,15}$ - $xM_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ (M=Mn, Fe, Cu-Ti)	74

LISTA DE ABREVIATURAS

BPT	Bipiramidal Trigonal
YAG	Fase cristalina cúbica o granate ($Y_3Al_5O_{12}$)
YAM	Fase monoclinica ($Y_4Al_2O_9$)
YAP	Fase ortorrómbica distorsionada con estructura perovskita $YAIO_3$
YAH	Fase hexagonal (h - $YAIO_3$)
DRX	Difracción de Rayos X
FTRI	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier
ATG	Análisis Termogravimétrico
EDXS	Espectroscopia de Rayos X por dispersión de energía
eV	Unidad de energía (electrón-Volt)

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES PERTENECIENTES AL SISTEMA $YAl_{1-x}M_xO_3$ (M=Mn, Fe, Cu-Ti) CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO PIGMENTOS O LUMINÓFOROS INORGÁNICOS¹

AUTORES: NORA ANDREA GUERRERO GÓMEZ, MYRIAM YANETH TORRES GARCÍA²

PALABRAS CLAVE: PIGMENTO INORGÁNICO, CROMÓFORO, SISTEMA $YAlO_3$, MÉTODO SOL-GEL, ESTRUCTURA HEXAGONAL, METALES DE TRANSICIÓN, DIFRACCIÓN DE RAYOS X, CARBONATOS.

Basados en el creciente interés en la búsqueda de nuevos materiales con potencial aplicación como pigmentos inorgánicos amigables al ambiente, se estudió la síntesis, caracterización estructural y óptica de la serie de compuestos $YAl_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,02, 0,05$ y $0,1$) donde el sitio ocupado por el catión Al^{3+} fue reemplazado con cationes cromóforos tales como Mn^{3+} , Fe^{3+} y Cu^{2+}/Ti^{4+} . La preparación de estos materiales se realizó mediante el método sol-gel y su posterior caracterización por la técnica de difracción de rayos X. Inicialmente, el material $YAlO_3$ sintetizado presentó la fase hexagonal (deseada) junto con una estructura de tipo monoclinico (YAM) considerada como impureza. Bajo este resultado, se consideró la posibilidad de manipular variables tales como la temperatura, tiempo de calcinación y relación molar Y/Al con el fin de obtener la fase pura, la cual posteriormente se logró mediante un exceso molar del 15% en Al. Simultáneamente, se realizaron pruebas de espectroscopia de infrarrojo, confirmando la teoría de la presencia de grupos carbonatos en la estructura, los cuales modificarían la estructura reportada para este material, cuya nueva estequiometría sería $YAl_{1,15}(CO_3)_yO_{3+\delta}$. En cuanto a los sistemas $YAl_{1,15-x}Mn_xO_3$, $YAl_{1,15-x}Fe_xO_3$ y $YAl_{1,15-x}(Cu-Ti)_xO_3$, se obtuvieron tonalidades marrón, amarillo y verde respectivamente, por lo que se concluyó que este tipo de material presenta un comportamiento espectroscópico diferente respecto a sistemas similares como $YIn_{1-x}M_xO_3$ y $YGa_{1-x}M_xO_3$ caracterizados por la obtención de colores más intensos.

¹ Proyecto de grado

² Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Gilles Henri Gauthier, Ph.D., Codirector: Mario A. Macías, Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW MATERIALS BELONGING TO SYSTEMS $YAl_{1-x}M_xO_3$ (M=Mn, Fe, Cu-Ti) WITH POTENTIAL APPLICATION AS PIGMENTS OR INORGANIC LUMINOPHORES ³

AUTHOR: NORA ANDREA GUERRERO GÓMEZ, MYRIAM YANETH TORRES GARCÍA⁴

KEYWORDS: INORGANIC PIGMENT, CHROMOPHORE, SYSTEM $YAlO_3$, CITRATE-GEL METHOD, HEXAGONAL STRUCTURE, X-RAY POWDER DIFFRACTION, CARBONATES.

Based on the growing interest in searching for new materials with potential application as environmentally friendly inorganic pigments, the synthesis, structural and optical characterization of the series of compounds $YAl_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,02, 0,05$ y $0,1$) have been studied, where the site occupied by the Al^{3+} cations has been replaced by chromophoric cations such as Mn^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+}/Ti^{4+} . The preparation of these materials was carried out using the sol-gel method and their characterization by the technique of X-ray powder diffraction. Initially, $YAlO_3$ material presented the hexagonal phase, as expected, along with a structure of monoclinic type (YAM) considered as impurity. Such result inferred the possibility of manipulating variables such as heat treatment temperature and time, and Y/Al molar ratio in order to obtain a pure phase, which subsequently was achieved using a molar excess of 15% in Al.

Simultaneously, IR spectroscopy analysis was carried that confirmed the presence of carbonate groups within the structure, modifying the reported structure of the material, for which the new stoichiometry would be $YAl_{1,15}(CO_3)_yO_{3+\delta}$. With regard to $YAl_{1,15-x}Mn_xO_3$, $YAl_{1,15-x}Fe_xO_3$ and $YAl_{1,15-x}(Cu-Ti)_xO_3$ systems, brown, yellow and green hues were obtained respectively. It can be concluded that this type of materials presents an unusual spectroscopic behavior with respect to similar systems such as $YIn_{1-x}M_xO_3$ and $YGa_{1-x}M_xO_3$ characterized by more intense colours.

³ Thesis

⁴Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department. Advisor: Gilles H. Gauthier, PhD., Co-Advisor: Mario A. Macías, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

El color es uno de los elementos de mayor uso por el ser humano para expresar sus ideas y la visión del mundo en general. Usado principalmente en el arte, es encontrado en otras áreas como la moda, la cocina, la salud, la psicología y la industria, por lo que el desarrollo y la búsqueda de nuevos materiales capaces de dar color son inevitables.

Antiguamente, el hombre no tenía una comprensión clara de lo que era el color y su estrecha relación con la luz, pero el progreso de la ciencia permitió ampliar el estudio de este fenómeno físico-químico impulsando la investigación de nuevos materiales que generen coloración. Un ejemplo de ello son los pigmentos (Anexo A), los cuales se definen como materiales que selectivamente absorben y reflejan luz en ciertas longitudes de onda dentro de la región visible del espectro electromagnético.

Los pigmentos se han venido desarrollando casi desde el inicio mismo de la humanidad (ver Anexo B) llegando a desempeñar un papel importante en la industria gracias a su aplicabilidad y versatilidad. Inicialmente, el hombre usó pigmentos de origen biológico, pero la dificultad de producción y el elevado costo que estos representaban, condujeron a la necesidad de introducir los pigmentos sintéticos como una alternativa favorable para proporcionar color a textiles, plásticos, pinturas, productos cerámicos y esmaltes, generando efectos atractivos y propiedades determinadas a las distintas matrices en las cuales son dispersados.

No obstante, muchos de estos pigmentos poseen efectos adversos sobre el organismo humano y el medio ambiente, debido a que son derivados de metales tóxicos como el cadmio y el plomo [1]. Por tal razón, el compromiso ambiental en conjunto con el dinamismo de los nuevos mercados ha requerido que estos materiales cumplan con regulaciones medioambientales dentro de sus procesos de

fabricación y en la naturaleza de sus componentes, con el propósito de desarrollar pigmentos económicos y ecológicos.

Actualmente, en esta búsqueda de nuevos pigmentos se ha destacado el interés por el estudio de pigmentos cerámicos, los cuales poseen gran estabilidad térmica y excelente resistencia química, de manera que pueden ser empleados en productos que requieren condiciones drásticas de proceso [2,3]. Además, podrían ser considerados como reemplazo de pigmentos con altos niveles de toxicidad como Pb_3O_4 (plomo rojo) o PbMoO_4 (molibdato de plomo) [4] y de aquellos pigmentos naturales de difícil extracción o que se encuentran en cantidades pequeñas.

En esta nueva línea de investigación en pigmentos cerámicos, destaca una familia de materiales de matriz YInO_3 , en la cual el ion In^{3+} adopta una coordinación de tipo bipiramidal trigonal (BPT) dentro de una estructura hexagonal (ver Figura C1, Anexo C). Lo particular de este sistema es que al ser sustituido el sitio de In por diferentes elementos de transición se producen materiales con colores intensos y llamativos que posiblemente tendrían una aplicación potencial como pigmentos [5].

La tonalidad azul que se obtiene cuando se introduce el ion Mn^{3+} en sitios BPT de In^{3+} se debe a la simetría particular del campo cristalino que ejercen los iones O^{2-} en los alrededores del ion Mn^{3+} y la ausencia de centro de simetría en los grupos $[\text{MnO}_5]$, permitiendo transiciones intensas y, por ende, la generación de color a bajas concentraciones del dopante [6]. Es bueno recordar que la teoría del campo cristalino (Anexo D), relaciona las transiciones electrónicas desde los niveles basales a los más energéticos de iones de elementos de transición o tierras raras que poseen niveles d o f incompletos. Su importancia radica en que la diferencia de energía entre dos niveles electrónicos puede ser muy parecida a la aportada por una radiación visible, y dada la ocupación parcial de los orbitales d , son posibles los saltos electrónicos entre niveles, con lo cual será observable el color complementario a la radiación absorbida [7].

Regresando a la familia de interés, basada en YInO_3 , Peng Jiang *et al.*, en 2011, reportaron la síntesis de un pigmento amarillo-naranja brillante e intenso a partir del compuesto $\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ de estructura hexagonal, el cual presenta características interesantes, como tolerancia a las altas temperaturas y resistencia a condiciones ácidas y básicas [8].

Más tarde, en el año 2012, Tamilarasan *et al.* [9] propusieron que los análogos de YInO_3 con Galio y Aluminio, por presentar semejanza química con Indio, podrían tener comportamientos ópticos similares a YInO_3 . Dicha consideración se basaba en que existían reportes de compuestos YAlO_3 y YGaO_3 de estructura hexagonal y mostraban la misma clase de poliedros MO_5 en sus estructuras (Figura C2, ver Anexo C) [10,11]. Sin embargo, una comparación de la longitud de los enlaces de Al-O/Ga-O con YInO_3 mostró que mientras la longitud de enlace en el plano basal M-O eran casi igual para todos los casos, la distancia apical M-O era distinta, por lo que la idea de sustitución de $\text{Al}^{\text{III}}/\text{Ga}^{\text{III}}$ por Mn^{III} en estas estructuras, probablemente resultaría en cambios significativos al centro del campo cristalino $\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_5$ desplazando la transición *d-d* a altas energías y cambiando el color del cromóforo [9].

Aun bajo esta dificultad, la teoría propuesta fue acertada, ya que se logró obtener una serie de materiales $\text{YGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ que exhiben un color morado, especialmente para composiciones iguales a 0,02, 0,05 y 0,1 de Mn^{3+} , pero en el caso de $\text{YAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, las muestras mostraron colores en tonalidades café oscuras para composiciones de 0,05 y 0,1 por lo que no fueron consideradas atractivas desde el punto de vista de la aplicación [5]. No obstante, en el trabajo realizado en 2010 por Smith *et al.*, se menciona que el mismo sistema YAlO_3 de grupo espacial $P6_3/mmc$, al ser dopado con cationes de Mn^{3+} en composiciones iguales a $0,4 \leq x \leq 0,6$, presenta muestras de color “azul navy” menos intensas que en el caso del YInO_3 , por lo que se estaría confirmando el comportamiento particular óptico de esta clase de óxidos

metálicos [5]. Además, este sistema tendría la ventaja de tener Al, elemento que es más abundante y menos costoso en comparación con otros como Ga e In.

Es preciso señalar que los sistemas $YAlO_3$ y $YGaO_3$ no son los únicos que presentan esta clase de poliedros BPT dentro de una estructura hexagonal. Un claro ejemplo es el sistema $Y(Cu_{0,5}Ti_{0,5})_{1-x}M_xO_3$ con $M = Al, Ga$ e In reportado por Smith *et.al*, en donde a pequeñas sustituciones ($0 < x < 0,1$) se producen materiales con tonalidades verdes las cuales son muy débiles para la composición $x=0,0$ [23]. Generalmente, el Cu presenta divalencia $Cu^{2+}-Cu^{3+}$, siendo Cu^{2+} la más favorecida en este sistema, por lo que es necesario la combinación de las posiciones catiónicas del ion Cu^{2+} con un metal que presente un estado de oxidación más alto como el Ti^{4+} , para lograr una compensación de cargas y favorecer la estabilidad de la fase hexagonal.

Volviendo al caso en estudio, una de las dificultades del material $YAlO_3$ es su obtención, ya que dentro del sistema $Y_2O_3-Al_2O_3$ se identifican fases adicionales que se forman fácilmente durante la síntesis de cualquier fase individual, lo que implica una atención especial en los diversos métodos de síntesis para la preparación de un compuesto particular en este diagrama de fases. Dentro de las fases cristalinas que se encuentran sobresalen: una fase cristalina cúbica rica en Al, $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), una fase monoclinica rica en Y, $Y_4Al_2O_9$ (YAM), una fase ortorrómbica distorsionada con estructura perovskita $YAlO_3$ (YAP), y la fase hexagonal metaestable (YAH o h - $YAlO_3$) con supuestamente la misma estequiometría $YAlO_3$, la cual es el objeto de nuestra atención en este trabajo [5, 12,13, 21].

Habitualmente, la formación de la fase hexagonal se realiza mediante síntesis empleando altas temperaturas; sin embargo, se ha encontrado que la estructura h - $YAlO_3$ puede ser sintetizada por un método húmedo mediante el cual se puede obtener esta fase empleando bajas temperaturas [5]. En el caso de Smith, se empleó una ruta de síntesis basada en la modificación del método citrato-nitrato/gel

de precursores, el cual presenta ventajas energéticas de homogeneidad y reactividad; pero tras varios intentos fallidos siempre hubo presencia de la fase YAM, aun variando la temperatura de formación reportada (900°C-1000°C). De hecho, la formación de la fase h -YAlO₃ ocurrió a una temperatura de 875°C por 65 horas, con presencia de esta impureza [5].

