

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE MATERIALES  $Y\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$  CON POTENCIAL  
APLICACIÓN COMO ÁNODO PARA CELDAS COMBUSTIBLES DE ÓXIDO  
SÓLIDO**

**ANDREA CAROLINA OROZCO ROJAS**

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

**2016**

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE MATERIALES  $YM_nTi_yO_3$  CON POTENCIAL  
APLICACIÓN COMO ÁNODO PARA CELDAS COMBUSTIBLES DE ÓXIDO  
SÓLIDO**

**ANDREA CAROLINA OROZCO ROJAS**

**Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico**

**Directores:**

**GILLES HENRI GAUTHIER**

**Ingeniero Químico, PhD**

**Codirector:**

**ZULMA LILIANA MORENO BOTELLO**

**Ingeniera Química**

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

**2016**

*Dedicatoria:*

*A mi abuela Francisca Báez de Rojas, quien con su fuerza y ejemplo influenció mi vida, quien me ayudó a crecer y madurar incluso en su ausencia hace ya 12 años.*

*A ti todos mis logros.*

*A mi madre Lilia María Rojas, quien me ha brindado amor, consejos y me ha enseñado demasiado.*

*A mi tía Nelly Rojas, quien es otra madre para mí y está apoyándome siempre.*

## **Agradecimientos**

A la Universidad Industrial de Santander en especial a la escuela de Ingeniería química por convertirme en profesional y por darme las herramientas del conocimiento.

Al doctor Gilles Henri Gauthier por permitirme trabajar en el grupo Interfase con este hermoso tema de materiales, por su sabiduría y su guía.

A la ingeniera Zulma Liliana Moreno Botello por enseñarme todo lo que sabe, por su paciencia, su conocimiento y sus buenos deseos.

A mi familia por ser el principal apoyo en los momentos difíciles, por darme ánimo en este camino y por siempre respetar mis decisiones.

A mis amigos Deisy, Ludy, Erika y Mauricio por siempre estar presentes y prestarme su mano amiga en todo momento.

Un agradecimiento especial al laboratorio de rayos X por sus mediciones.

Finalmente, agradezco a cada una de las personas que ha influenciado mi crecimiento emocional y educativo.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	16
<b>1. METODOLOGÍA</b> .....	25
1.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	25
1.2 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS $YMn_xTi_yO_3$ ( $y=0,2; 0,3$ ).....	25
1.3 ESTABILIDAD EN ATMÓSFERA REDUCTORA.....	28
1.4 COMPATIBILIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ.....	29
<b>2. ANÁLISIS Y RESULTADOS</b> .....	30
2.1 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS $YMn_xTi_yO_3$ ( $y=0,2; 0,3$ ).....	30
2.2 ESTABILIDAD EN ATMÓSFERA REDUCTORA.....	37
2.3 COMPATIBILIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ.....	39

<b>3. CONCLUSIONES.....</b>	<b>43</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>45</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>46</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>51</b>

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Tipos de celdas combustibles.....	17
<b>Tabla 2.</b> Composiciones propuestas para la síntesis en el presente estudio.....	26
<b>Tabla 3.</b> Especificaciones e los reactivos usados.....	27
<b>Tabla 4.</b> Parámetros de red para el compuesto $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$ .....	33
<b>Tabla 5.</b> Parámetros de red para el compuesto $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$ en atmósfera reductora....	39
<b>Tabla 6.</b> Parámetros de red para las pruebas de reactividad.....	41

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Estructura y reacciones de celdas SOFC.....	19
<b>Figura 2.</b> Lugares de reacción entre ánodo y electrolito; a) Interacción ánodo-electrolito b) Punto triple de un ánodo: material de conducción electrónica c) Zona de reacción para un ánodo: conductor mixto MIEC.....	21
<b>Figura 3.</b> Representación de la estructura $\text{YMnO}_3$ de arreglo: a) Perovskita $Pm-3m$ b) Hexagonal $P6_3cm$ c) Hexagonal $P6_3/mmc$ .....	22
<b>Figura 4.</b> Esquema del proceso llevado a cabo en el presente estudio.....	25
<b>Figura 5.</b> Difractograma de los compuestos $\text{YMn}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ ( $y= 0,2; 0,3$ ) sintetizados.....	30
<b>Figura 6.</b> Apilamiento de $\text{YMnO}_3$ hexagonal con grupo espacial $P6_3/mmc$ .....	31

**Figura 7.** Resultado gráfico del refinamiento Rietveld/LeBail de la fase  $YMn_{0,7}Ti_{0,2}O_3$ . . . .32

**Figura 8.** Parámetros de red de los compuestos  $YMn_xTi_yO_3$  ( $y= 0,2; 0,3$ ) sintetizados. . . .35

**Figura 9.** Diagrama de fases para los compuestos  $YMn_xTi_yO_3$ . . . . .36

**Figura 10.** Difractogramas de rayos X en a) de  $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$  y en b) de  $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$  de las pruebas de estabilidad en atmósfera reductora. . . . .37

**Figura 11.** Difracción de rayos X de las pruebas realizadas al compuesto  $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$ . . . . .40

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
<b>Anexo A.</b> Proceso de Síntesis sol-gel.....	51
<b>Anexo B.</b> Generalidades del programa FULLPROF.....	53
<b>Anexo C.</b> Resultados gráficos de los refinamientos Rietveld/LeBail de los compuestos $YMn_xTi_yO_3$ .....	60
<b>Anexo D.</b> Tabla de los parámetros de red para los compuestos $YMn_xTi_{0,3}O_3$ .....	64
<b>Anexo E.</b> Resultados gráficos de los refinamientos Rietveld/LeBail de las pruebas de estabilidad para los compuestos $YMn_xTi_yO_3$ ( $y=0,2$ $x=0,73$ ; $y=0,3$ $x=0,6$ ).....	65
<b>Anexo F.</b> Resultados gráficos de los refinamientos Rietveld/LeBail de las pruebas de compatibilidad de el compuesto $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$ .....	67

## ABREVIATURAS

<b>CC</b>	Celdas de Combustible
<b>SOFC</b>	Solid Oxide Fuel Cell (Celdas de Combustible de Óxido Sólido)
<b>CET</b>	Coefficiente de Expansión Térmica
<b>MIEC</b>	Mixed Ionic-Electronic Conductors (Conductores Mixtos)
<b>TPB</b>	Triple Phase Boundary (Área de contacto triple)
<b>RE</b>	Rare Earth (Tierra rara)
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>GE</b>	Grupo Espacial
<b>REDOX</b>	Reacción de óxido-reducción

## RESUMEN

**TÍTULO:** SÍNTESIS Y ESTUDIO DE MATERIALES  $YM_nTi_yO_3$  CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO ÁNODO PARA CELDAS COMBUSTIBLES DE ÓXIDO SÓLIDO\*

**AUTOR:** ANDREA CAROLINA OROZCO ROJAS\*\*

**PALABRAS CLAVES:** SOFC, ánodo,  $YMnO_3$ , hexagonal.

### DESCRIPCIÓN:

Actualmente el principal recurso energético son los combustibles fósiles, los cuales son contaminantes en gran medida. Este hecho hace imperiosa la búsqueda de dispositivos que sean más eficientes en su conversión de energía y a la vez amables con el ambiente. Una alternativa prometedora es el uso de celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Previamente, se ha estudiado el compuesto  $YMnO_3$  como material de ánodo de celda SOFC; éste resultó compatible con el electrolito YSZ, pero sólo es estable en medio reductor en  $T < 500^\circ C$ . La sustitución de  $Ti^{4+}$  en el sitio  $Mn^{3+}$  logra aumentar la resistencia del material a la descomposición hasta  $800^\circ C$  en un medio reductor húmedo. Con el objetivo de complementar el estudio se probó esta familia de materiales en condiciones más fuertes (ambiente más reductor durante mayor tiempo) y se sintetizaron los compuestos  $YM_nTi_yO_3$  ( $y=0,2; 0,3$ ) en sumas de  $x+y= 0,85; 0,9; 0,95$  para determinar en qué contenidos de  $y$  se consiguen compuestos monofásicos. Como resultado se obtuvieron materiales con grupo espacial  $P6_3/mmc$  para  $x+y < 0,95$  y una mezcla de ésta con una fase romboédrica  $R3c$  para sumas de  $x+y \geq 0,95$ . Por otro lado, se confirmó que  $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$  conserva la estructura hasta  $800^\circ C$  incluso en atmósfera reductora seca durante 16 horas pero, en hidrógeno diluido seco, el material parece empezar a descomponerse. Finalmente, el estudio de reactividad del mismo material con el electrolito YSZ en diferentes atmósferas permitió comprobar que ambos son compatibles.

---

\* Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico

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

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS AND STUDY OF MATERIALS  $YMn_xTi_yO_3$  WITH POTENTIAL APPLICATION AS ANODE FOR SOLID OXIDE FUEL CELL \*

**AUTHOR:** ANDREA CAROLINA OROZCO ROJAS\*\*

**KEYWORDS:** SOFC, anode,  $YMnO_3$ , hexagonal,

### DESCRIPTION:

Currently the main energy source are fossil fuels, which are heavily polluting. This fact makes it imperative the research for devices that are more efficient in their energy conversion and at the same time friendly with the atmosphere. A promising alternative is the use of solid oxide fuel cells (SOFC). Previously, the compound  $YMnO_3$  has been studied as anode material SOFC cell; this compound is compatible with the YSZ electrolyte, but is only stable in a reducing medium at  $T < 500^\circ C$ . Substituting  $Ti^{4+}$  for  $Mn^{3+}$  permits to increase the material's resistance to decomposition up to  $800^\circ C$  in a wet reducing medium. In order to complement the study of the materials series in stronger conditions (more reducing environment for a longer time)  $YMn_xTi_yO_3$  compounds were synthesized ( $y = 0.2; 0.3$ ) in amounts of  $x + y = 0,85; 0,9; 0,95$  to determine for which content and single compounds can be obtained. As a result, materials of  $P6_3/mmc$  space group were obtained for  $x + y < 0,95$  and a mixture thereof with a rhombohedral phase of  $R3c$  symmetry for  $x + y \geq 0,95$ . Furthermore, we could confirm that  $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$  structure retains until  $800^\circ C$  in wet reducing atmosphere for 16 hours but seems to begin to decompose in dry diluted hydrogen. Finally, the study of reactivity of the same material with YSZ electrolyte in different atmospheres allowed verifying that both are compatible.

---

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

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

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años la demanda energética ha venido creciendo aceleradamente y con ella el consumo de recursos no renovables como los combustibles fósiles, por lo que la disponibilidad de éstos últimos en el futuro representa un problema para la sociedad. Lo anterior ha generado que muchas investigaciones tengan como objetivo la búsqueda de dispositivos más eficientes para la transformación de energía y el desarrollo de tecnologías basadas en otras fuentes energéticas; sin embargo, ninguna de estas ofrece aún una solución completa.

Estudios llevados a cabo en los últimos años han llevado a pensar que de la mano con los avances que se logren en la producción de hidrógeno, las celdas de combustible podrían convertirse en una excelente alternativa energética. Estos dispositivos transforman la energía producida en una reacción química en energía eléctrica y sin las limitaciones del ciclo de Carnot, puesto que evita los pasos intermedios de producción de energía mecánica y calor [1]. Por tal razón, logran una eficiencia de conversión de 40 a 60%, y para el caso de cogeneración llegan hasta el 85% [2].

Además, las celdas tienen la capacidad, teóricamente, de producir energía de forma indefinida mientras se suministre combustible y oxidante a sus electrodos. De esa forma, sólo la degradación o el mal funcionamiento de los componentes de la misma disminuyen la vida útil de operación de estas pilas [3].

En general, existen diferentes tipos de celdas de combustible, las cuales difieren por el tipo de electrolito usado, el cual a su vez define los materiales de las demás partes de la celda (Tabla 1). Actualmente, el hidrógeno que necesitan estos dispositivos como combustible es producido a partir de hidrocarburos; por tal motivo una de las celdas más prometedoras son las SOFC's (Solide Oxide Fuel Cells, por sus siglas en inglés) debido a que las elevadas temperaturas que soportan les posibilita llevar a cabo el reformado interno para los combustibles fósiles como hidrocarburos livianos o cualquier gas de síntesis [4].