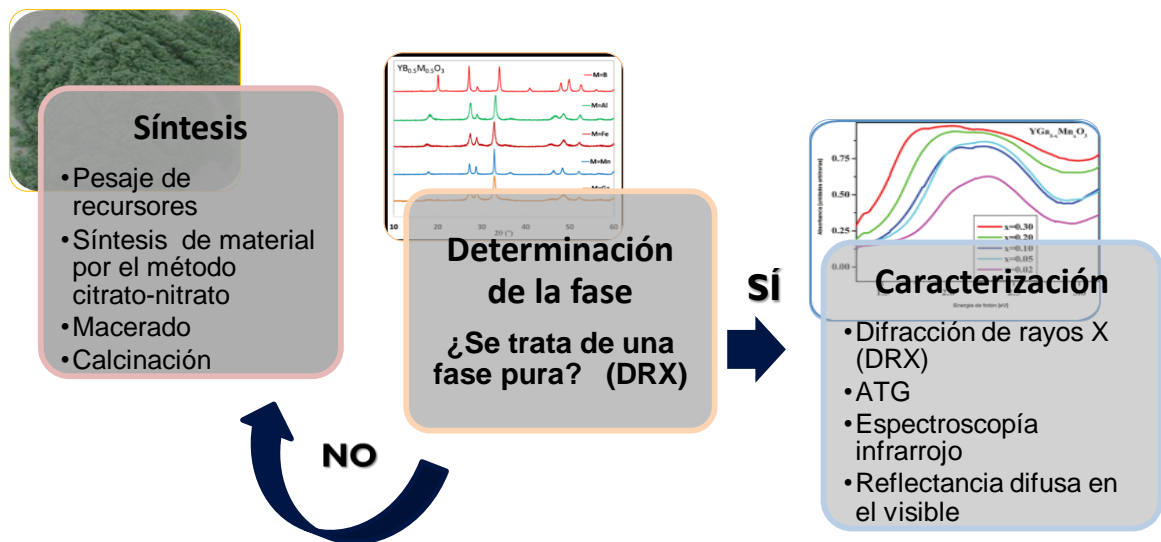
Es importante resaltar que, en los estudios de Tamilarasan *et al.*, la misma fase fue preparada haciendo calcinaciones instantáneas a 900°C durante cortos periodos de tiempo; sin embargo, no se precisa si la impureza anteriormente mencionada se formó [9].

Es por ello, que el objetivo de este trabajo consistió en determinar las condiciones de síntesis de la familia YAl_{1-x}M_xO₃ (M=Mn, Fe, Cu-Ti) con el fin de examinar el comportamiento del arreglo cristalino frente a la introducción de diferentes cationes de transición para estudiar su posible aplicación como pigmento y, al futuro, como luminóforo.

1. METODOLOGÍA

La síntesis y caracterización de cada uno de los materiales $YAl_{1-x}M_xO_3$ se llevó a cabo teniendo en cuenta el diagrama en la figura 1.

Figura 1. Diagrama de metodología experimental



1.1 PREPARACIÓN DE MATERIALES

Los óxidos pertenecientes a la familia $YAl_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,02; 0,05$ y $0,10$) y ($M= Mn, Fe$ y $Cu-Ti$) se prepararon por el método sol-gel, el cual permitió numerosas ventajas en comparación con el método cerámico tradicional tales como: mejor homogeneidad en los precursores, bajas temperaturas de preparación, alta pureza de los materiales obtenidos y la formación de productos químicamente homogéneos y cristalinos [14,15].

Para la síntesis de los compuestos se emplearon los reactivos descritos en la tabla 1.

Tabla 1. Reactivos usados en la síntesis del material

REACTIVO	Y ₂ O ₃	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	MnCO ₃	Fe ₂ O ₃	CuO
PUREZA	≥ 99.99%	≥99.99%	≥ 99.9%	≥99.945%	≥ 99%
PROVEEDOR	Alfa Aesar	Merck KGaA	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Alfa Aesar

REACTIVO	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	C ₂ H ₆ O ₂	HNO ₃	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti
PUREZA	≥99.5%	≥99%	≥65%	>97%
PROVEEDOR	Merck KGaA	Panreac	Merck KGaA	Alfa Aesar

Inicialmente, los precursores se pesaron con base a las cantidades estequiométricas calculadas de acuerdo a la cantidad en masa de fase a preparar y la naturaleza del reactivo a usar. Para el nitrato, carbonato e isopropóxido (Al(NO₃)₃·9H₂O, MnCO₃, C₁₂H₂₈O₄Ti) fue necesario realizar pérdidas de masa con el fin de hallar las relaciones másicas, facilitando así el cálculo de las cantidades de sus respectivos óxidos (Al₂O₃, Mn₂O₃ y TiO₂). Para reactivos tipo óxidos fue necesaria la calcinación previa a 1000°C (Y₂O₃), 700°C (Fe₂O₃) y a 500°C (CuO) para eliminar la humedad o presencia de carbonatos adsorbidos sobre el compuesto.

Se realizó la disolución de ácido cítrico (H₃Cit) en agua desionizada con posterior adición de ácido nítrico (con relaciones molares HNO₃:Y₂O₃ de 6:1; HNO₃:Fe₂O₃ de 6:1, HNO₃:CuO de 2:1, HNO₃:TiO₂ de 4:1). Luego se agregaron los reactivos (de acuerdo a la fase a preparar) en una relación molar H₃Cit: catión = 3:1 a la disolución anterior. La mezcla fue agregada a un balón de vidrio conectado a un sistema de reflujo de manera que fuera posible la disolución de todos los reactivos, especialmente los óxidos. Las condiciones de calentamiento y agitación fueron de 120°C y 300 rpm respectivamente.

En el instante en que se observó una solución traslúcida y homogénea, se desmontó el sistema de reflujo transvasando la solución a un vaso de precipitado. Posteriormente, esta solución fue llevada a una plancha de calentamiento a una temperatura de 80°C con el propósito de reducir el volumen de solvente. A continuación, se agregó etilenglicol (EG) a la solución en una relación molar H₃Cit: EG = 3:2, empleando las mismas condiciones de temperatura y sin variación de la agitación. Inmediatamente se inició la formación del gel disminuyendo la temperatura a 70°C con una duración de 1 hora, tiempo en el que se obtuvo un gel consistente.

Finalmente, el gel se secó sobre una plancha de calentamiento durante varias horas subiendo la temperatura gradualmente hasta obtener cenizas que se maceraron en un mortero de ágata logrando un polvo fino y homogéneo. Posteriormente, las cenizas se llevaron a un horno precalentado en condiciones de temperatura y tiempo establecidas en un plan de experimentación. Los valores de temperatura fueron escogidos con base en un análisis termogravimétrico preliminar de las cenizas (Ver descripción técnica en la sección 1.2.3).

1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

1.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La identificación de las fases de cada uno de los materiales sintetizados se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro D8-AVANCE (BRUKER) operando en geometría Bragg Brentano, con radiación tipo Cu-K_{α1,2} ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$; voltaje=40 KV; corriente=40 mA) y detector lineal LinxEye. La toma de datos se realizó en un rango de medición de 5-70° (2 θ), con paso de medida 0,015° (2 θ) y un tiempo de integración de 2 segundos por paso.

Los difractogramas obtenidos fueron empleados para los refinamientos estructurales mediante el método Rietveld usando el programa Fullprof (Anexo E) y su interfaz gráfica WinPLOTR.

1.2.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Consistió en identificar la presencia de algunos grupos funcionales, en este caso carbonatos, como información útil para el estudio estructural de los materiales sintetizados. Los espectros de infrarrojo se tomaron en un espectrofotómetro infrarrojo FTIR marca BRUKER modelo TENSOR, perteneciente a la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

1.2.3 Análisis termogravimétrico (ATG)

Se basó en medir la variación de masa del material en función del tiempo o de la temperatura en condiciones de atmósfera controlada. Para el caso en estudio se empleó una termobalanza de alta precisión TA INSTRUMENTS modelo DISCOVERY, entre 30°C y 1200°C, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min con un suministro de aire a razón de 20 mL/min.

1.2.4 Reflectancia difusa

Los espectros de reflectancia difusa (R) se tomaron en un espectrofotómetro marca OCEAN OPTICS USB4000 dotado de una esfera integradora en un intervalo de longitud de onda $\lambda = 480\text{--}850$ nm. Los datos de reflexión fueron convertidos en datos de absorción aplicando la transformación de Kubelka-Munk (K.M.), la cual permite determinar la razón adimensional K/S [16], siendo K el coeficiente de absorción y S el coeficiente de difusión del material.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (1)$$

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES PARA LA SÍNTESIS DE $YAlO_3$

Las condiciones de temperatura y tiempo para la preparación de la matriz $YAlO_3$ se fundamentaron inicialmente en investigaciones precedentes, las cuales señalan que dicho sistema se ha podido sintetizar calcinando instantáneamente las cenizas obtenidas durante el proceso Sol-Gel a 900°C por un tiempo de 5 a 15 minutos [9,17]. Considerando que la naturaleza (composición) de las cenizas pueda diferir de lo reportado en la literatura, se decidió empezar el estudio por un análisis termogravimétrico en aire de las cenizas resultantes del secado del gel citrato, con el propósito de apreciar el momento en el cual el material iniciaba la etapa de cristalización para estimar aproximadamente el intervalo de temperaturas con las cuales se realizarían los ensayos de síntesis en condiciones análogas a las reportadas en la literatura.

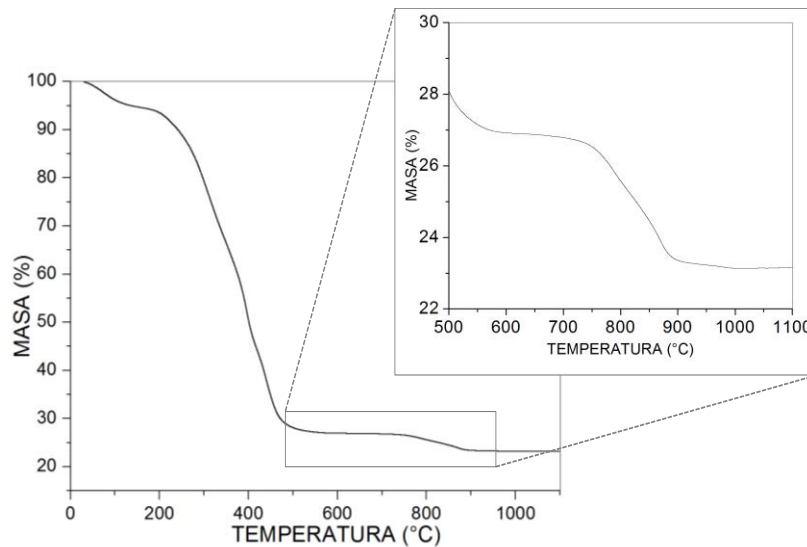
2.1.1 Análisis termogravimétrico de cenizas gel-citrato

Como herramienta base para la determinación de la temperatura de síntesis del óxido $YAlO_3$, las cenizas resultantes del secado del gel citrato se analizaron por termogravimetría en aire. Los resultados de la prueba se muestran en la figura 2.

Al observar la curva de descomposición de las cenizas, se aprecian cuatro zonas donde se evidencian pérdidas de masa. La primera de ellas finaliza en $T \sim 200^\circ\text{C}$, probablemente asociada a eliminación de agua o especies adsorbidas en superficie de las cenizas. Esta primera pérdida leve está seguida por una zona con una pendiente y pérdida más pronunciada que termina alrededor de 500°C , que se asocia a la descomposición del gel polimérico; posteriormente, se observa un trayecto con una pérdida más pequeña (desde 700°C a 900°C) la cual podría corresponder a la presencia de grupos carbonatos aun presentes en el material.

Finalmente, es notoria la existencia de una última zona donde no hay pérdida de masa, *a priori* característica de la formación del material.

Figura 2. Descomposición por ATG en aire de las cenizas del gel citrato/nitrato precursor de $YAlO_3$.

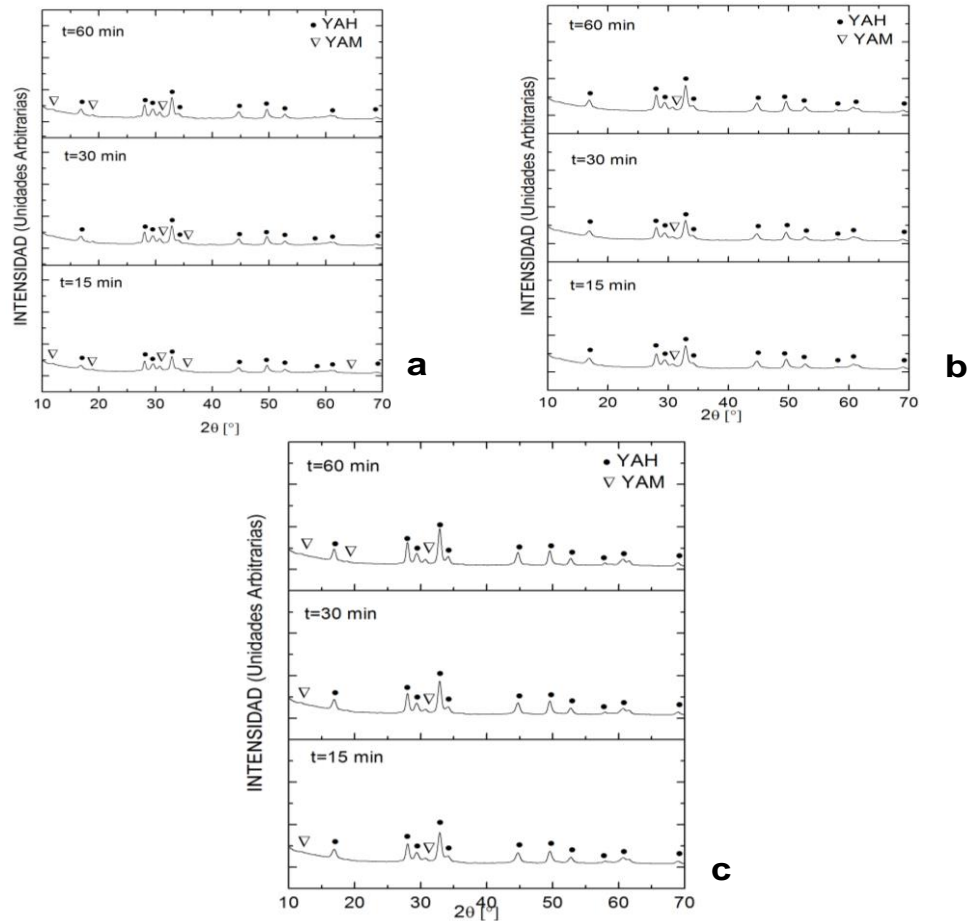


Partiendo de estos resultados, se planteó realizar una matriz con calcinaciones a 900°C, 950°C y 1000°C en tiempos establecidos de 15, 30 y 60 minutos. Estos valores de temperaturas se seleccionaron porque incluye un punto inferior y superior respecto al rango donde probablemente sucede la etapa determinante de formación de la fase cristalina buscada.

2.1.2 Matriz de síntesis de la fase $YAlO_3$ variando temperatura y tiempo

En este primer ensayo hay que señalar que las cenizas resultantes del secado del gel-citrato no tienen ningún tratamiento térmico posterior y las calcinaciones se realizan en un horno precalentado de forma instantánea, tal como lo describe la literatura. [5,9]

Figura 3. Patrones de DRX de materiales YAIO_3 calcinados a (a) 900°C , (b) 950°C y (c) 1000°C por diferentes tiempos



En la figura 3 se observan los resultados de DRX de esta serie de calcinaciones a 900°C , 950°C y 1000°C en tiempos de 15, 30 y 60 minutos, respectivamente. Al examinar estos resultados se concluyó, que dentro del rango de temperatura escogido, se observaba siempre la formación de la fase hexagonal, acompañada por una segunda fase de tipo monoclinica YAM, la cual fue identificada cualitativamente empleando la base de datos PDF-2 del ICDD (International Centre for Difraccion Data).

En cuanto a los tiempos de calcinación, no se encontró una diferencia muy notoria en la formación de la fase, de manera que probablemente la variable que interviene mayoritariamente en la síntesis del material es la temperatura; por ello se decidió seleccionar un tiempo intermedio de 30 minutos para la preparación de la matriz.

Con respecto a los valores de temperatura, por el contrario, se observó que la aparición de la impureza disminuye considerablemente cuando cambia de 900°C a 950°C. Teniendo en cuenta las intensidades relativas, las cuales según la teoría de la difracción están relacionadas con la proporción de fases en la mezcla, es importante resaltar que a 950°C solo se observa un pico adicional de baja intensidad comparado con las demás mediciones. Por tanto se deduce que las condiciones de calcinación óptimas para obtener la fase en estudio en un alto porcentaje son 950°C por 30 minutos.

2.2 BÚSQUEDA DE LA FASE HEXAGONAL PURA

A pesar de los resultados obtenidos empleando las condiciones de calcinación óptimas, no se logró obtener la estructura hexagonal $YAlO_3$ totalmente pura debido a la presencia de la impureza monoclinica, por lo que fue preciso estudiar más a fondo el comportamiento durante la ruta de síntesis del sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 .

2.2.1 Identificación de la impureza

La fase secundaria obtenida fue identificada como $Y_4Al_2O_9$ (YAM), y corresponde a uno de los compuestos presentes en el sistema pseudo-binario entre el óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de itrio (Y_2O_3). El material $Y_4Al_2O_9$ se caracteriza por cristalizar en un sistema monoclinico, perteneciente al grupo espacial $P2_1/c$ (No 14), con parámetros de red $a=7,375(1)$ Å, $b=10,507(2)$ Å, $c=11,113(1)$ Å y $\beta=108,58(2)^\circ$ [18]. Su estructura se puede describir como cationes de Al^{3+} coordinados por cuatro

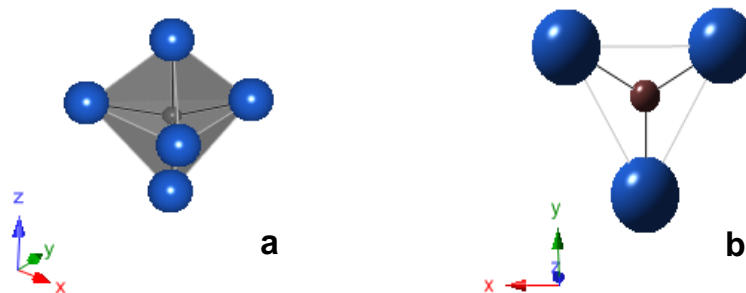
átomos de oxígeno y cationes de Y^{3+} coordinados a seis átomos de oxígeno, es decir, los átomos de Y están en sitios octaédricos y los de Al en tetraedros.

2.2.2 Formación de la impureza YAM

La formación de esta fase secundaria se ha intentado explicar de manera general en estudios anteriores [5,19] donde se afirma que posiblemente en la estructura $YAlO_3$ hay presencia de grupos carbonatos, los cuales podrían afectar la estructura del material permitiendo la formación de impurezas. Bajo esta hipótesis se originó una posible explicación acerca de la formación de la fase $Y_4Al_2O_9$, la cual se basa en que el compuesto hexagonal de interés es metaestable, estabilizado por medio de la presencia de grupos carbonatos aún presentes durante la descomposición del gel en los alrededores de $800-900^\circ C$ [5]. Adicionalmente, al analizar la estructura que adopta el poliedro $[AlO_5]$, se deduce que posiblemente los grupos carbonatos estén reemplazando el plano ecuatorial de las bipirámides trigonales.

Esta explicación se fundamenta en que la geometría molecular de un carbonato (figura 4) es trigonal planar, descrita por un átomo en el centro y tres átomos en las esquinas de un triángulo, formando así entidades que reemplazarían perfectamente algunos poliedros $[AlO_5]$.

Figura 4. Geometrías correspondientes a (a) la bipirámide trigonal y (b) el carbonato trigonal. Fuente: [Autores]



En consecuencia, al ser reemplazados algunos átomos de Al^{3+} por estas unidades de carbonatos, los cationes libres son desplazados y se unen con el ion Y^{3+} formando la fase no deseada $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, siendo esta teoría aún por confirmar.

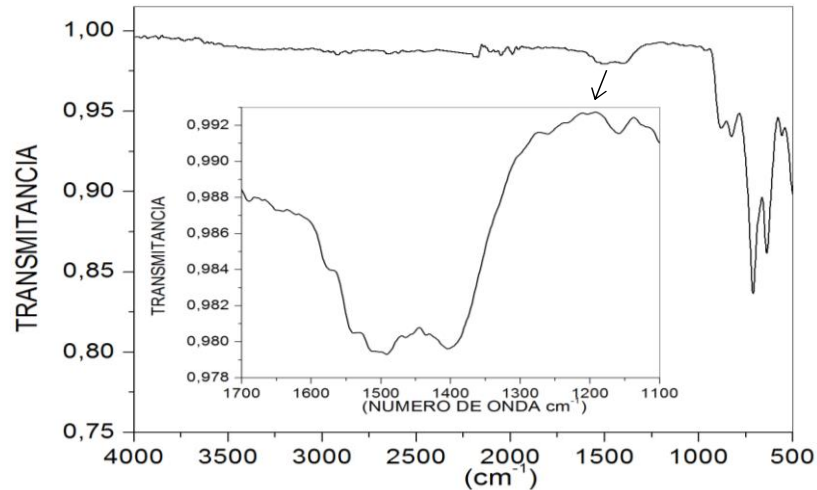
Es preciso señalar que paralelo con el desarrollo de este proyecto de grado, se reportó por Subramanian *et al.* [19] que la estructura real del compuesto hexagonal YAlO_3 corresponde en realidad a la estequiometría $\text{Y}_3\text{Al}_3\text{O}_8\text{CO}_3$, en donde los carbonatos se enlazarían con algunos oxígenos ecuatoriales de las bipirámides trigonales, ocasionando que el ion Al^{3+} tome una coordinación octaédrica, la cual permitiría explicar los colores muy pasteles que se obtienen al ser dopada la matriz con distintos elementos cromóforos.

2.2.3 Identificación de unidades de carbonato en YAlO_3

Basados en la teoría de la presencia de grupos carbonatos dentro del compuesto YAlO_3 , fue necesario realizar mediciones de espectroscopia infrarroja para corroborar la presencia de estas especies químicas en el material sintetizado.

Cabe resaltar que la aparición de estos grupos puede ser debido al uso de compuestos orgánicos (ej. ácido cítrico) durante la síntesis, ya que la materia orgánica se descompone durante la etapa de calcinación produciendo una atmósfera rica en CO_2 y promoviendo la formación de carbonato [20].

Figura 5. Espectroscopia infrarroja para la muestra YAIO₃ preparada a 950°C-30 min.



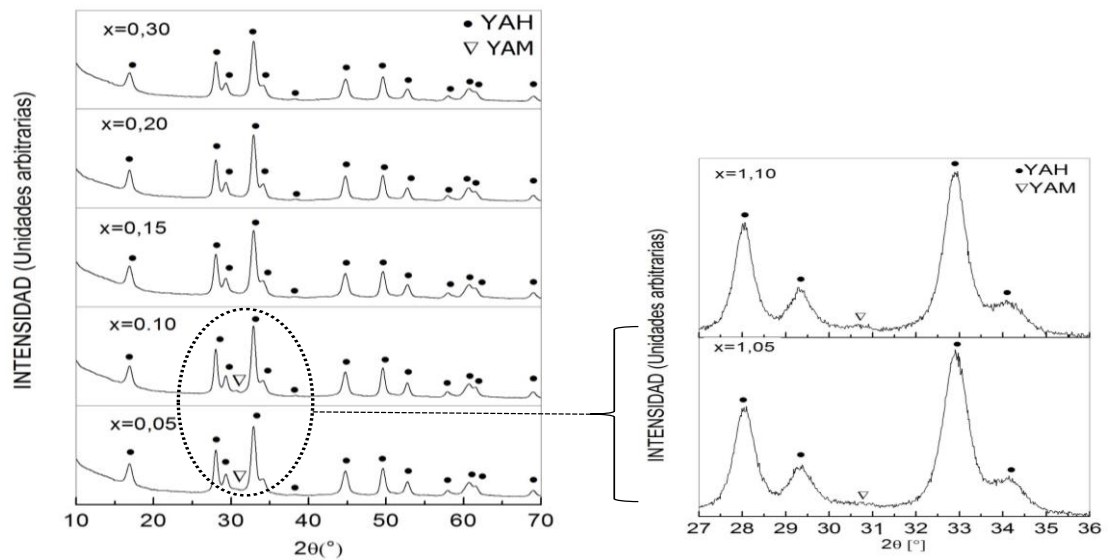
En la figura 5 se presenta el espectro infrarrojo para la muestra YAIO₃, donde se puede observar la presencia de la banda de absorción característica del grupo carbonato dentro del rango de 1400-1500 cm⁻¹. Es preciso señalar, que aun siendo la banda muy pequeña, permite concluir la presencia de algunos carbonatos y, por ende, su papel en la formación de la impureza dentro de la matriz a estudiar.

2.3 SERIE SOBRE-ESTEQUIOMÉTRICA YA_{1+x}(CO₃)_yO_{3+δ} (x = 0,05-0,3)

Bajo la explicación anterior según la cual la necesaria presencia de carbonatos dentro del arreglo YAIO₃ se compensa por la formación de una fase no deseada Y₄Al₂O₉, y al considerar la estequiometría de esta impureza Y: Al=4:2 una fase rica en itrio, concluimos que la manera más acorde para minimizar la formación de ésta sería aumentando la cantidad de óxido de aluminio necesaria para la preparación de la matriz. Así, se propuso la preparación de una serie de materiales de composición YA_{1+x}(CO₃)_yO_{3+δ} (x =0,05, 0,10, 0,15, 0,2 y 0,3), en las condiciones

anteriormente optimizadas, con el propósito de eliminar por completo la formación de YAM y favorecer la aparición de la estructura hexagonal.

Figura 6. Patrones de DRX de materiales $YAl_{1+x}(CO_3)_yO_{3+\delta}$ calcinados a $950^\circ C$ por 30 min.

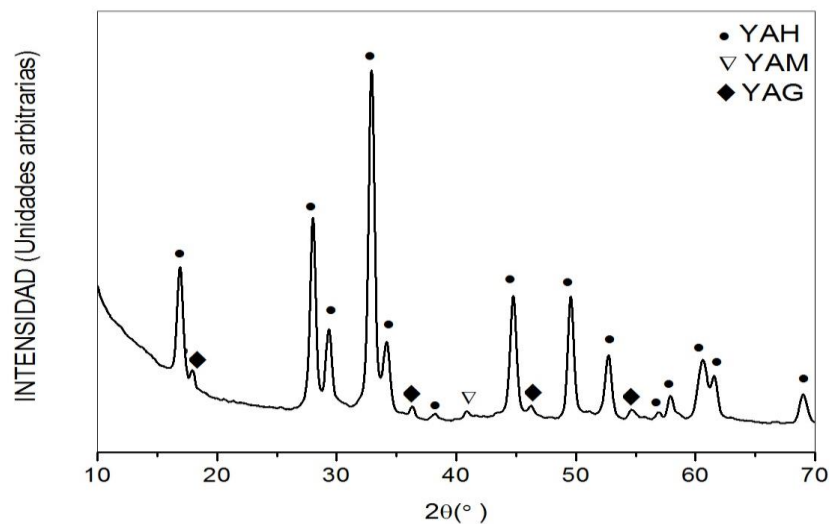


Como se observa en la figura 6, la fase hexagonal se obtiene pura a partir de una composición $x = 0,15$ puesto que desaparecen por completo los picos de la impureza $Y_4Al_2O_9$. Estos resultados se deben al incremento de la cantidad de Al en la estructura, ya que como se observa en los resultados previos, la fase favorecida, además de la hexagonal, fue la fase rica en Y. De acuerdo a los resultados obtenidos se planteó que la estequiometría que permite la obtención de la fase hexagonal pura era en realidad $YAl_{1,15}(CO_3)_yO_{3+\delta}$ (δ representa exceso de oxígeno), la presencia de carbonatos siendo todavía por demostrar en esta nueva composición.

Posteriormente se realizó una calcinación de las cenizas resultantes de gel-citrato a $1000^\circ C$ por 1h para verificar si un incremento en la temperatura de síntesis mejoraría la cristalinidad del material. Al observar la figura 7 se evidencia que

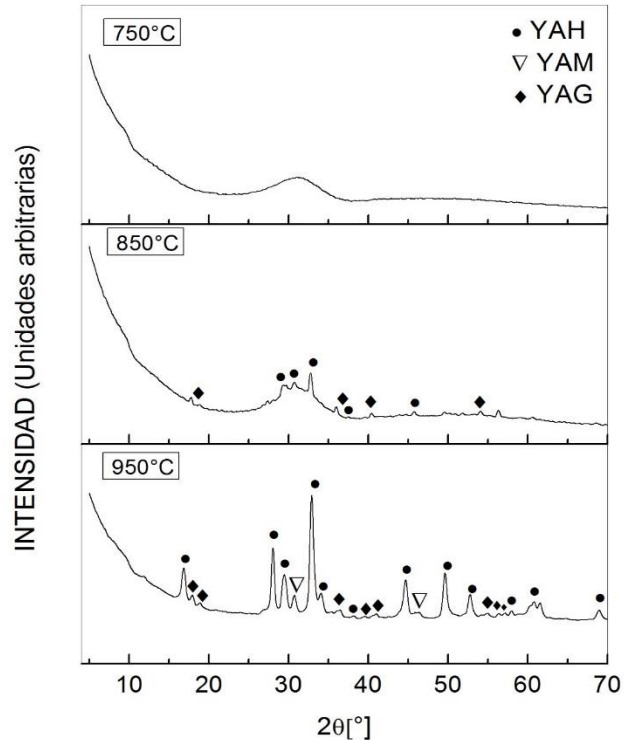
aunque el material es más cristalino se presenta un favorecimiento de la impureza YAM, además de la aparición de una fase cúbica (I) identificada como $Y_3Al_5O_{12}$ o granate (YAG) de grupo espacial $la-3d$, por lo que se decide seguir trabajando con una temperatura de 950°C y un tiempo de 30 minutos. Esta prueba parece indicar nuevamente que la formulación correcta de la muestra debe contener algo de carbonato y que su eliminación por un tratamiento a muy alta temperatura lleva a la destrucción del compuesto de interés.