**Tabla 1.** Tipos de celdas de combustibles.

Tipo de Celda	Electrolito	Electrodo	Temperatura de operación	Combustible
<b>Polimérica (PEFC)</b>	Membrana Polimérica	Carbón	40-80°C	H <sub>2</sub>
<b>Alcalina (AFC)</b>	Metales de transición	Metales de transición	65-220°C	H <sub>2</sub>
<b>Ácido Fosfórico (PAFC)</b>	Ácido fosfórico en SiC	Carbón	205°C	H <sub>2</sub>
<b>Carbón Fundido (MCFC)</b>	Carbonato en LiAlO <sub>2</sub>	Níquel / Óxidos de níquel	650°C	H <sub>2</sub> y CO
<b>Óxido sólido (SOFC)</b>	Perovskitas (cerámicos)	Perovskitas/ cermet	600-1000°C	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , hidrocarburos livianos

Fuente: Modificada de [1-3]

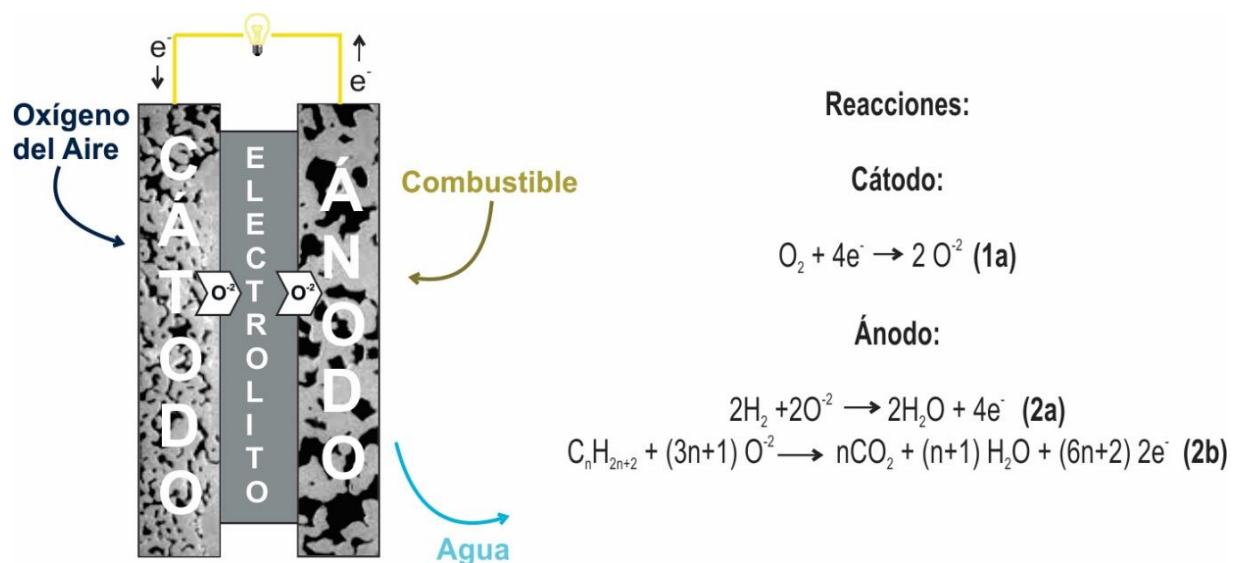
Particularmente, una celda SOFC tiene un arreglo tipo emparedado que consiste en un electrolito denso que se encuentra en medio de dos electrodos porosos (ánodo/cátodo). Esta clase de celdas se caracterizan por tener un electrolito cerámico que permite las altas temperaturas de trabajo (600-1000°C) [5] y promueve el paso de iones  $O^{2-}$  pero es aislante electrónico. Por su parte, en el cátodo (electrodo positivo) fluye el oxidante alimentado que normalmente es oxígeno del aire y en el ánodo (electrodo negativo) se suministra el combustible. Como consecuencia de que estos gases entren en contacto con cada una de las tres partes principales del dispositivo se llevan a cabo reacciones electroquímicas, de las cuales se obtiene energía eléctrica producto principal, agua y calor como subproductos. Las reacciones suceden en el llamado punto triple (TBP, triple phase boundary), el cual es el lugar de la celda donde se encuentran el electrolito, electrodo y la fase gaseosa [6].

En la figura 1 se observan las reacciones que suceden en cada electrodo, las reacciones (1a) y (2a) cuando el combustible es hidrógeno y (2b) para el caso en el cuál se tiene como combustible un hidrocarburo ligero.

En vista de lo anterior, es fácil notar que la composición de los electrodos y el electrolito juegan un papel primordial en el funcionamiento de la celda y es por esto que la mayoría de las investigaciones se basan en su mejoramiento y desarrollo. Hasta el momento sobresalen los siguientes materiales: para cátodo se emplea un compuesto tipo perovskita como  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (LSM), el electrolito es zirconia estabilizada con  $Y_2O_3$  a 8%mol (8YSZ) [7] y el ánodo más aceptado es el cermet (mezcla de material cerámico y un metal) Ni/YSZ [8]. Este último es escogido, debido a que Ni y YSZ son inmiscibles

entre sí y no reaccionan en un amplio rango de temperatura. Adicionalmente, estos compuestos a base de Ni son relativamente baratos y cumplen la mayoría de los requerimientos para funcionar como ánodo. A pesar de lo dicho previamente, el ánodo Ni/YSZ presenta algunos problemas característicos como, por ejemplo: inestabilidad en ciclos redox [9], la posibilidad de formar deposición de carbono por encima de 700°C con algunos combustibles [10] y su tendencia al envenenamiento con el azufre contenido en ciertos combustibles [11].

**Figura 1.** Estructura y reacciones de celdas SOFC.



Teniendo en mente estas problemáticas del ánodo del estado del arte, se hace necesario precisar las características que debe tener este electrodo para ser considerado apto en la aplicación, éstas son: (i) estabilidad en medio reductor [12], (ii) resistencia a las

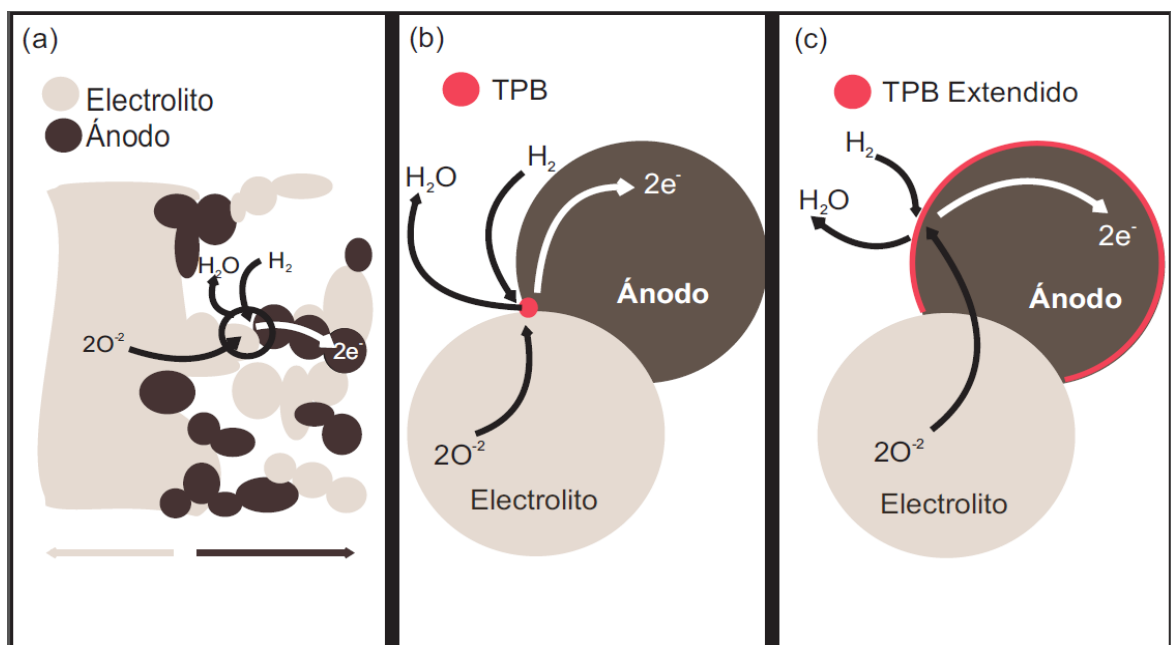
temperaturas de operación de la celda sin comprometer su estructura [13], (iii) compatibilidad química con las otras partes que componen la celda y afinidad del coeficiente de expansión con el electrolito. Asimismo, el ánodo debe tener: (iv) Conductividad electrónica superior a  $1 \text{ S cm}^{-1}$ , (v) una cierta proporción de conductividad iónica para permitir la deslocalización del punto triple en el volumen del electrodo (ver abajo), y finalmente debe presentar (vi) alta actividad catalítica y buen rendimiento en la reacción de oxidación de hidrógeno, además de catalizar las reacciones de reformado del combustible sin provocar deposición de carbono o envenenamiento de azufre [14].

Así, continuando con la búsqueda de materiales que satisfagan mejor las necesidades anódicas señaladas anteriormente, se ha optado por investigar compuestos que se comporten de manera diferente a los cermets. Para esto, se proponen compuestos cerámicos monofásicos y potenciales conductores mixtos (conductores de iones y electrones, MIEC, Mixed Ionic Electronic Conductors) [15], los cuales favorecerían la actividad electrocatalítica con la creación de sitios de reacción sobre toda superficie de los granos del electrodo [16], con lo cual se tiene la ventaja de extender la zona reactiva con respecto de los cermets, donde sólo suceden las reacciones en el TPB. En la Figura 2 se puede distinguir la diferencia entre un material: conductor electrónico puro y un conductor mixto.

Hasta ahora, unos de los ánodos MIEC's más estudiados tienen una estructura tipo perovskita, cuya estequiometría es  $\text{ABO}_3$  (A= Tierra rara y B=metal de transición). No obstante, en el presente trabajo se desea investigar compuestos que tienen la misma estequiometría, pero cuyo arreglo atómico es hexagonal. Esto es posible ya que

dependiendo del tamaño del ion en el sitio A respecto del ion en B, se obtiene alguna de las dos estructuras mencionadas. Es así como para tamaños de A grandes (A= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd y Tb) se favorece la fase perovskita y para el caso contrario (A= Ho, Er, Tm, Yb, Lu) se obtienen materiales con fase laminar hexagonal [17].

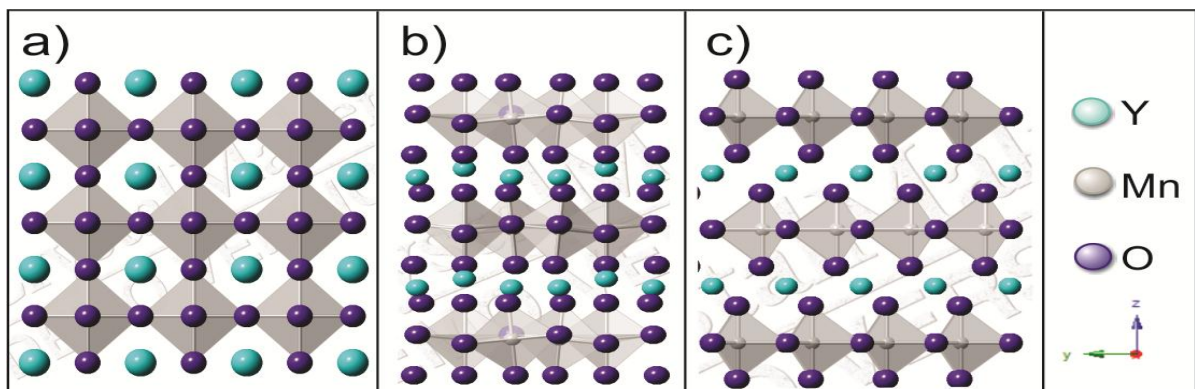
**Figura 2.** Lugares de reacción entre ánodo y electrolito; **a)** Interacción ánodo-electrolito; **b)** Punto triple de un ánodo: material de conducción electrónica; **c)** Zona de reacción para un ánodo: conductor mixto MIEC



En el caso particular del compuesto  $YMnO_3$  el catión  $Y^{3+}$  es de tamaño intermedio, debido a esto, el compuesto puede cristalizar en cualquiera de las dos fases si las condiciones de síntesis varían. De este modo, al realizar la síntesis a alta presión se obtiene la fase

perovskita con grupo espacial  $Pm-3m$ . Sin embargo, en atmósfera normal se consigue un material de fase hexagonal con grupo espacial  $P6_3cm$ . Esta estructura se visualiza como bipirámides trigonales conformadas por tres oxígenos ecuatoriales y dos oxígenos apicales que rodean el átomo de manganeso, cada poliedro se encuentra inclinado ligeramente y se une con dos más por sus vértices organizando láminas; por su parte, los iones de Ytrio se ubican debajo de la unión de las bipirámides, por lo cual tienen un número de coordinación de 8 y forman otra capa; la siguiente capa de bipirámides de oxígeno difiere de la anterior sólo en una rotación de  $120^\circ$ . Adicionalmente, a alta temperatura ( $T \sim 1270$  K), el material  $YMnO_3$  puede adoptar una fase hexagonal con grupo espacial  $P6_3/mmc$  que se diferencia de la anterior en que las bipirámides trigonales no se encuentran inclinadas, esto en consecuencia a la diferencia de distancia entre los enlaces Y-O [18-19].

**Figura 3.** Representación de la estructura  $YMnO_3$  de arreglo: a) Perovskita  $Pm-3m$  b) Hexagonal  $P6_3cm$  c) Hexagonal  $P6_3/mmc$ .



El compuesto  $\text{YMnO}_3$  resulta de gran interés puesto que dado su ordenamiento laminar podría comportarse como un MIEC y por su buen comportamiento químico con el electrolito YSZ; no obstante, en estudios previos se ha determinado que presenta inconvenientes para ser usado como ánodo SOFC porque por encima de  $500^\circ\text{C}$ , en atmósfera reductora sufre una descomposición en sus precursores. Un similar comportamiento se ha observado cuando este material se dopa con  $\text{Zr}^{4+}$  en el sitio A [20]. Así, con el fin de estabilizar la matriz  $\text{YMnO}_3$  en condiciones anódicas se prepararon compuestos donde se sustituye  $\text{In}^{3+}$  en el sitio B. De los dopajes realizados resalta el de contenido  $\text{YMn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_3$ , ya que con esta estequiometría se consiguió aumentar a  $700^\circ\text{C}$  la temperatura a la que el material resiste en atmósfera reductora. Lo anterior es consecuencia de que el ion  $\text{In}^{3+}$  tienen la capacidad de conservar el mismo estado de oxidación y amortigua la descomposición del material que se da por el cambio en el estado del manganeso de  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  [21].

Pese a esto, se mantendrá mayor atención en la sustitución de iones tetravalentes que Asaka *et al.* [17] investigaron previamente por sus propiedades magnéticas. Estos son dopajes de estequiometría  $\text{YMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  que tienen una estructura hexagonal (con grupo espacial  $P6_3cm$ ) hasta valores de  $x \leq 0,175$  [22]; sin embargo, para valores de  $x > 0,175$  coexisten dos fases: hexagonal ( $P6_3cm$ ) y romboédrica ( $R3c$ )[23-24].