Figura 7. Patrón de DRX de material $YAl_{1,15}(CO_3)_yO_{3+\delta}$ calcinado a 1000°C por 1 hora



Con el objetivo de conocer más a fondo la influencia de la cinética en la formación de la fase hexagonal para este material ($YAl_{1,15}(CO_3)_yO_{3+\delta}$), se realizaron síntesis mediante calcinaciones de una hora a temperaturas de 750°C , 850°C y 950°C , con una rampa de subida de $300^\circ\text{C}/\text{h}$, en lugar de poner la muestra en el horno precalentado.

Figura 8. Patrones de DRX de material $YAl_{1,15}(CO_3)_yO_{3+\delta}$ calcinado con una rampa de 300 °C/h a 750°C, 850°C y 950°C por 1 hora.



Teniendo en cuenta la figura 8, se observa que la formación de la fase hexagonal es altamente sensible a las condiciones de calcinación. En cuanto a las temperaturas de 750°C y 850°C se aprecia que el material presenta baja cristalinidad lo que dificulta la identificación de los picos, mientras que, a 950°C se hace notoria la formación de la fase hexagonal en conjunto con las impurezas YAM y YAG, por lo que se concluye que el método de calcinación “instantáneo” es clave para la formación de la fase hexagonal pura, seguramente para que el material contenga una adecuada cantidad de carbonatos.

Al igual que en las observaciones hechas al material con estequiometría $YAlO_3$, se realizó un análisis de espectrometría infrarroja y un ATG en aire con el objetivo de confirmar la presencia de carbonatos dentro de la estructura de la fase con razón catiónica $Y:Al=1:1,15$ (ver figuras 9 y 10).

El espectro infrarrojo muestra la existencia de una huella pequeña de carbonatos en la región aproximada de 1500 cm^{-1} , la cual estaría relacionada con la pérdida de masa observada en el ATG alrededor de los 900°C que finaliza aproximadamente en 1050°C . Mediante un cálculo estequiométrico (ver Anexo F) se estimó que, incluyendo la cantidad de carbonato formado, la fórmula completa del material obtenido sería $\text{YAl}_{1,15}(\text{CO}_3)_{0,012}\text{O}_{3,213}$.

Figura 9. Espectro infrarrojo para el material $\text{YAl}_{1,15}(\text{CO}_3)_y\text{O}_{3+\delta}$

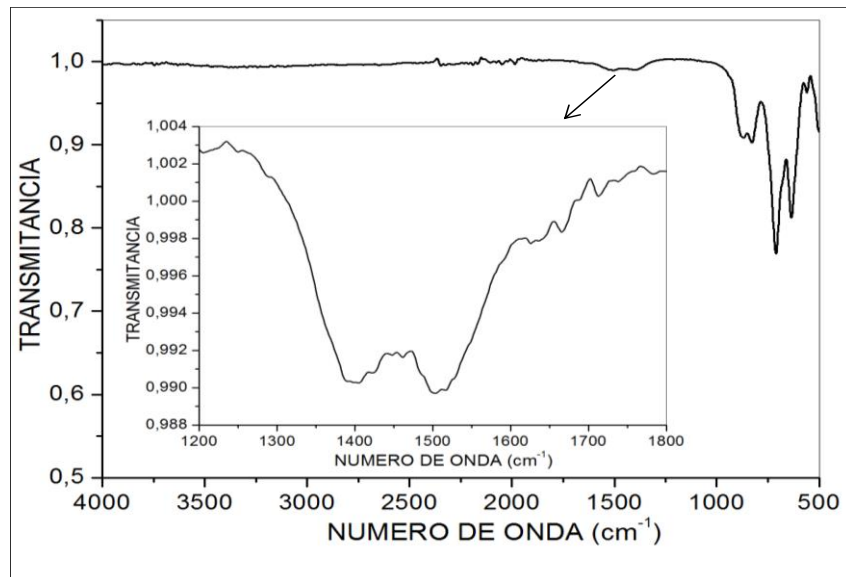
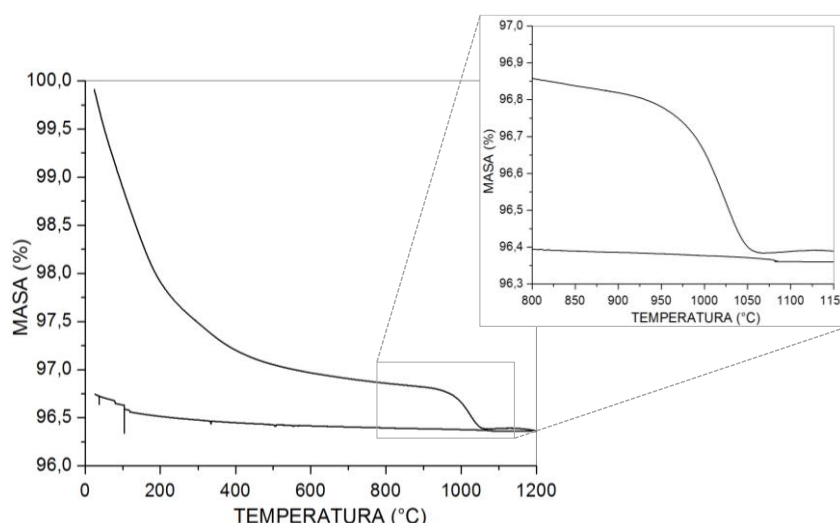


Figura 10. Análisis termogravimétrico en aire de las cenizas $YAl_{1,15}(CO_3)_yO_{3+\delta}$



Por otra parte, considerando la sobre-estequiometría del material sintetizado, se realizó una cuantificación de la relación porcentual de los metales que forman la estructura, mediante un análisis por Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a un sistema de Espectroscopia de Rayos X por dispersión de energía (EDXS). La relación promedio para el porcentaje atómico (at%) resultante fue de $Al/Y = 1,12 \pm 0,031$ (ver Anexo G). Dicho valor corrobora el exceso de Al en la muestra preparada.

A partir de la comprobación de un exceso de Al y la presencia de carbonatos en el material sintetizado, se plantea una posible configuración estructural descrita de la siguiente manera: $(Y_{1-x}Al_x)(Al_{1-y}(CO_3)_{0,082})O_{3+\delta}$, la cual se fundamenta en una posible ocupación mixta de algunos iones de Al^{3+} en posiciones catiónicas de Y^{3+} , respaldada por la coordinación octaédrica que presenta en ocasiones el ion Al^{3+} , siendo esta teoría aún por confirmar. Sin embargo, quedan zonas de sombra a nivel estructural sobre la manera según la cual el grupo carbonato se estabiliza dentro del arreglo, siendo una posibilidad la sustitución del sitio BPT por un grupo carbonato, como se propuso anteriormente (ver 2.2.2). Otra posibilidad está relacionada a la publicación reciente del grupo de Subramanian *et al.* [19], la cual

describe que el compuesto hexagonal $YAlO_3$ corresponde en realidad a la estequiometría $Y_3Al_3O_8CO_3$, llevando a una coordinación octaédrica para el ion Al^{3+} . La única manera de conocer la estructura real del material sería mediante Difracción de Neutrones, técnica sensible a átomos livianos pero este estudio estructural está fuera del alcance de este trabajo preliminar.

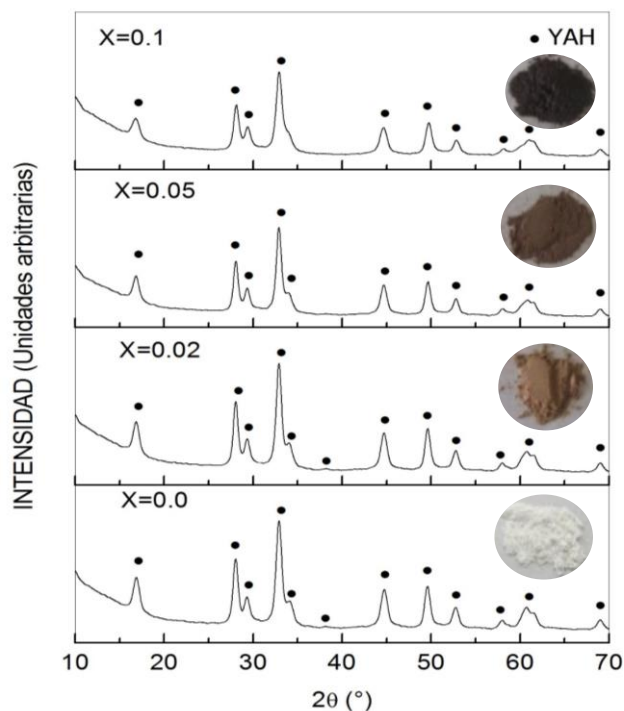
2.4 SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LOS MATERIALES $YAl_{1,15-x}M_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ (M = Mn, Fe, Cu-Ti)

Partiendo de la estequiometría óptima (Y:Al=1:1,15) para la cual la fase hexagonal se encuentra pura, se inició la preparación de la matriz dopada con distintos elementos de transición en composiciones de $x=0,02, 0,05$ y $0,1$. Los iones de Mn^{3+} , Fe^{3+} y Cu^{2+}/Ti^{4+} fueron usados como agentes dopantes en el sitio Al^{3+} de la estructura para finalmente evaluar las propiedades ópticas resultantes.

2.4.1 Síntesis y caracterización de las fases $YAl_{1,15-x}Mn_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$

Los patrones de difracción obtenidos para esta serie de muestras dopadas con el ion Mn^{3+} se presentan en la figura 11, mostrando que la fase hexagonal pura está presente al dopar el material en ese rango de composiciones $x \leq 0,1$. Adicionalmente, a medida que aumenta la cantidad de dopante, algunos picos se desplazan debido a la introducción de Mn^{3+} en los sitios de Al^{3+} , lo cual se refleja en la evolución de los parámetros de red (ver Anexo I1), con a decreciendo y c aumentando al igual que el valor del volumen de la celda. Estos resultados presentan un comportamiento lógico respecto a los parámetros de la matriz sin dopar, debido a que el radio iónico del Al^{3+} es más pequeño que el de Mn^{3+} ($R_{Al}^v = 0,48 \text{ \AA}$; $R_{Mn}^v = 0,58 \text{ \AA}$ [22]); por tanto, la incorporación de cationes más grandes en posiciones de cationes más pequeños provoca un leve crecimiento del volumen de la celda.

Figura 11. Patrones de DRX de $YAl_{1,15-x}Mn_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ calcinados a $950^\circ C$ por 30 min.

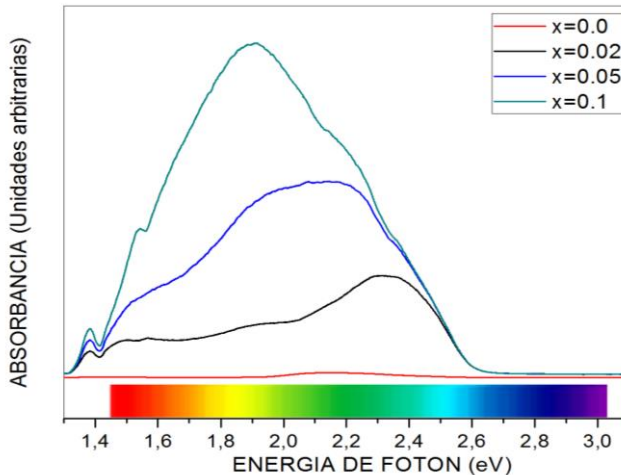


En cuanto a las tonalidades de los polvos, éstas presentan un color café similar a los reportados en estudios anteriores [9] y diferentes de los sistemas $YIn_{1-x}Mn_xO_3$ y $YGa_{1-x}Mn_xO_3$, los cuales presentan otros colores más intensos, azul y morado, respectivamente.

En cuanto a los espectros de reflectancia difusa de los materiales $YAl_{1,15-x}Mn_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ con $x=0.02, 0.05$ y 0.1 (figura 12), se observa que al introducir el ion Mn^{3+} dentro de la estructura, las muestras cubren una zona amplia del espectro visible iniciando con la aparición de una banda de intensidad media alrededor de 1,5-1,7 eV correspondiente a la absorción de color rojo-anaranjado, y una banda de alta intensidad dentro del rango de 2-2,5 eV referente a la absorción de color verde-azulado y verde-amarillo, la cual incrementa a medida que la concentración del ion

metálico aumenta. La absorción de esta combinación de longitudes de onda corresponde a la percepción de color marrón.

Figura 12. Espectros de reflexión difusa del óxido $YAl_{1,15-x}Mn_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ después de la transformación de Kubelka-Munk [16].

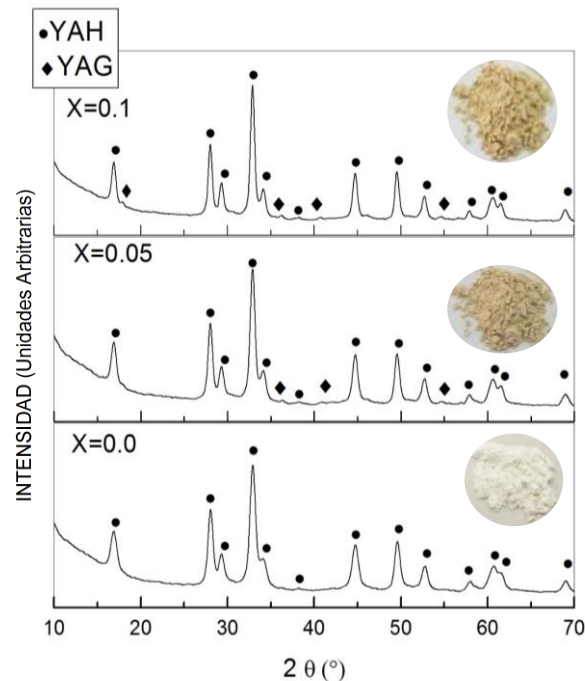


El origen de la diferencia de color con respecto a los sistemas $YIn_{1-x}Mn_xO_3$ y $YGa_{1-x}Mn_xO_3$ se debe posiblemente a la diferencia estructural fuerte entre los materiales, la cual está asociada a una diferencia de distancia de enlaces Mn-O dentro del poliedro de coordinación $[MnO_5]$, debido a la contracción de la celda en el aluminato con respecto al galato o el indato, o a una coordinación octaédrica en vez de BPT, este último caso pudiendo explicar el hecho de que la intensidad de las absorciones sea tan bajas con respecto a los análogos con In o Ga en vez de Al. En ausencia de un modelo estructural claro, integrado por la presencia de grupos carbonatos, discutido en la parte 2.2.2, la atribución de las bandas de absorción observadas en la figura 12 es arriesgada y queda pendiente para un futuro trabajo.

2.4.2 Síntesis y caracterización de las fases $YAl_{1,15-x}Fe_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$

Para esta serie de materiales dopados con el ion Fe^{3+} , se presentan los respectivos patrones de difracción en la figura 13, en la cual se observa la formación de la estructura hexagonal acompañada de unos picos de muy baja intensidad, los cuales hacen parte de la fase cúbica anteriormente mencionada YAG; su cantidad incrementa a medida que aumenta la concentración del dopante.

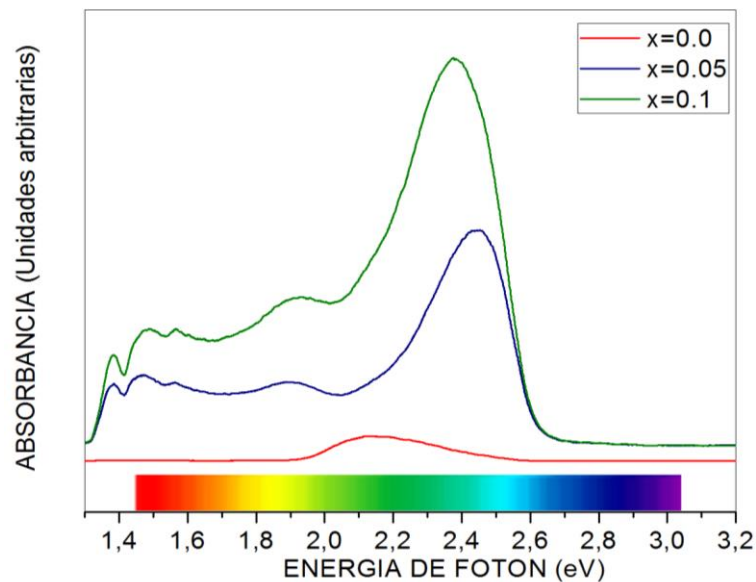
Figura 13. Patrones de DRX de $\text{YAl}_{1,15-x}\text{Fe}_x(\text{CO}_3)_y\text{O}_{3+\delta}$ calcinados a 950°C por 30 min.



En cuanto a los parámetros de red después del refinamiento mediante el método de Rietveld (Anexo I.2 y I.3) se observa el leve aumento del volumen de la celda, lo cual se explica, como en el caso anterior, mediante la diferencia de radios iónicos del Fe^{3+} y Al^{3+} ($R_{\text{Fe}}^{\text{v}} = 0.58 \text{ \AA}$; $R_{\text{Al}}^{\text{v}} = 0.48 \text{ \AA}$ [22]). Eso conduce a cambios en las distancias apicales y ecuatoriales en las bipirámides. Respecto a las tonalidades adquiridas por los materiales, se observa que a mayor contenido del ion Fe^{3+} se intensifica gradualmente el color, siendo blanco para $x=0,0$, y tonalidades amarillas para las demás composiciones.

En la figura 14 se muestran los espectros de reflectancia difusa de los materiales $YAl_{1.15-x}Fe_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ con $x=0,0$, $0,05$ y $0,1$ respectivamente, apreciándose la aparición de dos bandas de absorción débiles centradas en $1,4$ eV y $1,9$ eV y otra banda con intensidad media alrededor de $2,5$ eV que corresponde a la absorción del color azul en la región visible, responsable de la percepción del color amarillo complementario

Figura 14. Espectros de reflexión difusa del óxido $YAl_{1.15-x}Fe_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ después de la transformación de Kubelka-Munk [16].



Como en el caso del dopamiento con manganeso, este comportamiento, en comparación con los colores obtenidos en las matrices de $YIn_{1-x}Fe_xO_{3+\delta}$, se puede deber a la diferencia de radios iónicos entre los iones In^{3+} y Al^{3+} ($R_{In}^V = 0,71 \text{ \AA}$ ⁵; $R_{Al}^V = 0,48 \text{ \AA}$ [22]), que conllevaría a la diferencia de distancias axiales y apicales en las bipirámides trigonales [11]. Como se mencionó en la parte 2.3, también podría estar

⁵ Este valor se obtuvo mediante un promedio de los radios iónicos para las coordinaciones IV y VI del In^{3+} .

relacionado al cambio de simetría del campo cristalino del ion cromóforo, tomando en cuenta la segunda hipótesis de formación de una estructura de tipo $Y_3Al_3O_8CO_3$, con una coordinación octaédrica para el ion de transición en sustitución del aluminio.

2.4.3 Síntesis y caracterización de las fase $YAl_{1,15-x}(Cu-Ti)_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$

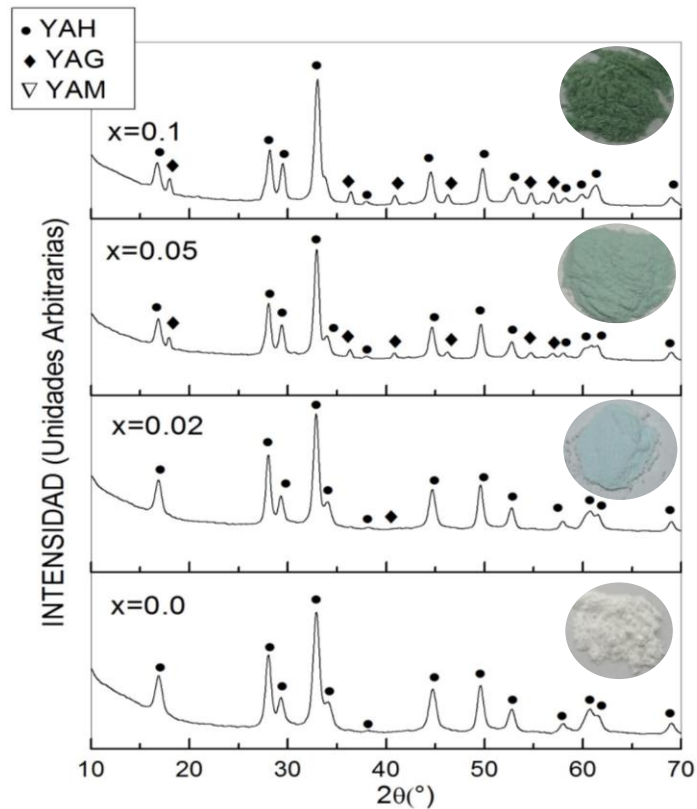
Para la preparación de esta serie de materiales, hay que resaltar que la posición del catión Al^{3+} fue co-sustituido por los iones Cu^{2+} y Ti^{4+} (en igual cantidad). Dicha combinación se basó en los buenos resultados que se han obtenido en la estabilización de la fase hexagonal en sistemas similares como $YMnO_3$ [5].

Sin embargo, como se aprecia en la figura 15, se observa que el nivel de miscibilidad del sistema $YAl_{1,15}(CO_3)_yO_{3+\delta}$ respecto a este co-dopaje no permite altos niveles de pureza en la estructura hexagonal, puesto que adicionalmente a la fase de interés se hace notable la aparición gradual de dos impurezas: la primera de ellas ya conocida en el inicio de este trabajo (YAM) y la segunda mencionada anteriormente (YAG), la cual se acentúa a medida que aumenta la cantidad de concentración del dopante.

Debido a que estos materiales presentaron un alto porcentaje de impurezas, es innecesaria la refinación de los respectivos parámetros de red; sin embargo, a modo de verificar la incorporación de los cationes Cu-Ti en las muestras sintetizadas se evaluaron los parámetros de la composición con mayor pureza $x=0,02$ (Anexo I.4 y I.5), para la cual se observa que, en comparación con la matriz original, es notorio un leve aumento de c , esto teniendo en cuenta que los radios iónicos de los iones Cu^{2+} , Ti^{4+} son mayores que el radio iónico del Al^{3+} ($R_{Cu}^V = 0,65 \text{ \AA}$; $R_{Ti}^V = 0,51 \text{ \AA}$; $R_{Al}^V = 0,48 \text{ \AA}$ [22]), ratificando el aumento del volumen de celda y , por ende, la inserción de los iones.

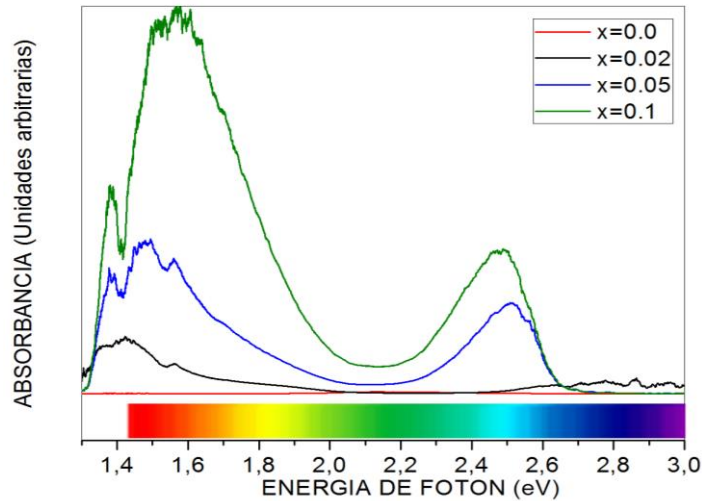
En cuanto al color que presentan los materiales $YAl_{1,15-x}(Cu-Ti)_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$, se observa que las tonalidades verdes opacas se intensifican a medida que la concentración de Cu-Ti aumenta.

Figura 15. Patrones de DRX de $YAl_{1,15-x}(Cu-Ti)_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ calcinados a 950°C-30 min.



Los espectros de absorción para la serie de materiales pertenecientes al sistema $YAl_{1,15-x}(Cu-Ti)_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ se muestran en la figura 16, donde se identifica principalmente dos bandas de absorción. La primera de ellas ubicada entre 1,5 eV y 2,0 eV, correspondiente a la absorción de color rojo y la segunda con menor intensidad entre 2,2 eV y 2,7 eV referente a la absorción del color azul-morado, lo que en conjunto permite la percepción de color verde.

Figura 16. Espectros de reflexión difusa del óxido $YAl_{1.15-x}(Cu-Ti)_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ después de la transformación de Kubelka-Munk [16].



Para la composición $x=0,02$ es el único material de esta serie, para el cual tanto la ausencia de muchas impurezas como la evolución de los parámetros de red de la fase hexagonal da la certeza sobre la presencia de los cationes Cu^{2+} y Ti^{4+} dentro de la red cristalina. El color relativamente claro del material encuentra su origen en (i) la diferencia de enlace Cu-O, más corta en este material que en el análogo de Ga o In, o (ii) en la coordinación octaédrica y no BPT del compuesto formado, debido a la presencia de grupos carbonato, ambas hipótesis siendo por el momento probable, en ausencia de un modelo estructural exacto para esta serie de compuestos.

3. CONCLUSIONES

Se sintetizó el material “ $YAlO_3$ ” completamente puro, con simetría hexagonal, eliminando por completo la fase adicional YAM, mediante un exceso de Al en una razón de $Y:Al=1:1,15$ empleando calcinaciones instantáneas de $950^\circ C$ durante 30 minutos.

De acuerdo con el aumento en un 15% de la cantidad estequiométrica del precursor de aluminio durante la preparación de las muestras ($YAl_{1,15}O_{3+\delta}$), y la sustitución de algunos grupos carbonatos dentro de los poliedros (AlO_5), la fórmula general del compuesto obtenido fue interpretada como $YAl_{1,15}(CO_3)_{0,012}O_{3+\delta}$, lo cual podría reescribirse $(Y_{1-x}Al_x)(Al_{1-y}(CO_3)_y)O_{3+\delta}$, considerando que el arreglo queda de tipo AMO_3 y que los grupos carbonatos se ubican en sustitución de los sitios BPT. Otra hipótesis podría corresponder a la reciente descripción estructural publicada para el compuesto “ $YAlO_3$ ”, el cual se escribiría en realidad $Y_3Al_3O_8(CO_3)$, y donde el aluminio adopta una simetría octaédrica y no BPT.

Las sustituciones realizadas en el material ($YAl_{1,15}O_{3+\delta}$) por metales de transición dan como resultado la alteración en el espectro de absorción de la matriz ya que, para composiciones de $x=0,0$, ésta presenta color blanco mientras que, para los casos del manganeso, hierro y cobre se observan tonalidades, algunas pálidas, de marrón, amarillo y verde respectivamente, lo cual resulta ser una consecuencia del cambio estructural seguramente asociado a la presencia de carbonatos en el arreglo.

4. RECOMENDACIONES

Se recomienda para futuros trabajos:

Usar otras técnicas de caracterización como Difracción de Neutrones con el propósito de identificar plenamente la estructura del material $YAl_{1,15}(CO_3)_yO_{3+\delta}$ y confirmar, en particular, la presencia de grupos carbonatos dentro del arreglo cristalino.

Estudiar con mayor profundidad la razón por la cual el sistema hexagonal $YAlO_3$ presenta transiciones electrónicas más débiles al ser dopado con distintos elementos de transición respecto a las series reportadas de $YInO_3$ y $YGaO_3$, basándose en el estudio estructural por difracción de neutrones.

Evaluar la estabilidad de las propiedades ópticas de los pigmentos obtenidos ante variables como temperatura, humedad, ambientes ácidos o básicos, etc..., a fin de incorporar los pigmentos en matrices de vidrio o polímero.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Sreeram K.J., Srinivasan R., Devi J.M., Nair B.U., Ramasami T. Cerium molybdenum oxides for environmentally benign pigments. *Dyes and Pigments*, vol 75, 2007, pp. 687-692.