Por otro lado, Peng (2012) aseguró que es posible sintetizar la familia de materiales  $\text{YMnO}_3$  con sustituciones de  $\text{Ti}^{4+}$  en el sitio B cuando no se llena completamente el sitio, es decir, con estequiometrías tales como  $\text{YMn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ ,  $\text{YMn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_3$  e  $\text{YMn}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_3$  [25]. En este caso, los materiales  $\text{YMn}_{1-x}\text{Ti}_y\text{O}_3$ , conseguidos por síntesis al

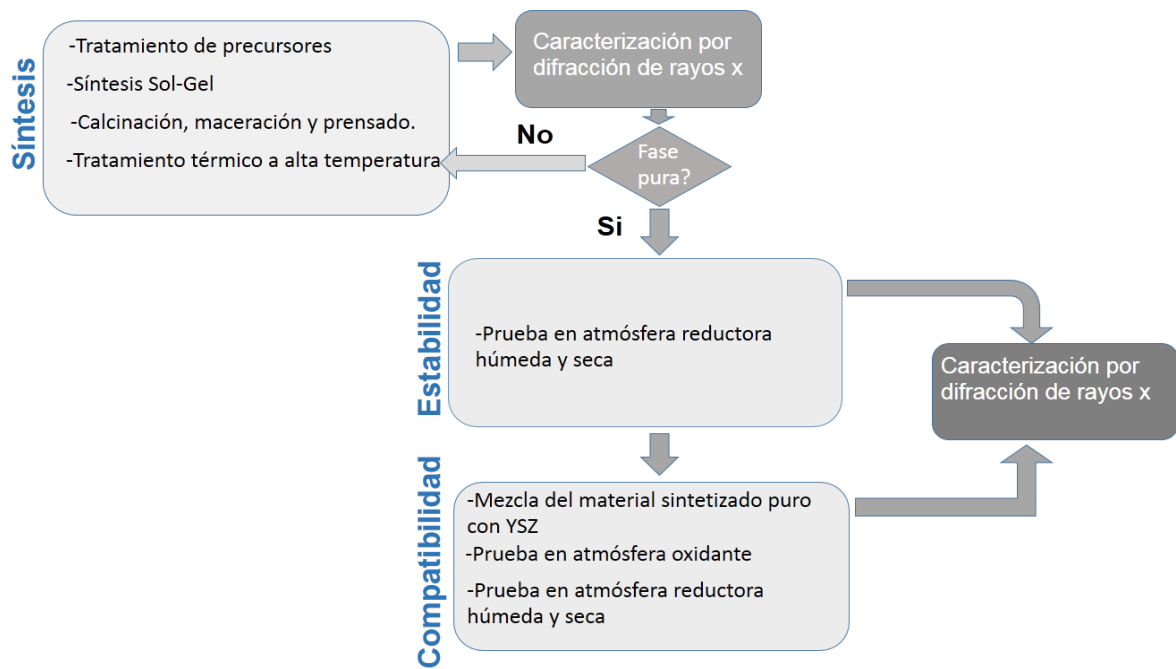
estado sólido, tienen grupo espacial  $P6_3cm$  (en la composición de  $y=0,1$ ) y  $P6_3/mmc$  (para las composiciones de  $y \geq 0,2$ ). Basándose en ese trabajo, Domínguez (2015) obtuvo los compuestos  $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$  ( $P6_3cm$ ) e  $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$  ( $P6_3/mmc$ ) por el método sol-gel con los mismos resultados estructurales, y adicionalmente, se estudiaron sus propiedades como electrodos en celdas de combustible SOFC [26]. Para esta aplicación, los materiales resultaron ser más resistentes a la atmósfera reductora húmeda en comparación con la matriz  $YMnO_3$  y el ya mencionado  $YMn_{0,5}In_{0,5}O_3$ ; además, se considera que son compatibles con el electrolito YSZ, a pesar de que se identificó una pequeña impureza de  $ZrTiO_4$  cuando los compuestos se ponen en contacto con él.

En vista de lo anterior, en el presente trabajo se decide seguir estudiando el material  $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$  debido a la estabilidad ya demostrada; y dado que aún existe incertidumbre acerca de cuáles valores de estequiometría se deben cumplir para lograr obtener compuestos monofásicos, también se propone estudiar la síntesis de materiales  $YMn_xTi_yO_3$  con contenido ( $y= 0,2$  y  $0,3$ ). Se determinará preliminarmente la idoneidad de los materiales con mayor contenido de titanio, en comparación con los estudios anteriores para ser utilizados como ánodos en celdas SOFC. Para esto, se analizarán sus características de estabilidad en atmósfera reductora húmeda ( $3\%H_2/N_2$  húmedo, la misma utilizada en el trabajo de Domínguez [26]) y también en un medio más reductor ( $(3\%H_2/N_2$  seco), puesto que el metano, combustible más común para estas celdas, produce una atmósfera más agresiva (presión parcial de oxígeno más baja) que el hidrógeno húmedo [27]. Finalmente, se determinará la compatibilidad del compuesto más estable con el electrolito YSZ, en diferentes condiciones oxidante como reductoras.

# 1. METODOLOGÍA

## 1.1 Desarrollo experimental

Figura 4. Esquema del proceso llevado a cabo en el presente estudio.



## 1.2 Síntesis de los compuestos $YMn_xTi_yO_3$ ( $y= 0,2; 0,3$ )

En vista de que los compuestos  $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$  e  $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$  propuestos por Peng [28] se obtienen monofásicos y no suman en el sitio Mn/Ti el mismo valor (0,93 y 0,9 respectivamente) se puede preguntar si existe una relación entre la cantidad y de titanio

en la fase y la no-estequiometría del sitio Mn/Ti (suma  $x+y$ ). Para este estudio, se propone la síntesis de los compuestos  $YMn_xTi_yO_3$  con las estequiometrías que se muestran en la Tabla 2; como puede observarse, se toma como punto central la suma 0,9 y un contenido de  $\pm 0,05$  de manganeso.

**Tabla 2.** Composiciones propuestas para la síntesis en el presente estudio

y	x+y	referencia
<b>0.2</b>	0.85	
	0.9	
	0.93	Peng [25] y Domínguez [26]
	0.95	
<b>0.3</b>	0.85	
	0.9	Peng [25]
	0.95	

Así con el fin de llevar a cabo el proceso de síntesis es necesario realizar un pre-tratamiento de los precursores usados (Tabla 3), esto se requiere para pesar la cantidad exacta de ellos y así asegurar que los compuestos obtenidos tienen la estequiometría deseada. De esa forma, el óxido de ytrio fue sometido a un tratamiento térmico (1000°C, 3 horas) con el fin de eliminar residuos de hidratación y carbonatación superficial muy común en estos óxidos básicos. Por su parte, el isopropóxido de titanio se estabilizó con ácido cítrico y etilenglicol, para facilitar su manejo y además se expuso a una temperatura de 700°C durante 5 horas, para determinar título exacto de la solución de isopropóxido de titanio; con ese tratamiento la solución se transforma por completo en  $TiO_2$  de

estequiometría conocida. Lo mismo se hizo para el carbonato de manganeso que tiene tendencia a la hidratación; se determinó la razón carbonato de manganeso y el óxido de manganeso formado después de un tratamiento a 700°C durante 5 horas.

Todos los compuestos fueron sintetizados por el método de Pechini, este procedimiento se describe detalladamente en el ANEXO A. El proceso consiste en disolver los precursores en ácido nítrico, formar posteriormente un gel que contenga los cationes de los reactivos con ácido cítrico y etilenglicol. Este gel se quema a 300°C/2h y 500°C/2h en una mufla, y las cenizas son maceradas usando un mortero de ágata hasta homogeneizar el material.

**Tabla 3.** Especificaciones de los reactivos usados.

Reactivo	Fórmula	Pureza	Laboratorio	Tratamiento térmico
<b>Óxido de Itrio</b>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≥99,9%	Alfa Aesar	1000°C/2h
<b>Carbonato de Manganeso</b>	MnCO <sub>3</sub>	≥99,9%	Aldrich	700°C/5h
<b>Isopropóxido de Titanio</b>	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti	≥97%	Alfa Aesar	700°C/5h
<b>Ácido cítrico</b>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	≥99.9%	Merck	-
<b>Ácido nítrico</b>	HNO <sub>3</sub>	65%	Merck	-
<b>Etilenglicol</b>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	≥99,5%	Merck	-

A continuación, el polvo obtenido se prensa (1500 psi) en pastillas de 1 cm de diámetro y 3 mm de grosor mediante una prensa hidráulica (Carver modelo 3912 WABASH). Finalmente, las pastillas son calcinadas sobre crisoles de alúmina a 1200, 1300, 1400, 1500 y 1550°C en ciclos de 12 horas con moliendas intermedias. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por medio de Difracción de Rayos X (DRX) con un difractor de polvo BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci (radiación CuK $\alpha$ , voltaje 40KV, corriente 3mA). Los difractogramas fueron examinados con el programa SearchMatch, y sus parámetros cristalográficos fueron calculados por medio de un refinamiento Rietveld/LeBail (ANEXO B).

### **1.3 Estabilidad en atmósfera reductora**

Según los resultados de la primera parte del estudio, 2 composiciones características de cada cantidad y de titanio fueron sometidas a un ambiente reductor, típico del ánodo de las celdas SOFC, para analizar su estabilidad en estas condiciones. Para esto, se tomó  $\approx 0,25$ g de cada una de esas composiciones y se esparció homogéneamente sobre un barco de alúmina. Este crisol se introdujo en un horno tubular en el cuál es posible controlar la atmósfera y la temperatura. A nivel procedimental, inicialmente, se purga el horno con N $_2$  puro durante 20 minutos y con una presión de 1 atm de manera a capturar el aire contenido en el tubo de cuarzo que cumple de reactor. Enseguida, se hace pasar una mezcla húmeda de 3%H $_2$ /N $_2$  (pH $_2$ O  $\sim 0,03$  atm) a la misma presión (la mezcla se humidifica cuando el flujo de gas pasa por un burbujeador lleno de agua a T $_{amb}$ ) y se lleva a una temperatura de 800°C durante 16h (rampa de subida 3°C min $^{-1}$ ). El mismo proceso se repite, esta vez en atmósfera seca, la cual es más reductora. Los polvos obtenidos se analizaron usando la técnica de DRX para identificar las fases presentes luego del tratamiento.

#### 1.4 Compatibilidad química con el electrolito YSZ

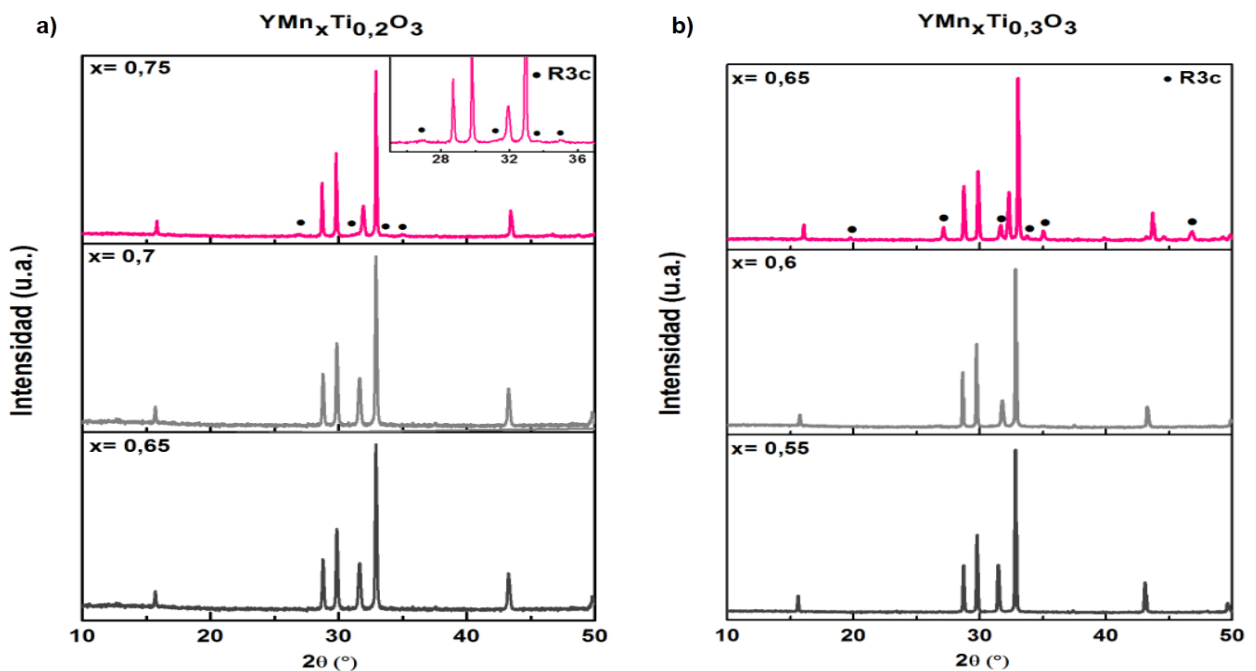
De las 2 composiciones anteriores, se analizó la compatibilidad química del compuesto más estable en medio reductor al ser puesto en contacto con el electrolito YSZ. Para esto, se mezclaron a 50%p/p el electrolito y el material bajo estudio en un mortero de ágata. La mezcla obtenida se compactó en pastillas de 2mm de espesor a una presión de 9000 psi. Éstas fueron tratadas térmicamente en un horno tubular a 1350°C/8h y en una atmósfera normal. Este estudio se realizó con el electrolito común comercial para celdas SOFC: Zirconia estabilizada con Itrio YSZ ( $(Y_2O_3)_{0,08}(ZrO_2)_{0,92}$ , referencia YSZ8-TC Powder-Fuel Cell Materials). La compatibilidad química también se estudió en condiciones anódicas. Para esto, se realizó también la mezcla 50%p/p de los compuestos, y el polvo se sometió a una atmósfera húmeda y seca de 3%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de manera análoga a la prueba de estabilidad de los compuestos puros. Las pruebas se llevaron a cabo a 800°C durante 16h con una rampa de calentamiento de 5,6°C min<sup>-1</sup>. Las mezclas fueron analizadas antes y después de la prueba por DRX, para determinar si se mantenían las fases o si se formaban fases como producto de la reacción por el íntimo contacto entre ambos materiales.