[2] Kar J.K., Stevens R., Bowen C.R. Processing and characterisation of various mixed oxide and perovskite-based pigments for high temperature ceramic colouring application. *Journal of Alloys and Compounds*, vol 461, 2008, pp. 77–84.

[3] Kharashvili E.Sh. Trends in developing ceramic pigments, *Glass Ceram*, vol 42 (9/10), 1985, pp. 459.

[4] Faulkner E.B., Schwartz R.J. *High Performance Pigments*, Second edition, Wiley VCH, Weinheim, Germany, 2002, pp.41-51.

[5] Smith A.E. *Functional Transition Metal Oxides: Structure-property Relationships*. Tesis de Doctorado. Oregon State University, Corvallis, United States, 2010, pp.163-172.

[6] Smith A.E., Mizoguchi H., Delaney K., Spaldin N.A., Sleight A., Subramanian M.A. Mn^{3+} in Trigonal Bipyramidal Coordination: A New Blue Chromophore. *J. Am. Chem. Soc.*, vol 131(47), 2009, pp.17084–17086.

[7] Stoyanova L.T. *Síntesis no convencional y caracterización de pigmentos cerámicos basados en cromo*. Tesis de doctorado. Universitat Jaume I de Castellón, Castellón de la Plana, España, 2009, pp.1-9.

- [8] Jiang P., Li J., Sleight A.W, Subramanian M.A. New Oxides Showing an Intense Orange Color Based on Fe³⁺ Trigonal Bipyramidal Coordination. *Inorg Chem*, vol 50 (13), 2011, pp.5858–5860.
- [9] Tamilarasan S., Sarma D., Reddy M.L.P., Natarajan S., Gopalakrishnan J. YGa_{1-x}Mn_xO₃: A novel purple inorganic pigment. *RSC Advances*, vol 3, 2013, pp.3199-3202.
- [10] Bertaut E.F., Mareschal J. C.R. *Acad. Sci. Paris*, 1963, vol 257, 1963, pp. 867.
- [11] Geller S., Jeffries J.B., Curlander P.J. *Acta Crystallography, Sect B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem*, vol 31, 1975, pp.2770.
- [12] Peng J. Structure-property Relationships of Oxides with Hexagonal AMO₃ and Brownmillerite Related Structures. Tesis de Doctorado, Oregon State University, United State, 2012, pp. 48-74.
- [13] Premkumar H.B., Sunitha D.V., Nagabhushana H., Sharma S.C., Nagabhushana B.M., Shivakumara C., Rao J.L., Chakradhar R.P.S. Synthesis, characterization, EPR, photo and thermoluminescence properties of YAIO₃:Ni²⁺ nanophosphors. *Journal of Luminescence*, vol 135, 2013, pp.105–112.
- [14] Camargo Z.E. Estudio comparativo de algunas ferritas obtenidas por el método citrato. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2001, pp.20-21.
- [15] López J.R. Síntesis de Garnet de itrio-aluminio y obtención de fibras mediante el método de extracción en fase líquida. Tesis de Maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México, 2005, pp.18-21.

- [16] Monrós G., Badenes J.A., García A., Tena M.A. El color de la cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica. Edición III, Athenea, Publicación de la Universitat Jaume I, España, 2003, pp. 66-69.
- [17] Yuexia J., Cao J., Zhu Z., Li J., Wang Y., Chaoyang T. Synthesis and white light emission Dy³⁺ ions doped hexagonal structure YAlO₃ nanocrystalline. Journal of Luminescence, vol 132, 2012, pp.702-706.
- [18] Nerlund C.A., Hazell R.G. A Comparison of Three Sets of Diffraction Data for Al₂Y₄O₉: X-Ray Synchrotron Powder Data, X-Ray Single Crystal Data from Ag K α Radiation, and Neutron Single Crystal Data from 1.01 Å Neutrons. Acta Chem. Scand, vol 45, 1991, pp.226-230.
- [19] Li J., Smith A.E., Jiang P., Stalick J.K., Sleight A.W., Subramanian M.A. True Composition and Structure of Hexagonal “YAlO₃”, Actually Y₃Al₃O₈CO₃. Inorganic Chem, 2014.
- [20] Subramanian M.A., Sleight A.W., Smith A.E. Materials with trigonal bipyramidal coordination and methods of making the same. U.S Patent No. 61/268,479, June 11, 2009.
- [21] Medraj M., Hammond R., Parvez M.A., Drew R.A.L., Thompson W.T. High temperature neutron diffraction study of the Al₂O₃–Y₂O₃ system. Journal of the European Ceramic Society, vol 26, 2006, pp.3515–3524.
- [22] Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Cryst. A, vol. 32, 1976, pp. 752-753.

- [23] Smith A.E., Sleight W.A., Subramanian M.A. Synthesis and properties of solid solutions of hexagonal $YCu_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ with YMO_3 (M = Mn, Cr, Fe, Al, Ga, and In). *Materials Research Bulletin*, vol 46, 2010, pp.1-5.
- [24] Espinoza F.H. Pigmentos orgánicos e inorgánicos utilizados en las industrias de pinturas o recubrimientos y del plástico. Tesis Pregrado. Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile, 2008, pp.15-40.
- [25] San Andrés M., Sancho N., Manuel de la Roja J. Alquimia: Pigmentos y Colorantes históricos. *An. Quim.*, vol 106(1), 2010, pp.58–65.
- [26] Atkins P., Overton T., Rourke J., Weller M., Armstrong F. Shriver & Atkins *Inorganic Chemistry*, W. H. Freeman and Company New York , 5th Edition, Oxford, England, 2010, pp. 101-104/473-499.
- [27] Housecroft C., Sharpe A.G. *Inorganic Chemistry*. 2nd Edition, Pearson, England, Londres, 2012, pp. 560-567.
- [28] Miessler G.L., Tarr D.A. *Inorganic Chemistry*. 3rd edition, Pearson Prentice Hall, USA, New Jersey, 2003.
- [29] Young R.A. (Ed.). *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, USA, Atlanta, 1996, pp.1-38.
- [30] Petrick S., Castillo R.B. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Laboratorio de Datación, Facultad de ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 2004.

BIBLIOGRAFÍA

Atkins P., Overton T., Rourke J., Weller M., Armstrong F. Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, W. H. Freeman and Company New York , 5th Edition, Oxford, England, 2010, pp. 101-104/473-499.

Bertaut E.F., Mareschal J. C.R. Acad. Sci. Paris, 1963, vol 257, 1963, pp. 867.

Camargo Z.E. Estudio comparativo de algunas ferritas obtenidas por el método citrato. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2001, pp.20-21.

Espinoza F.H. Pigmentos orgánicos e inorgánicos utilizados en las industrias de pinturas o recubrimientos y del plástico. Tesis Pregrado. Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile, 2008, pp.15-40.

Faulkner E.B., Schwartz R.J. High Performance Pigments, Second edition, Wiley VCH, Weinheim, Germany, 2002, pp.41-51.

Geller S., Jeffries J.B., Curlander P.J. Acta Crystallography, Sect B: Structu. Crystallogr. Cryst. Chem, vol 31, 1975, pp.2770.

Housecroft C., Sharpe A.G. Inorganic Chemistry. 2nd Edition, Pearson, England, Londres, 2012, pp. 560-567.

Jiang P., Li J., Sleight A.W, Subramanian M.A. New Oxides Showing an Intense Orange Color Based on Fe³⁺ Trigonal Bipyramidal Coordination. Inorg Chem, vol 50 (13), 2011, pp.5858–5860.

Kar J.K., Stevens R., Bowen C.R. Processing and characterisation of various mixed oxide and perovskite-based pigments for high temperature ceramic colouring application. *Journal of Alloys and Compounds*, vol 461, 2008, pp. 77–84.

Kharashvili E.Sh. Trends in developing ceramic pigments, *Glass Ceram*, vol 42 (9/10), 1985, pp. 459.

Li J., Smith A.E., Jiang P., Stalick J.K., Sleight A.W., Subramanian M.A. True Composition and Structure of Hexagonal “ $YAlO_3$ ”, Actually $Y_3Al_3O_8CO_3$. *Inorganic Chem*, 2014.

López J.R. Síntesis de Garnet de itrio-aluminio y obtención de fibras mediante el método de extracción en fase líquida. Tesis de Maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México, 2005, pp.18-21.

Medraj M., Hammond R., Parvez M.A., Drew R.A.L., Thompson W.T. High temperature neutron diffraction study of the Al_2O_3 – Y_2O_3 system. *Journal of the European Ceramic Society*, vol 26, 2006, pp.3515–3524.

Miessler G.L., Tarr D.A. *Inorganic Chemistry*. 3rd edition, Pearson Prentice Hall, USA, New Jersey, 2003.

Monrós G., Badenes J.A., García A., Tena M.A. El color de la cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica. Edición III, Athenea, Publicación de la Universitat Jaume I, España, 2003, pp. 66-69.

Nerlund C.A., Hazell R.G. A Comparison of Three Sets of Diffraction Data for $Al_2Y_4O_9$: X-Ray Synchrotron Powder Data, X-Ray Single Crystal Data from Ag K α Radiation, and Neutron Single Crystal Data from 1.01 Å Neutrons. *Acta Chem. Scand*, vol 45, 1991, pp.226-230.

Peng J. Structure-property Relationships of Oxides with Hexagonal AMO_3 and Brownmillerite Related Structures. Tesis de Doctorado, Oregon State University, United State, 2012, pp. 48-74.

Petrick S., Castillo R.B. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Laboratorio de Datación, Facultad de ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 2004.

Premkumar H.B., Sunitha D.V., Nagabhushana H., Sharma S.C., Nagabhushana B.M., Shivakumara C., Rao J.L., Chakradhar R.P.S. Synthesis, characterization, EPR, photo and thermoluminescence properties of $YAlO_3:Ni^{2+}$ nanophosphors. Journal of Luminescence, vol 135, 2013, pp.105–112.

San Andrés M., Sancho N., Manuel de la Roja J. Alquimia: Pigmentos y Colorantes históricos. An. Quim., vol 106(1), 2010, pp.58–65.

Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Cryst. A, vol. 32, 1976, pp. 752-753.

Smith A.E. Functional Transition Metal Oxides: Structure-property Relationships. Tesis de Doctorado. Oregon State University, Corvallis, United States, 2010, pp.163-172.

Smith A.E., Mizoguchi H., Delaney K., Spaldin N.A., Sleight A. ,Subramanian M.A. Mn^{3+} in Trigonal Bipyramidal Coordination: A New Blue Chromophore. J. Am. Chem. Soc, vol 131(47), 2009, pp.17084–17086.

Smith A.E., Sleight W.A., Subramanian M.A. Synthesis and properties of solid solutions of hexagonal $YCu_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ with YMO_3 (M = Mn, Cr, Fe, Al, Ga, and In). Materials Research Bulletin, vol 46, 2010, pp.1-5.

Sreeram K.J., Srinivasan R., Devi J.M., Nair B.U., Ramasami T. Cerium molybdenum oxides for environmentally benign pigments. *Dyes and Pigments*, vol 75, 2007, pp. 687-692.

Stoyanova L.T. Síntesis no convencional y caracterización de pigmentos cerámicos basados en cromo. Tesis de doctorado. Universitat Jaume I de Castellón, Castellón de la Plana, España, 2009, pp.1-9.

Subramanian M.A., Sleight A.W., Smith A.E. Materials with trigonal bipyramidal coordination and methods of making the same. U.S Patent No. 61/268,479, June 11, 2009.

Tamilarasan S., Sarma D., Reddy M.L.P., Natarajan S., Gopalakrishnan J. $\text{YGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: A novel purple inorganic pigment. *RSC Advances*, vol 3, 2013, pp.3199-3202.

Young R.A. (Ed.). *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, USA, Atlanta, 1996, pp.1-38.

Yuexia J., Cao J., Zhu Z., Li J., Wang Y., Chaoyang T. Synthesis and white light emission Dy^{3+} ions doped hexagonal structure YAlO_3 nanocrystalline. *Journal of Luminescence*, vol 132, 2012, pp.702-706.

ANEXO A. GENERALIDADES SOBRE LOS PIGMENTOS

Un pigmento es un material capaz de dar color en un medio en el que prácticamente es insoluble y que apenas se ve afectado física- y químicamente por la matriz dentro de la cual se integra o del sustrato sobre el que está depositado [24]. La producción de color se debe a la absorción y/o difusión selectiva de ciertas ondas luminosas por los enlaces químicos y sustituyentes del pigmento. Existen casos en que no hay absorción alguna (cuerpos incoloros, blancos en forma de polvo) y en otros no hay selectividad en la absorción (cuerpos negros).

Dentro de las propiedades que controlan y definen el rendimiento de un pigmento sobresalen la resistencia química y mecánica, estabilidad térmica, estabilidad a la luz solar, solubilidad, potencial pigmentante, transparencia y opacidad, resistencia a condiciones alcalinas o ácidas, entre otras. Es importante considerar que estas propiedades dependen tanto de su naturaleza química como de sus características físico-químicas, tales como: cristalización interna, distribución del tamaño de partícula, forma y tratamiento superficial de las partículas del pigmento [7].

En la actualidad, se distinguen dos grandes grupos de pigmentos: orgánicos e inorgánicos. Los pigmentos orgánicos son compuestos de carbono derivados de fuentes de petróleo, los cuales con la incorporación de dobles enlaces a la molécula consiguen que la absorción se desplace en dirección al espectro visible [24]. Ejemplo de ellos son el amarillo Hanza, negro de humo, violeta carbazol etc.

No obstante, los pigmentos inorgánicos son de origen mineral, compuestos principalmente por óxidos metálicos naturales o sintéticos, tales como el azul de cobalto, los pigmentos cromatos, azul de Prusia, blanco de titanio entre otros. La mayoría de estos pigmentos inorgánicos pueden soportar los efectos de la luz solar y la exposición química, además de la inhibición de la oxidación, la rigidez y la resistencia a la abrasión, lo cual los sitúa como superiores en comparación con los

pigmentos orgánicos. Como consecuencia de esto, hoy en día son usados en un amplio sector industrial como fabricantes de pinturas y tintes, plásticos, textiles sintéticos, papel, cosméticos, productos de concreto, mampostería y cerámica.

ANEXO B. ANTECEDENTES HISTÓRICOS DE LOS PIGMENTOS

Desde épocas remotas los pigmentos han estado estrechamente relacionados con el hombre. Inicialmente, se usaban elementos como el carbón vegetal, el ocre, el marrón de manganeso y las arcillas para plasmar el arte y transmitir la cultura, convirtiéndose en los primeros pigmentos naturales. La mayoría de estos pigmentos eran de naturaleza inorgánica, los cuales eran procedentes de yacimientos cercanos al lugar de ejecución de la obra pictórica por lo que estas fuentes se mantuvieron por miles de años [24].