## 2. ANÁLISIS Y RESULTADOS

### 2.1 Síntesis de los compuestos $YMn_xTi_yO_3$ ( $y= 0,2; 0,3$ )

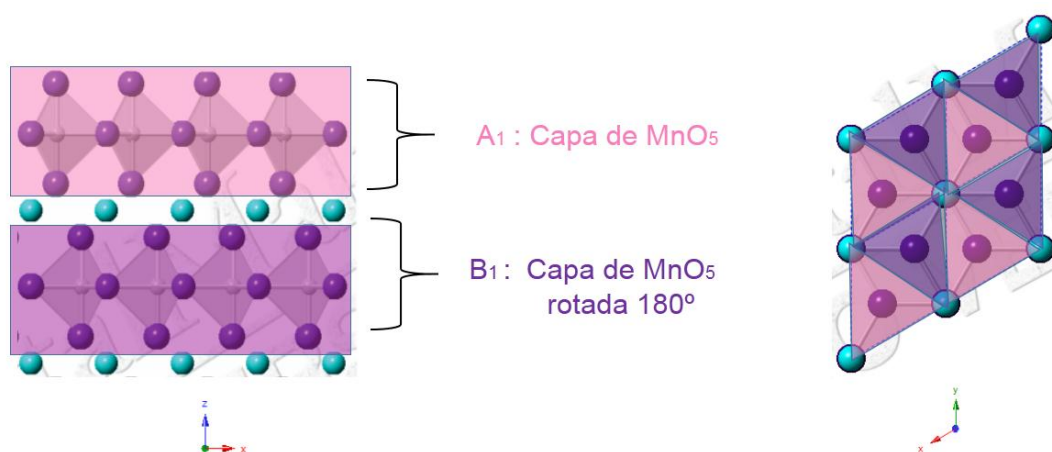
Los diagramas de Difracción de Rayos X de todos los materiales obtenidos se muestran en la Figura 5. El análisis de los difractogramas se realizó con el programa SearchMatch en complemento de comparación a la literatura y, en caso de dudas un refinamiento LeBail, permite confirmar que ciertas composiciones llevan a una fase única hexagonal de grupo espacial  $P6_3/mmc$  y en algunos casos, en una mezcla que contiene ésta misma fase y a otra estructura romboédrica de grupo espacial R3c.

**Figura 5.** Difractogramas de los compuestos  $YMn_xTi_yO_3$  ( $y= a) 0,2; b) 0,3$ ) sintetizados.



Los parámetros de esta última se relacionan con los de la hexagonal así:  $a' = \sqrt{3} * a$  y  $c' = 3c$ . Para entender mejor esta relación se puede citar el modelo propuesto por Asaka *et al.* [17] y Dabrowski *et al.* [28] para la fase  $R3c$ . En éste, el parámetro de red  $c$  es tres veces el de la fase hexagonal como consecuencia de una reorganización en el apilamiento de las capas de  $MnO_5$ . En estequiometrías  $AMnO_3$  con grupo espacial  $P6_3/mmc$ , existen dos capas de  $MnO_5$ , una difiere de la siguiente por una rotación de  $180^\circ$ . Así que si a estas dos configuraciones se las designa como  $A_1$  y  $B_1$  respectivamente (Figura 6), la fase se obtiene del sucesivo apilamiento  $A_1 - B_1$  a lo largo del eje  $c$ . En el caso de la estructura  $R3c$  (la cual se puede considerar como una superestructura de la primera) las capas adyacentes de  $MnO_5$  se organizan con un desplazamiento que se describe con:  $0\ 0\ z$ ,  $2/3\ 1/3\ z$ ,  $1/3\ 2/3\ z$ , siendo cada vector la posición del oxígeno donde se unen tres bipirámides  $MnO_5$ , lo que produce finalmente un apilamiento  $A_1-B_2-A_3-B_1-A_2-B_3-A_1-B_2$ .

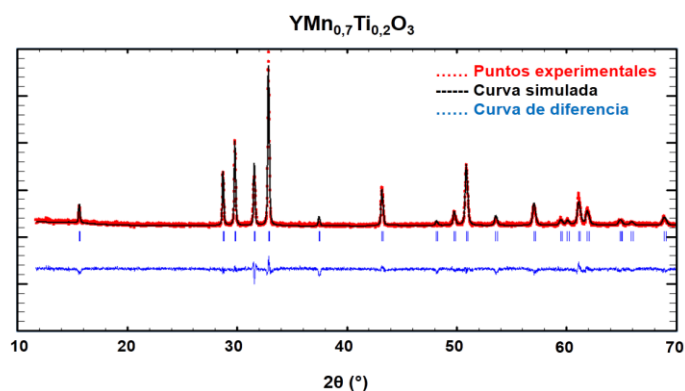
**Figura 6.** Apilamiento de  $YMnO_3$  hexagonal con grupo espacial  $P6_3/mmc$ .



Así, si se observa la Figura 5, se puede mencionar que la obtención de una monofase se da para los materiales  $YMn_xTi_yO_3$  en cuyo sitio se cumpla la relación de  $x+y < 0,95$  como en  $YMn_{0.65}Ti_{0.2}O_3$ ,  $YMn_{0.7}Ti_{0.2}O_3$ ,  $YMn_{0.55}Ti_{0.3}O_3$ ,  $YMn_{0.6}Ti_{0.3}O_3$ , es decir, este fenómeno parece ser independiente del valor de  $x$ . Lo anterior, está en concordancia con resultados reportados previamente para las composiciones donde  $x+y=0,93$  [26] y  $x+y=0,9$  las cuales también presentaban una única estructura  $P6_3/mmc$  [25]. Por otro lado, para la suma de composiciones  $x+y \geq 0,95$  se evidencia la aparición de nuevos picos que corresponden a la fase de tipo romboédrica ( $R3c$ ) que coexiste con una estructura hexagonal ( $P6_3/mmc$ ). La discusión acerca de este hecho se retomará más adelante.

Ahora bien, basados en los patrones de difracción medidos, se calcularon los parámetros de red de la celda aplicando el método de Rietveld (LeBail). En la Figura 7, se muestran a manera de ejemplo los resultados gráficos del método para el compuesto  $YMn_{0.7}Ti_{0.2}O_3$  (Las demás graficas se muestran en el Anexo C).

**Figura 7.** Resultado gráfico del refinamiento Rietveld (LeBail) para la fase  $YMn_{0.7}Ti_{0.2}O_3$ .



Los valores de parámetros de red de cada composición de  $YMn_xTi_{0,2}O_3$  se muestran en la Tabla 4. Allí puede verse cómo en el caso de las mezclas, los parámetros  $a$  y  $c$  de la estructura  $P6_3/mmc$  se relacionan con los de la romboédrica  $R3c$  que la acompaña, con las relaciones nombradas anteriormente (Ver Anexo D para la tabla de composiciones de  $YMn_xTi_{0,3}O_3$ ). Además de lo previamente dicho, es interesante notar que la cantidad de fase secundaria aumenta con el incremento de titanio y manganeso en el material.

**Tabla 4.** Parámetros de red para los compuestos  $YMn_xTi_{0,2}O_3$ .

$YMn_xTi_{0,2}O_3$			
$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Grupo espacial
<b><math>x=0,65</math></b>			
3,5866(5)	11,3631(17)	126,593(32)	$P6_3/mmc$
<b><math>x=0,7</math></b>			
3,5873(4)	11,3296(16)	126,269(27)	$P6_3/mmc$
<b><math>x=0,73</math></b>			
3,5904(1)	11,2615(5)	125,727(28)	$P6_3/mmc$
<b><math>x=0,75</math></b>			
3,5927(4)	11,2239(15)	125,465(9)	$P6_3/mmc$
6,2288(10)	33,5515(76)	1127,35(37)	$R3c$

Los parámetros de red obtenidos tanto para los compuestos puros como para las mezclas de fases se grafican en la Figura 8. En ésta las figuras vacías hacen referencia a los valores de  $a$ ,  $c$  y  $V$  de las estructuras hexagonales cuando coexisten con la fase romboédrica y los llenos a las monofases. De esa forma, se puede observar que si se

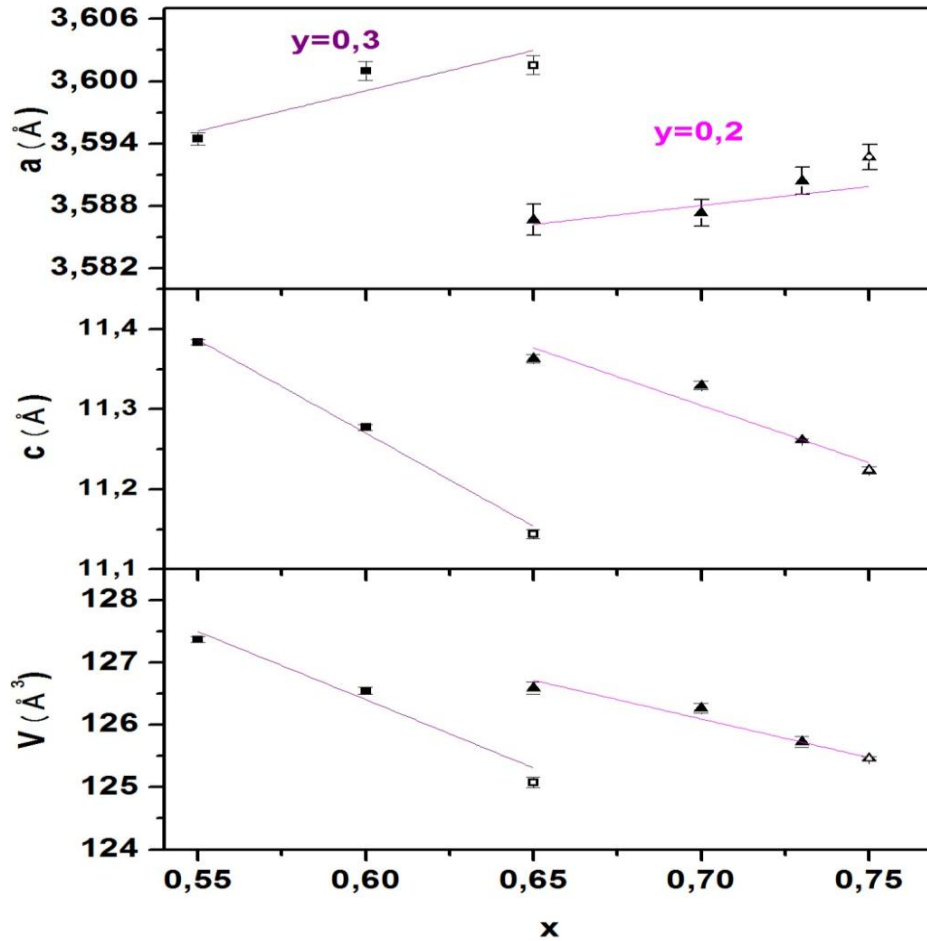
considera cada sustitución de titanio (o cuando  $y$  es constante), al aumentar  $x$  se presenta un incremento del parámetro  $a$  y una disminución de  $c$ , lo que globalmente lleva a una disminución del volumen. Si se consideran los radios iónicos de  $\text{Ti}^{4+}$  ( $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,51 \text{ \AA}$ ) y  $\text{Mn}^{3+}$  ( $r_{\text{Mn}^{3+}} = 0,58 \text{ \AA}$ ) [29] que se introducen en la estructura, es de notar que sólo considerando el tamaño el cambio en el valor del volumen de las celdas no puede ser explicado. Entonces, esta conducta podría explicarse si se considera un posible paso de algunos  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$  ( $r_{\text{Mn}^{4+}} = 0,465 \text{ \AA}$ )<sup>1</sup> [30] en consecuencia sucede la disminución de volumen. Además, teniendo en cuenta que el decremento en la cantidad de manganeso en los compuestos se acompaña de un aumento de la subestequiometría en el sitio Ti/Mn, esa falta de cationes en el sitio Mn/Ti produciría una repulsión anión-anión más marcada, lo que se vería reflejado en el aumento del volumen del material.

Por otro lado, para retomar la discusión acerca de la mezcla de fases ( $P6_3/mmc$  y  $R3c$ ) obtenida para  $\text{YMn}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$  en composiciones de  $x+y \geq 0,95$ , es preciso mencionar que el crecimiento de esta fase romboédrica adicional en materiales de composiciones semejantes se reportó previamente en dopajes con  $\text{Ti}^{4+}$  con  $x+y=1$  para composiciones de  $y \geq 0,175$  [17-24], y adicionalmente, en compuestos  $\text{AMnO}_{3+\delta}$  (Y, Dy, Ho, Er) a diferentes presiones parciales de oxígeno [30-31]. Es por tal razón que la aparición de la nueva fase en los compuestos estudiados en este proyecto, podría deberse a que las singulares composiciones sintetizadas  $\text{Y}^{3+}\text{Mn}^{3+x}\text{Ti}^{4+y}\text{O}^{2-z}$  ( $x+y \neq 1$ ) tienen una superestequiometría en oxígeno ( $z=3+\delta$ ), como consecuencia del balance de cargas necesario para lograr la estabilidad de cada material. Lo anterior, está en concordancia con lo sucedido en los materiales  $\text{AMnO}_3$  en los cuales se observa una estructura  $R3c$  en condiciones que les permiten absorber oxígeno.

---

<sup>1</sup> Valor tomado de extrapolación.

**Figura 8.** Parámetros de red de los compuestos  $YMn_xTi_yO_3$  ( $y = 0,2; 0,3$ ) sintetizados.

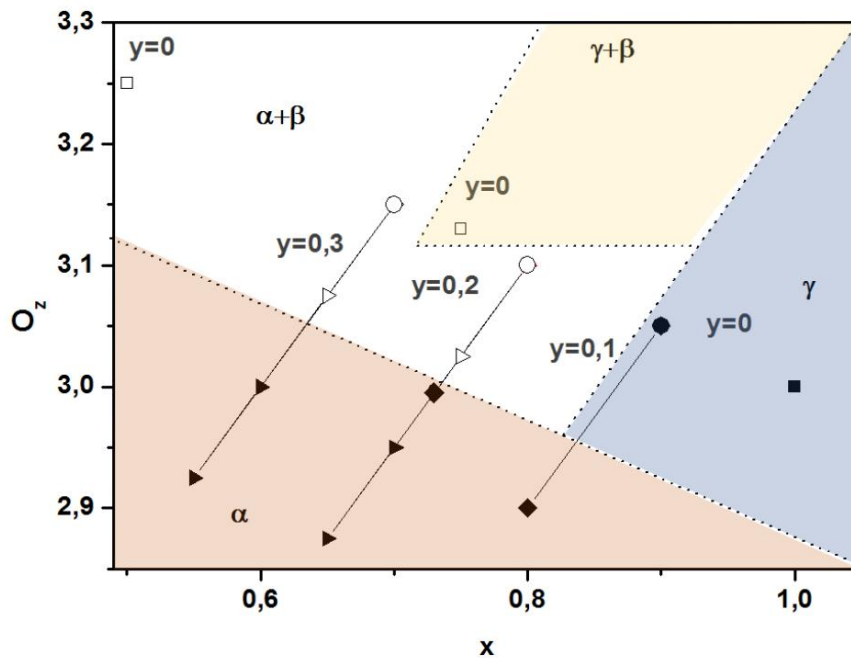


Para complementar nuestro análisis respecto a la existencia de la fase  $R3c$ , en la Figura 9 se tratan de ilustrar las transiciones de fase que ocurren cuando el contenido de oxígeno y de titanio varía en la matriz  $YMnO_3$ . En ésta se incluye el contenido de oxígeno teórico de los materiales sintetizados basándose en un grado de oxidación del ion manganeso de +3, y de +4 para el titanio (Triángulo), el del compuesto  $YMnO_3$  expuesto a diferentes condiciones de Dabrowski *et al.* [28] (Cuadrado), también el de los materiales  $YMn_{1-y}Ti_xO_3$  ( $x=0,1$   $y=0,2$ ;  $x=0,2$   $y=0,27$ ) sintetizados por Domínguez [26] (Rombo) y, finalmente, los materiales con la estequiometría  $x+y=1$  [24] (Círculo).

De esta manera, se intenta generar un diagrama de fases donde  $\alpha$  representa la fase  $P6_3/mmc$ ,  $\gamma$  la fase  $P6_3cm$  y  $\beta$  la fase  $R3c$ . Los puntos vacíos de la gráfica hacen referencia a los materiales que presentan la coexistencia de dos estructuras.

Al comparar estos materiales entre sí es posible visualizar un límite del contenido de oxígeno particular de cada sustitución ( $y$ ) en el que se pueden sintetizar compuestos monofásicos. Adicionalmente, se puede notar la susceptibilidad de este tipo de materiales al cambio de presión parcial de oxígeno, por lo cual es necesario corroborar las cantidades reales de oxígeno de los compuestos aquí estudiados.

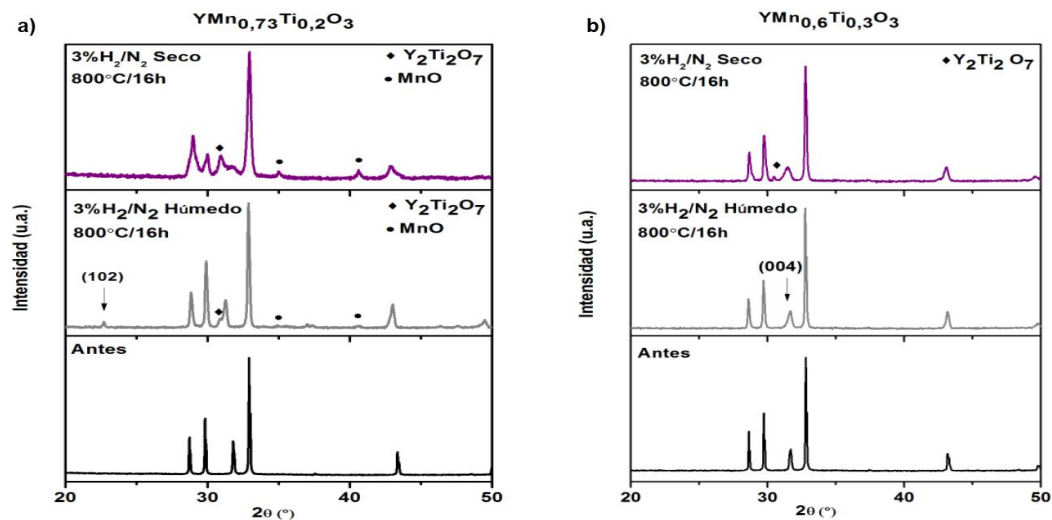
**Figura 9.** Diagrama de fases para los compuestos  $YMn_xTi_yO_3$ .



## 2.2 Estabilidad en atmósfera reductora

En esta sección de trabajo se analizaron dos compuestos: en primer lugar, a manera de comparación se considera el  $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ , el cual ya había sido considerado en un trabajo anterior, pero a unas condiciones menos agresivas (6h, atmósfera reductora húmeda) [26]. Adicionalmente, se selecciona un material de mayor contenido de titanio ( $y=0,3$ ) y de contenido intermedio de manganeso, es decir, el compuesto  $\text{YMn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_3$ . Es así como estos compuestos fueron expuestos a una atmósfera reductora de 3% $\text{H}_2/\text{N}_2$  tanto seca como húmeda a 800°C/16h. En la Figura 10a, se muestran los difractogramas de dichas pruebas para el material  $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ . Se puede observar cómo, después de 16h en atmósfera húmeda, aparece un pico que se relaciona con la familia de planos (102). Este pico que se ubica en aproximadamente  $2\theta=23^\circ$  es característico del grupo espacial  $P6_3cm$ , aunque el material  $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$  sintetizado cristaliza en una estructura  $P6_3/mmc$ .

**Figura 10.** Difractogramas de rayos X en a) de  $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$  y en b) de  $\text{YMn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_3$  de las pruebas de estabilidad en atmósfera reductora.



Igualmente, pueden identificarse picos adicionales que se atribuyen a las fases  $Y_2Ti_2O_7$  y  $MnO$ . De esa forma, en comparación con las pruebas hechas en menor tiempo en las cuales el material conservó su estructura, en este caso se observa una descomposición temprana del material [26]. Por otro lado, en la prueba realizada en atmósfera seca se observa una descomposición más marcada, puesto que los picos de las impurezas tienen una mayor intensidad. La diferencia entre los dos ensayos se debe a que una atmósfera más reductora favorece de manera más marcada la reducción de la fase.

En contraste, las pruebas con el material  $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$  mostrados en la Figura 10b demuestran una mejora en comparación al compuesto con menor sustitución de titanio. Como se puede observar, en condiciones de 3% $H_2/N_2$  húmeda el compuesto permanece con su estructura hexagonal ( $P6_3/mmc$ ) sin alteraciones ni picos adicionales. No obstante, un cambio en el ancho del pico (004) cerca de  $2\theta=31^\circ$  permite creer que se deba a un aumento de los defectos en el material tal vez como consecuencia de la subestequiometría en oxígeno. De manera similar, en atmósfera seca se puede ver una impureza de  $Y_2Ti_2O_7$ .

Un análisis más profundo puede hacerse comparando los parámetros de red para el compuesto  $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$  antes y después de ser tratado (Tabla 5).

Allí se muestra que el volumen aumenta luego de ambas pruebas. Esto puede ser debido a la reducción que sufre el manganeso  $Mn^{+3}$  ( $r_{Mn^{3+}}=0,58 \text{ \AA}$ ) a  $Mn^{+2}$  ( $r_{Mn^{2+}}=0,75 \text{ \AA}$ ) [29] ya

que este último tiene mayor radio iónico, lo cual llevaría a la expansión de la celda del material.

**Tabla 5.** Parámetros de red para el compuesto  $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$  en atmósfera reductora.

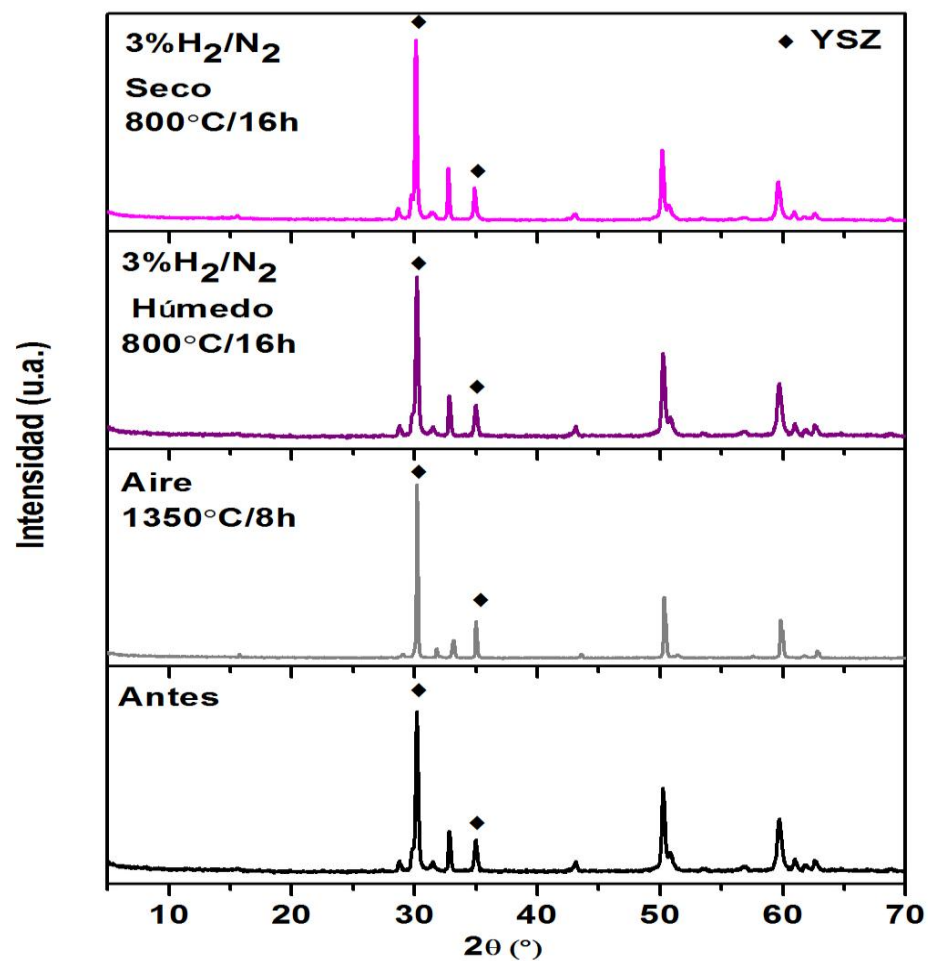
	Antes	Húmeda	Seca	
Compuesto	$YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$	$YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$	$YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$	$Y_2Ti_2O_3$
Grupo Espacial	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$	$Fd-3m$
Parámetros				
a (Å)	3.5992(7)	3.603(2)	3.599(3)	10.10 (1)
c (Å)	11.307(3)	11.316(8)	11.39(1)	-
V (Å <sup>3</sup> )	126.85(5)	127.23(1)	127.28(2)	1032(1.0)

### 2.3 Compatibilidad química con el electrolito YSZ

Los ensayos de compatibilidad química se hicieron únicamente con el material  $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$  puesto que como se muestra en las pruebas anteriores tiene mayor estabilidad que el compuesto con menor cantidad de titanio. Entonces, al mezclar el material  $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$  con el electrolito convencional YSZ y después de tratarlo a diferentes condiciones (1. En aire, a 1350°C, 2. En atmósfera reductora húmeda, a 800°C/16h y 3. En atmósfera reductora seca, a 800°C/16h) se obtienen los difractogramas de la Figura 11, donde se puede apreciar que no se formó ninguna fase

adicional y tampoco se destruyeron las fases previas presentes. Sin embargo, es importante mencionar que se aprecian algunos cambios en las fases iniciales.

**Figura 11.** Difracción de rayos X de las pruebas realizadas al compuesto  $\text{YMn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_3$ .