Posteriormente, aparecieron los pigmentos de origen biológico los cuales eran procedentes de sustancias botánicas, desechos de animales, insectos y moluscos. Debido a la dificultad en su producción y los altos costos se hizo necesaria la introducción de pigmentos sintéticos, los cuales se obtenían a partir de una síntesis química de los componentes originales, y no por purificación o refinamiento de minerales.

El azul de Prusia fue el primer pigmento sintético moderno conocido. Sin embargo, esta clase de pigmentos ya se conocían en culturas tan antiguas como la Babilónica con el azul de Egipto el cual se obtenía de una mezcla de arena, caliza, natrón y posiblemente malaquita (cobre) [25]. En la Edad Media, se obtenía el blanco de plomo y el verdigrís a partir de ácido acético-plomo y ácido acético-cobre, respectivamente. Se obtuvieron además otros pigmentos a partir de óxidos de plomo, tal como el itargirio (α -PbO) y masicote (β -PbO), ambos amarillos y el minio (Pb₃O₄) (rojo-anaranjado). El bermellón fue considerado el mejor pigmento rojo sintético (azufre y mercurio) en la época medieval [25].

Con la revolución industrial y científica se alcanzó un desarrollo dinámico en la generación de un gran gama de pigmentos sintéticos como el azul de Berlín, Fe₄[Fe(CN)₆]₃, el azul de Thenard CoAl₂O₄, el verde de Scheele Cu(AsO₃)₂ y

amarillo de cromo (PbCrO_4). A partir del año 1948 se abre el campo de la investigación en pigmentos cerámicos basados en estructuras minerales como el circón obteniendo el azul turquesa de Vanadio (V:ZrSiO_4), el amarillo de praseodimio-circón (Pr:ZrSiO_4) y el rosa-coral de hierro-circón (Fe:ZrSiO_4) [24].

Finalmente debido a la prohibición de muchas de las materias primas con las que se fabricaban algunos pigmentos cerámicos, durante el siglo XX se inicia una etapa orientada al desarrollo nuevos materiales que cumplan con los requerimientos actuales: pigmentos económicos, eficientes y ecológicos.

ANEXO C. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LA FAMILIA YMO_3

Figura C1. Vistas de la estructura cristalina del compuesto $YInO_3$.

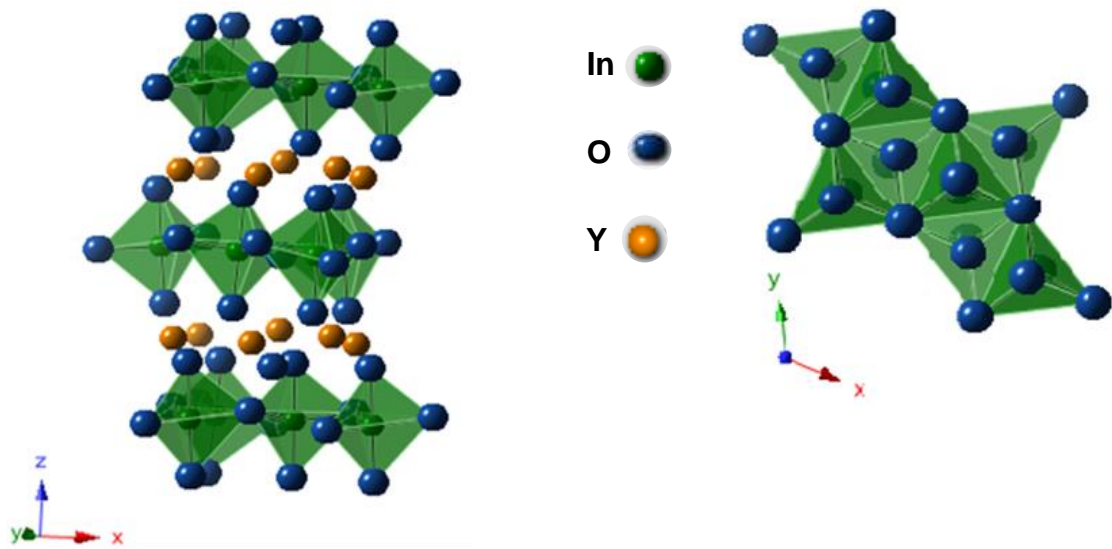
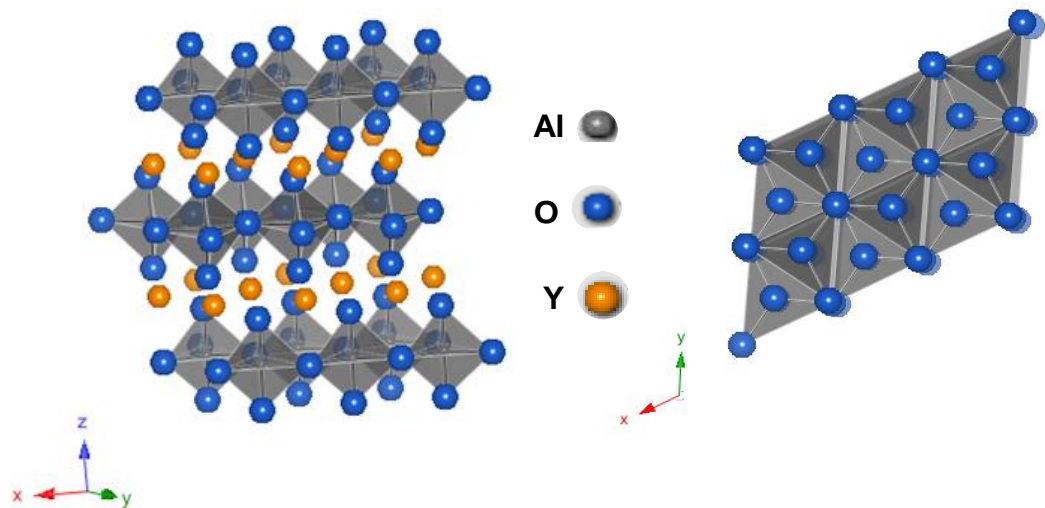


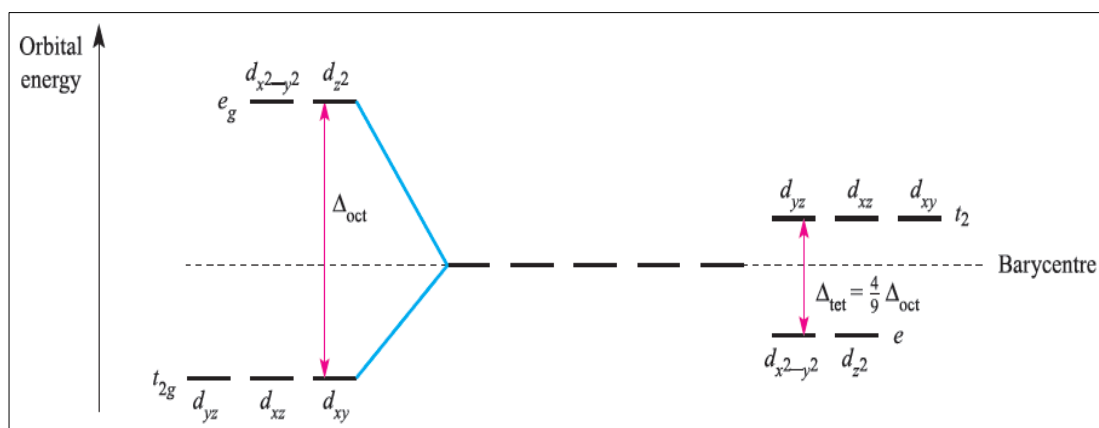
Figura C2. Vistas de la estructura cristalina del compuesto $YAlO_3$.



En resumen, la teoría plantea que entre un ion metálico central y los átomos (ligandos) que lo rodean en su poliedro de coordinación existe una interacción de manera que forman un conjunto denominado ion complejo, teniendo que el enlace ion-ligando es considerado netamente iónico (no hay contribución covalente).

Teniendo en cuenta la teoría electrostática, la acción repulsiva de los electrones en los ligandos actúa sobre los electrones asociados a los orbitales **d** (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) del ión central, los cuales en su estado basal son degenerados (poseen igual energía) y en presencia de un campo esféricamente simétrico de cargas negativas los orbitales **d** se desestabilizan, siguiendo un patrón determinado de acuerdo a la disposición y el tipo de ligandos. Sin embargo, el campo generado por 6 ligandos en simetría octaédrica (caso más común) no afecta por igual a los orbitales d. Los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ apuntan hacia los ligandos siendo desestabilizados, mientras los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} se estabilizan al orientarse hacia las zonas de mínima repulsión (Figura D2).

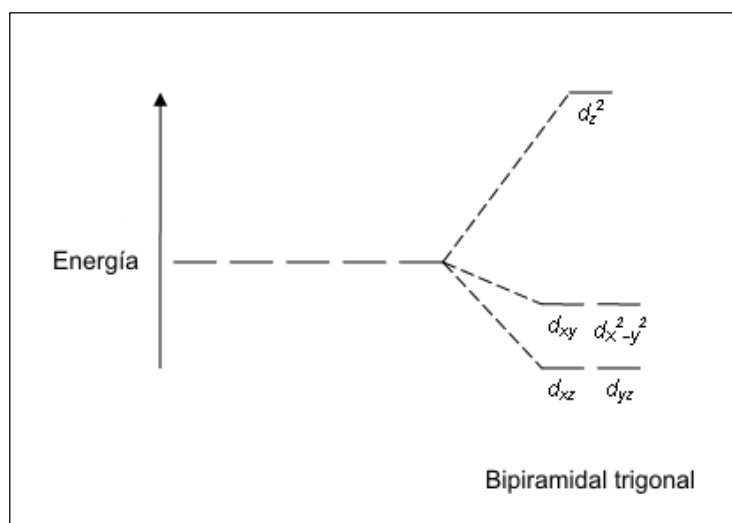
Figura D2. División de los orbitales d en un campo cristalino octaédrico (Izquierda) y tetraédrico (derecha). Los desdoblamientos son referidos a un baricentro común.



Fuente: [27]

Para un complejo bipiramidal trigonal como el caso de estudio, los ligandos señalan directamente al orbital d_{z^2} , el cual está desestabilizado en mayor medida, seguido por los orbitales relacionados con el plano horizontal, es decir, $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} y finalmente, los orbitales d_{xz} y d_{yz} (Figura C3).

Figura D3. Desdoblamiento de los orbitales d en un campo bipiramidal trigonal



Fuente: [28]

ANEXO E. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL PROGRAMA FULL-PROF

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, *Time of Flight*).

EL METODO RIETVELD

El método de Rietveld [29] es un procedimiento de minimización complejo que permite modificar ligeramente un modelo preconcebido basado en un conocimiento previo de la estructura, 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. En esta tesis, los refinamientos fueron realizados usando el programa Fullprof y su interfaz gráfica WinPLOT. Los valores de desviaciones estándar fueron calculados tomando en cuenta la corrección de la ecuación de Berar y Lelann.

Los algoritmos implementados en el 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 [30]:

- Las características del instrumento (la curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a los desajustes del goniómetro, geometría experimental, características del detector).
- Parámetros estructurales (parámetros de celda unidad, posiciones atómicas, ocupaciones atómicas, desplazamientos atómicos).
- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino medio y microtensiones, defectos estructurales).
- Parámetros de la muestra (orientación preferencial, estrés residual, excentricidad, grosor, transparencia, absorción y fracciones de fase).

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

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

Donde; $w_i = \frac{1}{y_i}$, 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.

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{f=1}^N S_f \sum_{k=k_1}^{k_2} j_{fk} \cdot Lp_{fk} \cdot O_{fk} \cdot M \cdot |F_{fk}|^2 \cdot \Omega_{ifk} \quad (3)$$

Donde:

y_{bi} = representa la intensidad del *background* en el punto 2θ .

S_f = representa el factor de escala de la fase f.

j_{fk} = es el factor de Multiplicidad de la k-ésima reflexión.

Lp_{fk} = contiene los factores de corrección de Lorentz-Polarización.

O_{fk} = es un factor de corrección de absorción y/o microabsorción

$|F_{fk}|$ = es el factor de estructura correspondiente al pico k de la fase f

Ω_{ifk} = describe la función de forma de los picos

La primera sumatoria corresponde a todas las fases cristalinas presentes en la muestra y la segunda sumatoria a todas las reflexiones k_1 a k_2 que contribuyen al i -ésimo paso.

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 (3):

$$(FWHM)_G = H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (4)$$

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 COD (*Crystallography Open database*, ver <http://www.crystallography.net/>).

Criterios de ajuste

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

patrón pesado), R_{exp} (R-experimental), y el χ^2 , cuyas expresiones se muestran a continuación:

$$R_p = \sum |y_i - y_{ci}| / \sum |y_i| \quad (5)$$

$$R_{wp} = [\sum w_i (y_i - y_{ci})^2 / \sum w_i y_i^2]^{1/2} \quad (6)$$

$$R_{exp} = [(N - P) / \sum w_i y_i^2]^{1/2} \quad (7)$$

$$\chi^2 = GOF = [S_y / (N - P)]^{1/2} \quad (8)$$

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.

R_{wp} es el principal parámetro de ajuste a observar ya que en su numerador se encuentra la función que es minimizada por el método de mínimos cuadrados. A diferencia del R_p incluye una función de peso sobre las intensidades que da mayor importancia a los desajustes en las intensidades altas (los picos de difracción) que en las bajas (el *background*). Es el parámetro más significativo que suele informarse al publicar los resultados, ya que nos da un indicio de que tan bueno es el refinamiento del patrón de difracción en su conjunto.

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

χ^2 es el parámetro utilizado para realizar el *test* de bondad de ajuste (GOF: *goodness of fit*). Numéricamente igual a la raíz cuadrada de S_y dividido entre la diferencia del número de observaciones (N) y el número de parámetros ajustados (P). Su expresión está relacionada con los parámetros R_{wp} y R_e . Este valor tiende a 1 cuando el ajuste es perfecto, pero cuando toma valores inferiores a 1 se puede concluir que la calidad de los datos (estadística de conteo en cada punto, número de puntos, etc.) es insuficiente para describir el número de parámetros que se está intentando ajustar. Debe optarse por un modelo más sencillo u obtener un conjunto de datos más adecuado al modelo. Además de los parámetros de ajuste mencionados anteriormente existen otros, como son el R_B (Factor R - Bragg) y el R_F (Factor R –estructura) que se calculan para asesorar al experimentador sobre el ajuste de las intensidades calculadas I_c (mediante integración de la curva ajustada a los máximos experimentales) a las intensidades observadas I_o (determinadas mediante la integración numérica de los picos en la región determinada por el modelo).