Los valores de los parámetros después de cada experiencia se consignan en la Tabla 6. En primer lugar, en atmósfera aire puede notarse una disminución de los parámetros  $a$  y

c de la fase  $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$  y, por su parte, también decrece el parámetro de red a del electrolito YSZ. Esto puede ser debido a un movimiento de iones  $Mn^{3+}$  ( $r_{Mn^{3+}}=0,58 \text{ \AA}$ ) y/o  $Ti^{4+}$  ( $r_{Ti^{4+}}=0,51$ ) [29] hacia la matriz YSZ, puesto que los dopajes mínimos de estos iones hacen disminuir el valor del volumen de la celda del electrolito, como consecuencia de sus radios iónicos menores con respecto de los de  $Zr^{4+}$  ( $r_{Zr^{4+}}=0,78 \text{ \AA}$ ) e  $Y^{3+}$  ( $r_{Y^{3+}}=1,075 \text{ \AA}$ ) [32] puede existir además un pequeño transporte de  $Y^{3+}$  ( $r_{Y^{3+}}=1,075 \text{ \AA}$ ) desde el electrolito hacia el titanato. Así que como resultado de esta difusión también puede explicarse el decremento del volumen global en el seno del electrodo. Se descartan otros movimientos [20].

**Tabla 6.** Parámetros de red para las pruebas de reactividad.

Compuesto	a (Å)	c (Å)	V (Å)	Grupo espacial
<b>Antes</b>				
y=0,3	3,5988(3)	11,311(1)	126,87(2)	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>
YSZ	5,141(4)		135,875(17)	<i>Fm-3m</i>
<b>En atmósfera normal (Aire) (1350°C/8h)</b>				
y=0,3	3,5559(9)	11,2445(7)	123,132(8)	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>
YSZ	5,1216(5)		134,34(2)	<i>Fm-3m</i>
<b>En atmósfera reductora húmeda (800°C/16h)</b>				
y=0,3	3,5970(8)	11,401(4)	127,75(6)	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>
YSZ	5,1423(7)		135,98(3)	<i>Fm-3m</i>
<b>En atmósfera reductora seca (800°C/16h)</b>				
y=0,3	3,5975(8)	11,3965(38)	127,73(6)	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>
YSZ	5,1417(7)		135,94(3)	<i>Fm-3m</i>

En segundo lugar, en atmósfera reductora húmeda, se puede notar un aumento del volumen del titanato a la fase inicial sin que para el electrolito se produzca ningún cambio importante. Este hecho podría ser adjudicado en gran parte a la reducción de  $Mn^{3+}$  ( $r_{Mn^{3+}}=0,58 \text{ \AA}$ ) a  $Mn^{2+}$  ( $r_{Mn^{2+}}=0,75 \text{ \AA}$ ) [31] que implica un aumento de radio iónico del manganeso. Se descartan otros tipos de difusión catiónica. En este punto es necesario aclarar que, aunque la prueba en aire se hizo durante menos horas en comparación con las pruebas en condiciones anódicas, el hecho de que la primera hubiera sido realizada a una temperatura mucho mayor ha permitido una mayor difusión catiónica electrodo-electrolito.

Finalmente, en la tabla también se nota que en atmósfera reductora seca el comportamiento de los materiales similar.

En contraste, Domínguez (2015) realizó la prueba de compatibilidad en atmósfera aire del compuesto  $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$  con el electrolito YSZ a  $1200^{\circ}C/12h$ , de lo que se obtuvo que ambos materiales mantienen sus fases sin descomposición, pero había reportado la presencia de una pequeña impureza identificada como  $ZrTiO_4$  como consecuencia del transporte de iones entre el titanato y el electrolito. Los resultados obtenidos en ese trabajo no permiten corroborar esa información y se necesita una tercera experiencia para poder determinar si la formación de la fase  $ZrTiO_4$  no puede ser por casualidad fruto de la presencia de una fase amorfa invisible por DRX en la muestra de titanato preparada por Domínguez [26].

### 3. CONCLUSIONES

Se sintetizaron los compuestos  $YMn_xTi_yO_3$  ( $y= 0,2; 0,3$ ) con diferentes contenidos de manganeso, los cuales se obtuvieron (i) puros con presencia de una fase hexagonal  $P6_3/mmc$  o (ii) como mezclas de esta fase hexagonal con una fase romboédrica  $R3c$ , para valores de  $x+y \geq 0,95$ , lo que podría explicarse debido a la superestequiometría de los materiales y la variación en el contenido de oxígeno en cada dopaje; esto sugiere un límite de solubilidad en la cantidad que se sustituya de Ti/Mn para obtener materiales monofásicos.

La introducción del catión  $Ti^{4+}$  le da al material  $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$  la capacidad de soportar mayor temperatura de reducción respecto al compuesto sin dopar o de menor contenido de titanio debido a que este catión es más difícil de reducir que el manganeso. Sin embargo, en atmósfera seca, podría darse una descomposición del material a tiempos más largos.

Al poner en contacto el compuesto  $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$  con el electrolito convencional YSZ, se encuentra que estos no reaccionan entre sí de manera a formar una tercera fase (sobre todo que fuera aislante), ni presentan la descomposición de ninguno de los dos materiales. Una difusión catiónica ocurre entre los dos materiales, lo que no puede ser sino beneficioso para el establecimiento de la interfase electrolito-electrodo.

Estos resultados confirman que la sustitución de  $\text{Ti}^{4+}$  de la fase  $\text{YMnO}_3$  es de gran interés para la utilización como material de ánodo para celdas SOFC.

## RECOMENDACIONES

Estudiar los compuestos con mayor contenido de titanio  $YMn_xTi_{0,4}O_3$  como posibles materiales para celdas SOFC.

Estudiar la conductividad electrónica y las propiedades electroquímicas de los compuestos propuestos.

Realizar pruebas que comprueben el cambio de oxidación de los iones propuestos por medio de técnicas como XPS.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] EG&G Technical Services, Inc. Fuel cell handbook, West Virginia, USA: Morgantown, 2004.
  
- [2] J. PEÑA MARTÍNEZ, D. PÉREZ COLL, N. C. P, B. BALLESTEROAS PÉREZ, G. R. P, J. CANALES VÁSQUEZ, J. RUIZ MORALES y D. MARRERO LÓPEZ, «Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC),» *Anales Química*, vol. 102, pp. 5-14, 2006.
  
- [3] J. HIRCHENHOFER *et. al.* Fuel cell handbook, Parsons Corporation, USA, 1998.
  
- [4] W. ZHU y S. DEEVI, «A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells,» *Journal Materials Science and Engineering*, vol. A362, pp. 229-239, 2003.
  
- [5] C. SUN y U. STIMMING, «Recent anode advances in solid oxide fuel cells,» *Jornal of Powder Sources*, vol. 171, pp. 247-260, 2007.
  
- [6] A. MARTÍN, Y. JINLIANG y B. SUDÉN, «SOFC modeling cosidering electrochemical reactions at the active three phase boundaries,» *International journal of heat and mass transfer*, vol. 55, pp. 773-788, 2012.
  
- [7] J. y. S. H. C. SAN PING, «A review of anode materials development in solid oxide fuel cells,» *Journal of Materials Science*, vol. 39, pp. 4405-4439, 2004.
  
- [8] J. IRVINE y S. TAO, «A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells,» *Nature Materials*, vol. 2 pp. 320-323, 2003.

- [9] B. STELEE y A. HEINZEL, «Materials for fuel cell technologies,» *Nature*, vol. 414, pp. 345-352, 2001.
- [10] R. GORTE, S. PARK, J. VOHS y C. WANG, «Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell,» *Advanced Materials*, vol. 12, pp. 1465-1469, 2000.
- [11] S. SINGHAL y K. KENDALL, «High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, Design and applications,» *Elsevier*, UK: Amsterdam, 2004.
- [12] S. SIGNHAL, «The Electrochemical Society Interface,» de *Solid Oxide Fuel Cells*, 2007.
- [13] A. ATKINSON, B. S, R. GORTE, J. IRVINE, A. MCEVOY, M. MOGENSEN, S. SHINGAL y J. VOSH, «Advanced anodes for high-temperature fuel cells,» *Nature materials*, vol. 3, pp. 17-27, 2004.
- [14] J. ALVARADO FLORES y L. ÁVALOS RODRIGUEZ, «Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido(SOFC),» *Revista mexicana de física*, vol. 59,p. 22, 2013.
- [15] V. VERT BELENGUER, «Electrodos evanzados para pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs),» Trabajo de grado Doctor en Química, Valencia, España, 2011.
- [16] P. GEFFROY, J. FOULETIER, N. RICHET y T. CHARTEIRhartier, «Rational selection of MIEC materials in energy production processes,» *Chemical Engineering Science*, vol. 87, pp. 408-433, 2013.

- [17] T. ASAKA, K. NEMOTO, K. KIMOTO, T. ARIMA y Y. MATSUI, «Crystallographic structure of Ti-doped hexagonal YMnO<sub>3</sub>,» *Physical Review*, vol. 71, pp. 014114-1-014114-6, 2005.
- [18] P. GAO, Z. CHEN, T. TYSON, T. WU, K. AHN, Z. LIU, R. TAPPERO, S. KIM y S. CHEONG, «High pressure structural stability of multiferroic hexagonal REMnO<sub>3</sub>,» *Physical Review*, vol. 83, pp. 224113-224141, 2011.
- [19] A. GIBBS, K. KNIGHT y P. & LIGHTFOOT, «High-temperature phase transitions of hexagonal YMnO<sub>3</sub>,» *Physical Review*, vol. 83, pp. 094111-094120, 2011.
- [20] Z. MORENO BOTELLO, «Síntesis y estudio del compuesto YMnO<sub>3</sub> puro y dopado como materiales de ánodo en celdas de combustible SOFC,» Tesis pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, 2012.
- [21] X. MELO y O. DOMÍNGUEZ, «Estudio de la familia YMn<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0,1; 0,3; 0,5) como ánodo de celda de combustible de óxido sólido SOFC,» Tesis pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, 2015.
- [22] S. MEENA, N. SHARMA, A. DAS y C. PRAJAPAT, «Spin reorientation behavior in YMn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (M= Ti, Fe, Ga; x=0; 0,1),» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 348, pp. 120-127, 2013.
- [23] S. MORI, J. TOKUNAGA y Y. & HORIBE, «Magnetocapacitance effect and related microstructure in Ti-doped YMnO<sub>3</sub>,» *Physical review*, vol. 72, 2005.

- [24] M. TOMCZK, A. M. O. R. SENOS, I. REANEY y P. VILARINHO, «Reduction of microcracking in  $YMnO_3$  ceramics by Ti substitution,» *Scripta Materialia*, vol. 67, pp. 427-430, 2012.
- [25] J. PENG, «Structure-property relationships of oxides with hexagonal  $AMO_3$  and Brownmillerite Related Structures,» Tesis de grado Doctor en filosofía en química. Universidad Estatal de Oregon. Facultad de ciencias, Oregon, 2012.
- [26] N. DOMÍNGUEZ, «Síntesis Sol-GEL y caracterización de la familia de compuestos  $YMn_{1-y}Ti_xO_3$  ( $y=0,2$  y  $x=0,1$ ;  $y=0,27$  y  $x=0,2$ ) como material de ánodo para celdas SOFC,» Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, 2015.
- [27] T. ROSENQVIST, de *Principles of Extractive metallurgy*, Tapir Academic Press, 2004, p. 506.
- [28] C. ABUGHAYADA, B. DABROWSKI, S. KOLESNIK, D. BROWN y O. CHMAISSEN, «Characterization of oxygen storage and structural properties of oxygen-loaded hexagonal  $RMnO_{3+d}$  ( $R= Ho, Er, \text{ and } Y$ ),» *Chemistry of materials*, 2015.
- [29] R. SHANNON y C. PREWITT, «Effective ionic radii in oxides and fluorites,» *Acta Crystallogr*, p. 25, 1969.
- [30] S. REMSEN, B. DABROWSKI, O. CHAISSEN, J. MAIS y A. SZEWCZYK, «Synthesis and oxygen content dependent properties of hexagonal  $DyMnO_{3+d}$ ,» *Solid State Chemistry*, vol. 184, pp. 2306-2314, 2011.
- [31] S. REMSEN y B. DABROWSKI, «Synthesis and oxygen storage capacities of hexagonal  $Dy_{1-x}Y_xMnO_{3+d}$ ,» *Chemistry of Materials*, pp. 3818-3827, 2011.

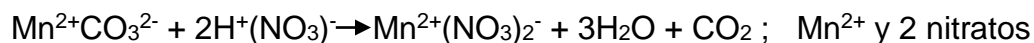
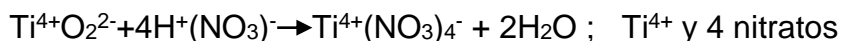
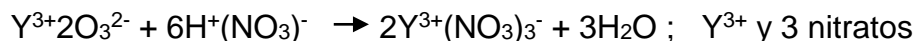
[32] T. KAWADA, N. SAKAI, H. YOKOKAWA y M. DOKIYA, «Electrical properties of transition-metal-doped YSZ,» *Solid State Ionics*, vol. 56, pp. 418-425, 1992.

## ANEXOS

### ANEXO A. Proceso de síntesis Sol-Gel

Sobre una plancha de calentamiento en un vaso de precipitado se disolvió la cantidad calculada de ácido cítrico con agua destilada y un agitador magnético a 100°C con agitación de 250 rpm, luego se agregó por medio de una pipeta la cantidad correspondiente de ácido nítrico a la disolución.

Para calcular la cantidad de cada reactivo necesario en la síntesis, se debe tener en cuenta que con el objetivo de generar nitratos se calcula la cantidad que se usa de ácido nítrico:



Entonces, por cada catión se generan la misma cantidad de nitratos, además para la complejación el ácido cítrico se debe al menos tener con la misma cantidad de cationes, pero esto genera una reacción exotérmica que está influenciada por la relación citrato/nitrato, por esta razón se prefiere poner un exceso de 3 citratos por cada catión.

A continuación, en un balón se colocó la cantidad necesaria de óxido de Itrio al que se agregó la mezcla de ácidos, así la mezcla tomó un color blanco; el balón se introdujo en glicerina con el objetivo de homogenizar la temperatura a 200°C con agitación de 500 rpm, también se conectó a un reflujo para no tener pérdida de ácidos durante la disolución. Al obtener una mezcla traslúcida se considera disuelto el óxido.

En seguida se vierte la mezcla anterior a un vaso de precipitado donde se adiciona la cantidad adecuada de carbonato de manganeso el cual burbujea (debido a que el contacto con el ácido produce una pérdida de CO<sub>2</sub> dejando el compuesto como MnO) y toma un color café oscuro; el vaso se coloca en una plancha de calentamiento a 120°C con agitación de 220 rpm, a medida que se va disolviendo la mezcla toma un color amarillo intenso. Después de tener disuelto el manganeso se procede a pesar en otro vaso de precipitado el isopropóxido de titanio y allí se trasvasa la mezcla anterior, la cual mantiene su color amarillo.

Debido a que el isopropóxido contienen etilenglicol (que se usó para su estabilización) no es necesario agregarlo, así sucede la complejación, con esto se mantiene la agitación hasta que la mezcla empieza a volverse gel con un color amarillo claro. Posteriormente se retira la agitación y se deja sólo la acción de la temperatura, con esto se termina de generar el gel.

## **ANEXO B. Generalidades del programa FULLPROF.**

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

### **El método de Rietveld**

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

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

Los algoritmos implementados al método de Rietveld usan toda la información contenida en el difractograma, incluida la que se encuentra fuera de los picos de difracción, algunas de estas variables de gran utilidad son.

- Las características del instrumento (curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a los desajustes del goniómetro, geometría experimental y características del detector).
- Parámetros estructurales (parámetros de celda unidad, posiciones atómicas, ocupaciones atómicas y desplazamientos atómicos).
- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino medio, microtensiones y defectos estructurales).
- Parámetros de la muestra (orientación preferencial, estrés residual, excentricidad, grosor, transparencia, absorción y fracciones de fase). Los parámetros refinados fueron: función del background, posición zero-point, factor de escala, parámetros de la celda unidad, contribución a la forma del pico, parámetros  $U$ ,  $V$  y  $W$  y coeficientes asimétricos.

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

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

Donde;

$$w_i = 1/y_i$$

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

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

Dónde:

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

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

$S$  representa el factor de escala de la fase  $f$ ,

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

$\phi(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)})$  es la función que representa la forma del pico.

$P_{(hkl)}$  es la función de orientación preferencial de la muestra.

$A$  es el factor de absorción y fenómenos asociados.

$F_{(hkl)}$  es el factor de estructura correspondiente al pico con vector de dispersión  $s$ .

### Parámetros de pico

La forma del pico es un factor de importancia a la hora de estudiar una muestra por difracción de polvo. El correcto refinamiento de la forma de pico es fundamental no solo para un ajuste visual razonable entre la intensidad calculada y la observada, sino para que los valores de los parámetros estructurales de la muestra, dependientes de la intensidad integrada, tengan sentido físico. Si bien, en un perfil de difracción se observa que  $H$  (el ancho máximo a la altura media del pico) es función del módulo del vector de dispersión, en ausencia de anisotropía por tamaño de cristales o tensiones reticulares, la función  $H$  puede modelarse empíricamente. Esto hace que el parámetro  $H$  de cada pico no sea una de las variables en el ajuste, en lugar se ajustan los coeficientes de las ecuaciones que describen la variación del ancho máximo a la altura media del pico con  $2\theta$ . Por ejemplo el caso de la ecuación de Cagliotti, Pauletti y Ricci que describe la variación de  $H$  con  $\theta$  para perfiles Gaussianos:

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

El refinamiento de Rietveld emplea una función de perfil que modela los picos de

difracción, por medio del ancho a la altura media, la asimetría, la orientación preferencial, el fondo, etc., las funciones más utilizadas son la Gaussiana (G), Lorentziana (L), Pseudo-Voigt y Pearson VII. Generalmente, el procedimiento práctico utilizado para ajustar el modelo a los datos y evitar falsos mínimos exige trabajar con modelos parciales cada vez más complejos donde una serie de valores razonables  $(x_1, \dots, x_{m-n})_0$  de los parámetros iniciales se dejan fijos, permitiendo al subconjunto  $(x_{m-n+1}, \dots, x_m)$  variar hasta alcanzar el mínimo. El modelo se va ampliando a medida que el ajuste va mejorando y la función de minimización se va acercando al mínimo absoluto hasta lograr, en forma razonable, que todos los parámetros del modelo puedan ser libres de variar simultáneamente de forma estable. La selección de los distintos modelos estructurales de las respectivas fases a refinar por el método de Rietveld, pueden ser tomados a partir de las diferentes bases de datos de estructuras cristalinas, tales como la ICSD (*International Centre Structural Database*) (ver <http://barns.ill.fr/dif/icsd/>) o la base de datos del Sistema Estructural de la Cambridge (*The Cambridge Structural Database System*) (ver [www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk)).

También existe una base de datos estructurales en línea para minerales (ver [http://www.minsocam.org/MSA/Crystal\\_Database.html](http://www.minsocam.org/MSA/Crystal_Database.html)). Un número de modelos estructurales también fueron suministrados por la IUCr (*International Union Crystallographic*) en un Round Robin de Análisis Cuantitativo de Fases (<http://www.iucr.ac.uk/iucr-top/comm/cpd/QARR/data-kit.htm>).

### **Criterios de ajuste**

Para lograr un ajuste preciso de las intensidades medidas, es necesario que el modelo utilizado tenga en cuenta la totalidad de factores que intervienen en la formación del perfil de difracción. La utilización de un modelo incompleto llevará inevitablemente a obtener

parámetros ( $x_1, \dots, x_{m-n}$ ) incorrectos. Sin embargo, aun contando con un modelo adecuado, los errores experimentales en la medida producen desajustes que no pueden ser evitados. Para asesorarse sobre el grado de ajuste del modelo a los datos, es necesario utilizar una serie de números que indican distintas relaciones entre las intensidades observadas ( $y_i$ ) y las calculadas ( $y_{cal}$ ). Esta serie de números reciben el nombre de criterios de ajuste del refinamiento, y se calculan a partir de los valores residuales  $R_p$  (R-patrón),  $R_{wp}$  (R-patrón pesado),  $R_e$  (R-esperado), y factor de bondad  $\chi^2$  cuyas expresiones se muestran a continuación:

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

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

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

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

Donde  $R_p$  representa la relación directa entre las intensidades observadas y las experimentales sin ninguna clase de peso entre ellas. Es un parámetro muy fiable de observar durante el proceso de minimización ya que responde a pequeños cambios en el grado de ajuste tanto en el *background* como en los máximos. Sin embargo, su valor es siempre bajo ya que al no estar pesado suele representar más al *background* (la mayor parte de los puntos en un perfil de difracción) que a los máximos de difracción. Es suficiente que un perfil de difracción tenga un *background* alto y esté bien ajustado para que este parámetro sea muy bajo, ya que la diferencia relativa entre intensidades se vuelve muy baja si  $y_i$  es siempre alto.

$R_{wp}$  es el principal parámetro de ajuste ya que en su numerador se encuentra la función que es minimizada por el método de mínimos cuadrados. A diferencia del  $R_p$ , incluye una función de peso sobre las intensidades que da mayor importancia a los desajustes en las

intensidades altas (los picos de difracción) que en las bajas (el *background*). Es el parámetro más significativo que suele informarse al publicar los resultados, ya que da un indicio de la calidad del refinamiento del patrón de difracción en su conjunto.

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

$\chi^2$  es el parámetro utilizado para realizar el *test* de bondad de ajuste (GOF: *goodness of fit*). Numéricamente igual a la raíz cuadrada de  $S_y$  dividido entre la diferencia del número de observaciones (N) y el número de parámetros ajustados (P). Su expresión está relacionada con los parámetros  $R_{wp}$  y  $R_{exp}$ . Este valor tiende a 1 cuando el ajuste es perfecto, pero cuando toma valores inferiores a 1 se puede concluir que la calidad de los datos (estadística de conteo en cada punto, número de puntos, etc.) es insuficiente para describir el número de parámetros que se están intentando ajustar.

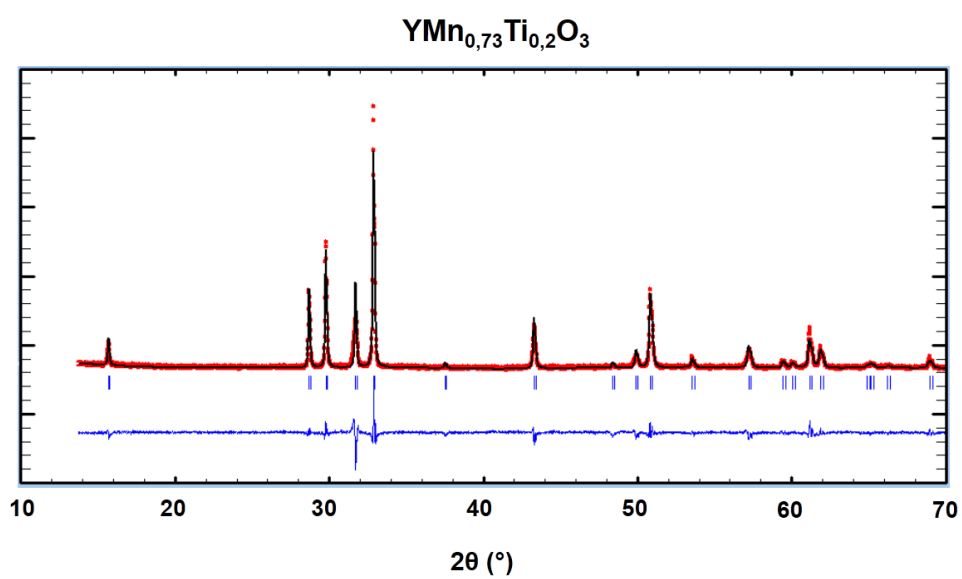
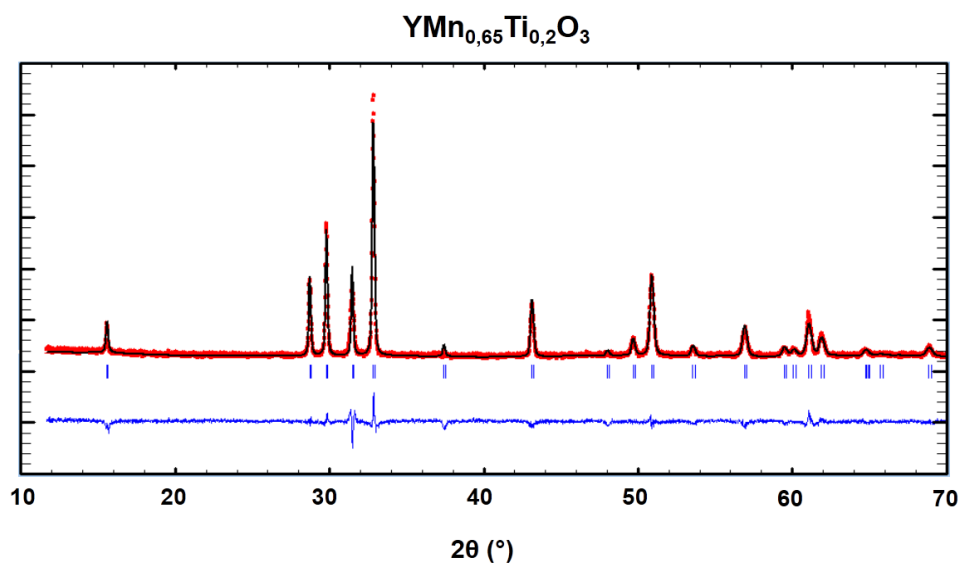
Además de los parámetros de ajuste mencionados anteriormente existen otros, como son el  $R_B$  (Factor  $R$  - Bragg) y el  $R_F$  (Factor  $R$ -structure) que se calculan para asesorar al experimentador sobre el ajuste de las intensidades calculadas  $I_c$  (mediante integración de la curva ajustada a los máximos experimentales) a las intensidades observadas  $I_o$  (determinadas mediante la integración numérica de los picos en la región determinada por el modelo).