$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum |I_o|} \quad (9)$$

$$R_F = \frac{\sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}|}{\sum |I_o^{1/2}|} \quad (10)$$

Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura, es decir, da un indicio de si el modelo escogido ha sido el correcto. Cuando el ajuste de los máximos es malo; pero las intensidades medidas y calculadas coinciden, el valor de éstos parámetros es bajo, sin embargo, los demás parámetros de ajuste del perfil de difracción son altos. Por lo tanto, éstos últimos sólo pueden utilizarse para comparar calidades de ajuste de una estructura a un conjunto de datos si los parámetros de ajuste del perfil completo son comparables.

Aunque se han mencionado 6 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de éste puede obtenerse durante el experimento, es decir, mediante la inspección visual de la curva y_i vs. 2θ cuando es representada junto con la curva y_{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 . En ésta última, es muy sencillo detectar errores en el ajuste de la intensidad, la forma del pico, el background, etc., en regiones puntuales del perfil de difracción que poco afectan a los parámetros globales del ajuste. Por lo tanto, todos los programas de refinamiento de Rietveld cuentan con un programa gráfico que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática.

ANEXO F. CÁLCULO APROXIMADO DE LA CANTIDAD DE CARBONATO PRESENTE EN LA FASE $YAl_{1,15}(CO_3)_yO_{3+\delta}$

Mediante el análisis termogravimétrico de las cenizas del gel-citrato de la muestra correspondiente a la estequiometría $YAl_{1,15}O_{3+\delta}$ se observó una pérdida dentro del rango de 950°C a 1150°C asociada a la eliminación de carbonatos. Bajo esta consideración se realizó un cálculo aproximado de la cantidad de carbonato presente, partiendo de las temperaturas a las cuales se presenta la última pérdida de masa y suponiendo que en el punto donde la curva se estabiliza se da la formación del óxido puro.

Figura F1. Descomposición por ATG de las cenizas del gel citrato/nitrato precursor de razón Y:Al=1:1,15.

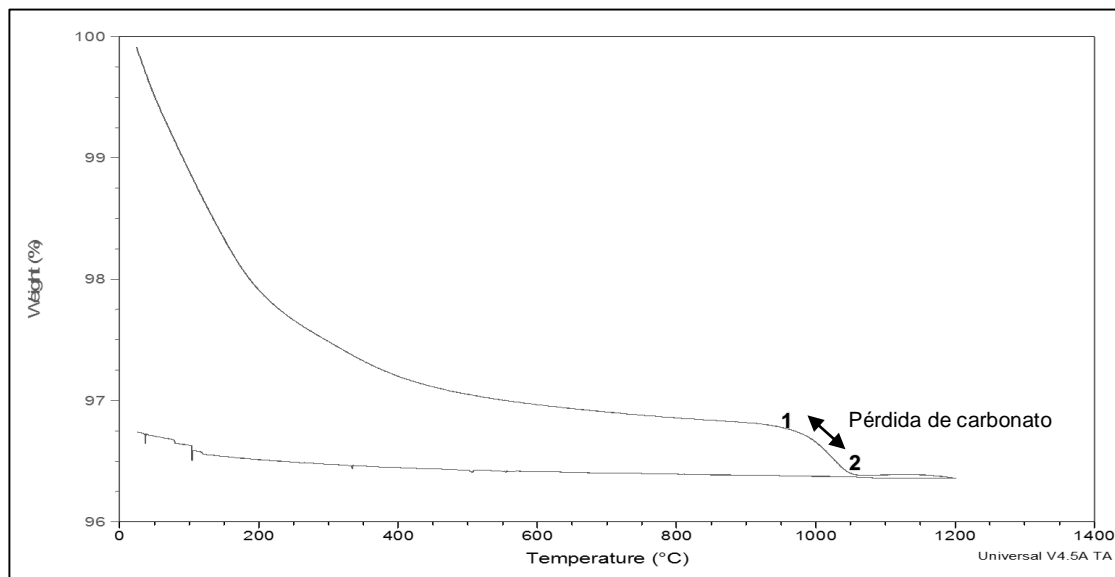


Tabla. F1 Relación temperatura-masa en el rango donde se presenta la pérdida de carbonato.

PUNTO	TEMPERATURA (°C)	MASA (mg)
1	991,557	33,15
2	1050,01	33,05

Sabiendo que



Por 1 mol de CO_3 se forman 1 mol de CO_2 entonces la diferencia de masa entre el punto 1 y 2 será la masa de carbonato pérdida.

Masa perdida

$$33,15 \text{ mg} - 33,05 \text{ mg} = 0,1 \text{ mg de } \text{CO}_2 * \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} * \frac{1 \text{ mol de } \text{CO}_2}{44 \text{ g}} \right)$$

$$2,273 * 10^{-6} \text{ moles de } \text{CO}_2$$

$$2,273 * 10^{-6} \text{ moles de } \text{CO}_2 = 2,273 * 10^{-6} \text{ moles de } \text{CO}_3$$

Suponiendo que en $1050, 1^\circ\text{C}$ se obtiene un óxido totalmente puro ($\text{YAl}_{1,15}\text{O}_{3,225}$) las moles finales serían:

$$33,05 \text{ mg } \text{YAl}_{1,15}\text{O}_{3,225} * \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} * \frac{1 \text{ mol } \text{YAl}_{1,15}\text{O}_{3,225}}{171.532075 \text{ g}} \right) =$$

$$1,927 * 10^{-4} \text{ moles de } \text{YAl}_{1,15}\text{O}_{3,225}$$

Entonces la fórmula se simplificaría así: $\text{YAl}_{1,15}\text{O}_{3,225-y}(\text{CO}_3)_y$

$$\frac{2,273 * 10^{-6} \text{ moles de } \text{CO}_3}{2,273 * 10^{-6} \text{ moles de } \text{CO}_3} = 1 \text{ mol de } \text{CO}_3$$

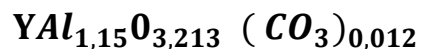
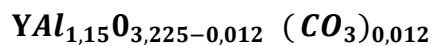
$$\frac{1,927 * 10^{-4}}{2,273 * 10^{-6}} = 84,7 \approx 85 \text{ mol de } \text{YAl}_{1,15}\text{O}_{3,225}$$

$$85 \text{ mol de } \text{YAl}_{1,15}\text{O}_{3,225} : 1 \text{ mol de } \text{CO}_3$$

$$1 \text{ mol de } \text{YAl}_{1,15}\text{O}_{3,225} : X \text{ mol de } \text{CO}_3$$

$$1 \text{ mol de } \text{YAl}_{1,15}\text{O}_{3,225} = 0,012 \text{ mol de } \text{CO}_3$$

Finalmente la cantidad aproximada de carbonato estaría representada de la siguiente manera:



ANEXO G. RESULTADOS DEL ANÁLISIS ELEMENTAL DE LA MUESTRA Y:Al=1:1,15 POR EDXS

Mediante la técnica de microscopia electrónica acoplada a espectroscopia EDX, se realizó un análisis elemental cuantitativo que determinó las cantidades y proporciones de los constituyentes químicos de la muestra que presenta estequiometría Y:Al =1:1,15.

Donde %at=porcentaje en átomos y %wt=porcentaje en peso.

Tabla. G1 Resultados de EDXS

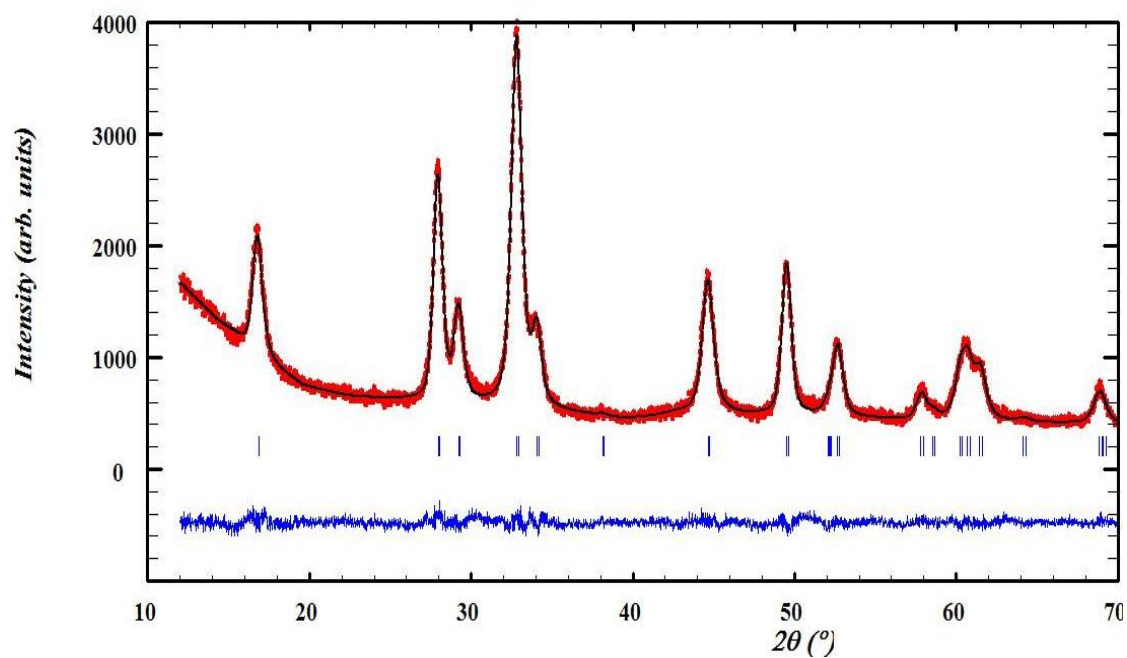
%at (ALUMINIO)	%at (ITRIO)	RAZÓN (%at)	%wt(ALUMINIO)	%wt(ITRIO)	RAZÓN (%wt)
53,55	46,45	1,15	25,92	74,08	0,35
53,16	46,84	1,13	25,62	74,38	0,34
52,75	47,25	1,12	25,3	74,7	0,34
53,15	46,85	1,13	25,61	74,39	0,34
52,16	47,84	1,09	24,86	75,14	0,33
50,59	49,41	1,02	23,71	76,29	0,31
53,6	46,4	1,16	25,96	74,04	0,35
53,48	46,52	1,15	25,87	74,13	0,35
53,38	46,62	1,15	25,79	74,21	0,35
52,66	47,34	1,11	25,24	74,76	0,34
52,9	47,1	1,12	25,42	74,58	0,34
52,19	47,81	1,09	24,88	75,12	0,33
52,56	47,44	1,11	25,17	74,83	0,34
53,41	46,59	1,15	25,81	74,19	0,35
53,55	46,65	1,15	25,76	74,24	0,35
53,04	46,96	1,13	25,53	74,47	0,34
53,1	46,9	1,13	25,57	74,43	0,34
52,85	47,15	1,12	25,38	74,62	0,34
52,08	47,92	1,09	24,81	75,19	0,33
52,78	47,22	1,12	25,33	74,67	0,34
PROMEDIO					
52,847	47,163	1,12	25,377	74,623	0,34
MEDIA ARITMÉTICA					
0,710	0,701	0,031	0,525	0,525	0,009

RELACIÓN Y:Al	
TEÓRICO	1,15
EXPERIMENTAL	1,12

ANEXO H. RESULTADO GRÁFICO DEL REFINAMIENTO ESTRUCTURAL POR MÉTODO RIETVELD DE LA ESTRUCTURA $YAl_{1,15}(CO_3)_yO_{3+\delta}$.

En la figura H1, el difractograma experimental está representado por una línea punteada roja, los calculados por una línea sólida negra y la diferencia por una línea azul.

Figura H1. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld para la fase pura $YAl_{1,15}(CO_3)_yO_{3+\delta}$.



ANEXO I. PARÁMETROS DE RED OBTENIDOS DE LOS REFINAMIENTOS ESTRUCTURALES POR MÉTODO RIETVELD PARA LAS FASES $YAl_{1,15-x}M_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ (M=Mn, Fe, Cu-Ti)

Tabla.I1 Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld de la fase pura $YAl_{1,15-x}Mn_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$

	COMPOSICIÓN (X)			
	0,0	0,02	0,05	0,1
a (Å)	3,6745(6)	3,6728(5)	3,6710(1)	3,6675(7)
c (Å)	10,503(4)	10,515(8)	10,532(2)	10,564(3)
Vol. (Å³)	122,82(1)	122,84(3)	122,91(9)	123,06(5)
χ^2	1,25	1,28	1,67	1,22
Rp (%)	3,03	3,05	3,59	3,09
Rwp (%)	3,93	3,91	4,57	3,97

TABLA.I2 Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld de la fase $YAl_{1,15-x}Fe_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$

	COMPOSICIÓN (X)		
	0.0	0.05	0.1
a (Å)	3.6745(6)	3.679(5)	3.680(6)
c(Å)	10.5034(2)	10.508(4)	10.512(4)
Vol. (Å³)	122.82(1)	123.2(1)	123.3(3)
χ^2	1.25	1.53	1.96
Rp	3.03	3.28	3.66
Rwp	3.93	4.24	4.70

TABLA.I3 Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld de la fase $YAl_{1.15-x}Fe_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ respecto a la impureza que se presenta en baja proporción (YAG).

	COMPOSICIÓN (X)		
	0.00	0.05	0.1
$a=b=c$ (Å)	12.016 ⁶	12.12(1)	12.14(7)

TABLA.I4 Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld de la fase $YAl_{1.15-x}(Cu-Ti)_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ para la composición $x=0.02$.

	COMPOSICIÓN (X)	
	0.0	0.02
a (Å)	3.6745(6)	3.673(5)
c(Å)	10.5034(2)	10.533(6)
Vol. (Å³)	122.82(1)	123.10(6)
χ^2	1.25	1.39
Rp (%)	3.03	3.15
Rwp (%)	3.93	4.02

TABLA.I5 Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld de la fase $YAl_{1.15-x}(Cu-Ti)_x(CO_3)_yO_{3+\delta}$ para la composición $x=0.02$, respecto a la impureza que se presenta (YAG).

	COMPOSICIÓN (X)	
	0.00	0.02
$a=b=c$ (Å)	12.016	12.090(7)

⁶ Este valor se reporta en la base de datos PDF-2 del ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) para la estructura $Y_3Al_5O_{12}$ para el parámetro a .