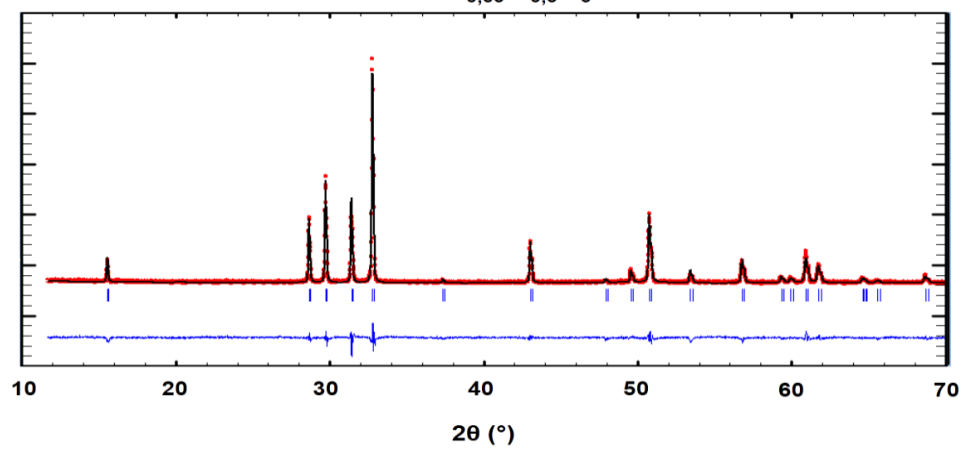
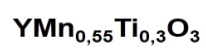
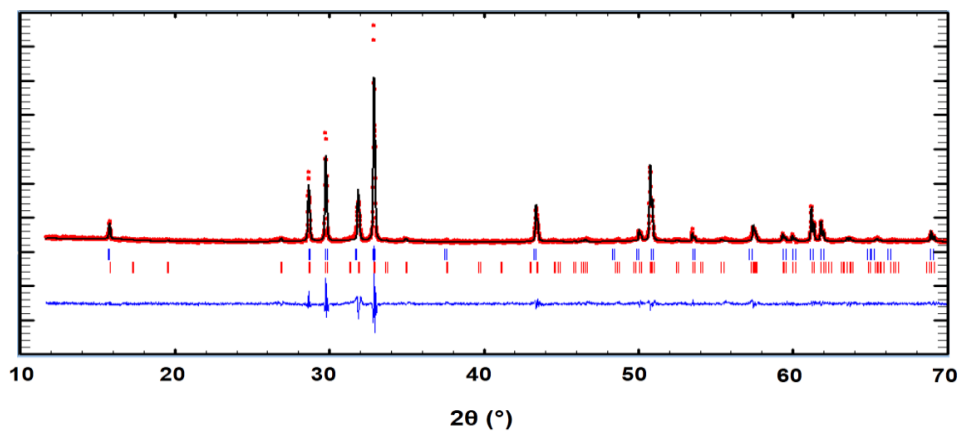
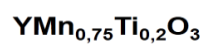
$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum |I_o|}$$
$$R_F = \frac{\sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}|}{\sum |I_o^{1/2}|}$$

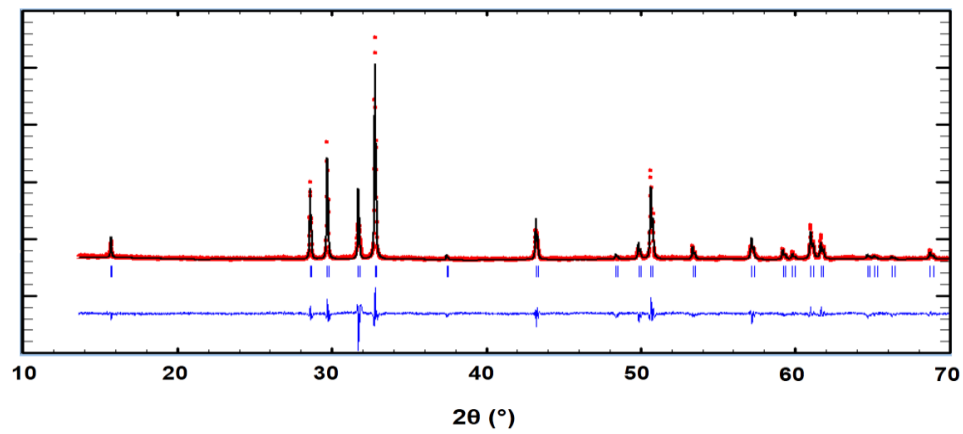
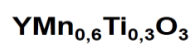
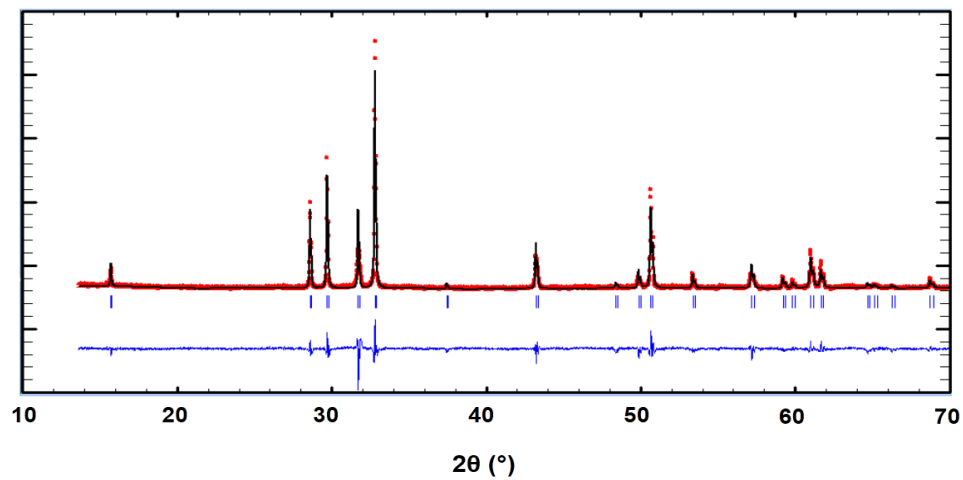
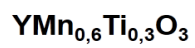
Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura, es decir, dan un indicio de sí el modelo escogido ha sido el correcto. Cuando el ajuste de los máximos es malo;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

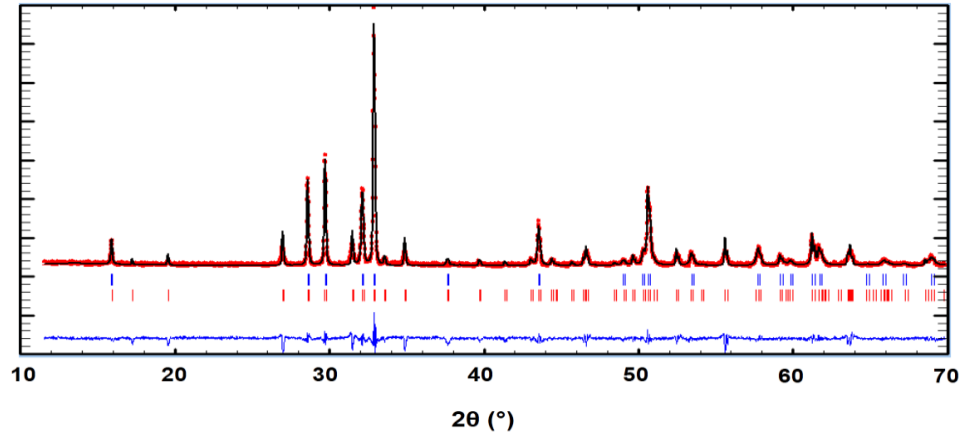
Aunque se han mencionado 6 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de éste puede obtenerse durante el experimento, es decir, mediante la inspección visual de la curva  $y_i$  vs.  $2\theta$  cuando es representada junto con la curva  $y_{ci}$  vs.  $2\theta$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

**ANEXO C.** Resultados gráficos del refinamiento Rietveld/LeBail de los compuestos  $YMn_xTi_yO_3$ .







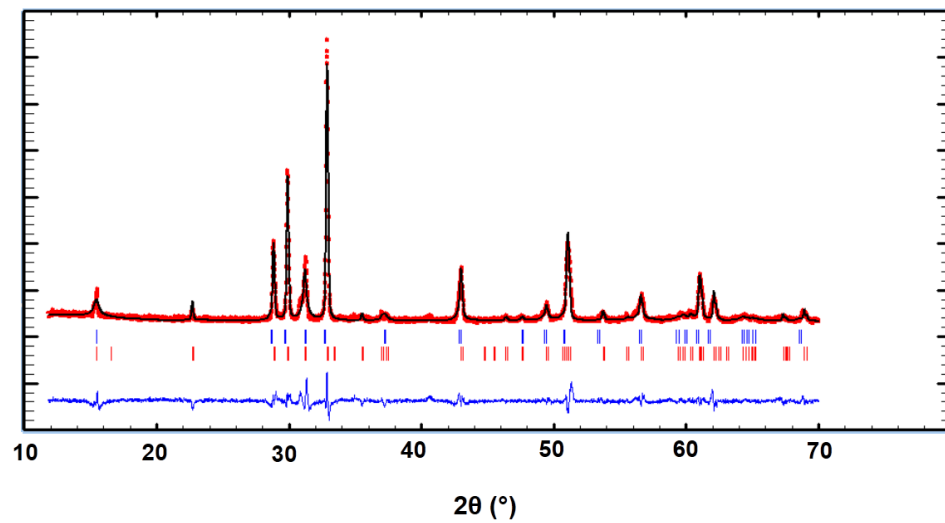


**ANEXO D.** Tabla de los parámetros de red para los compuestos  $YMn_xTi_{0,3}O_3$ .

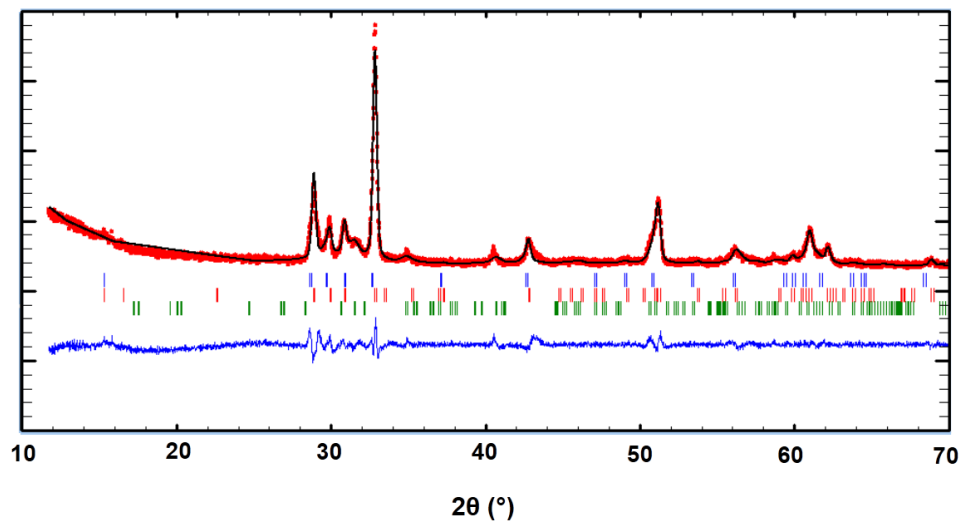
$YMn_xTi_{0,3}O_3$			
<b>a</b>	<b>c</b>	<b>V</b>	<b>Grupo espacial</b>
<b>x=0,55</b>			
3,5945(2)	11.3835(9)	127,372(15)	P63/mmc
<b>x=0,6</b>			
3,6010(3)	11,2774(11)	126,549(19)	P63/mmc
<b>x=0,65</b>			
3,6019(3)	11,1320(18)	125,079(26)	P63/mmc
6,2377(100)	33,3785(53)	1124,703(312)	R3c

**ANEXO E.** Resultados gráficos del refinamiento Rietveld/LeBail de las pruebas de estabilidad para los compuestos  $Y\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$  ( $y=0,2$   $x=0,73$ ;  $y=0,3$   $x=0,6$ ).

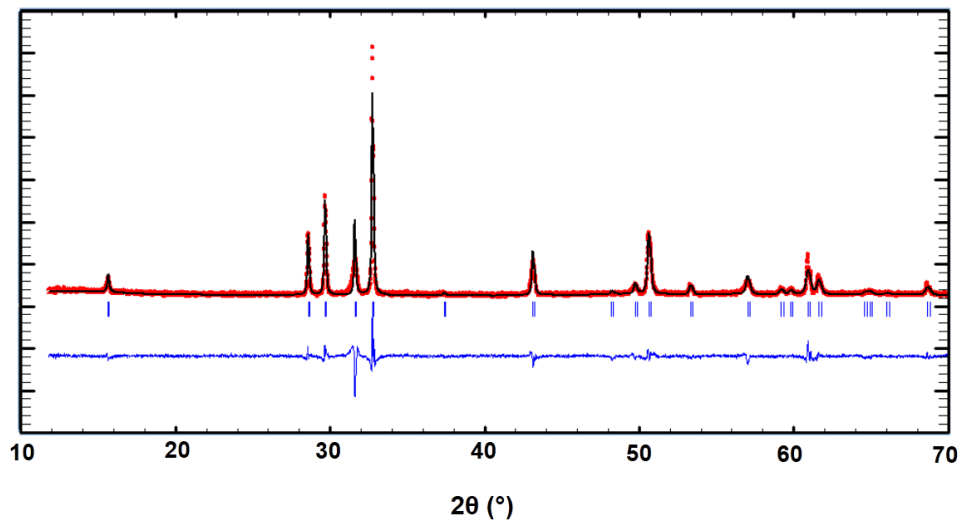
**$Y\text{Mn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$  en atmósfera reductora húmeda**



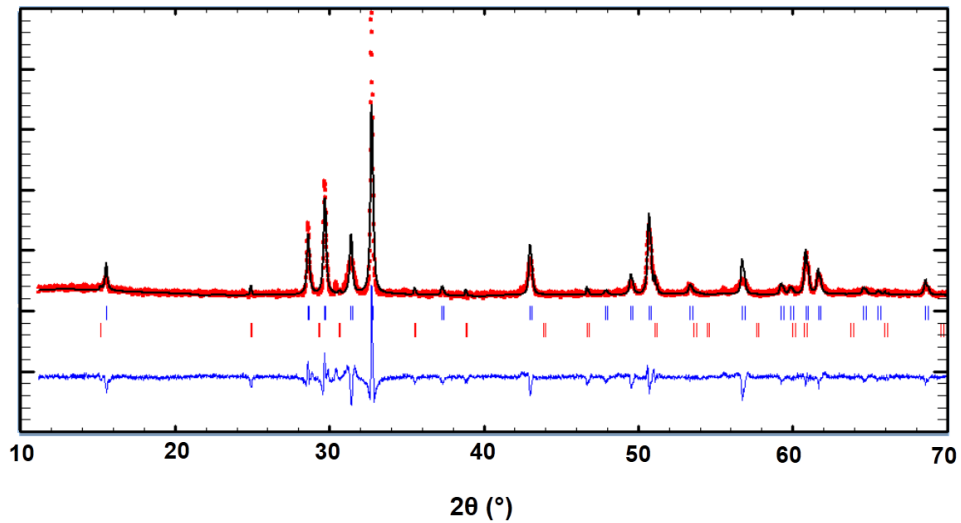
**$Y\text{Mn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$  en atmósfera reductora seca**



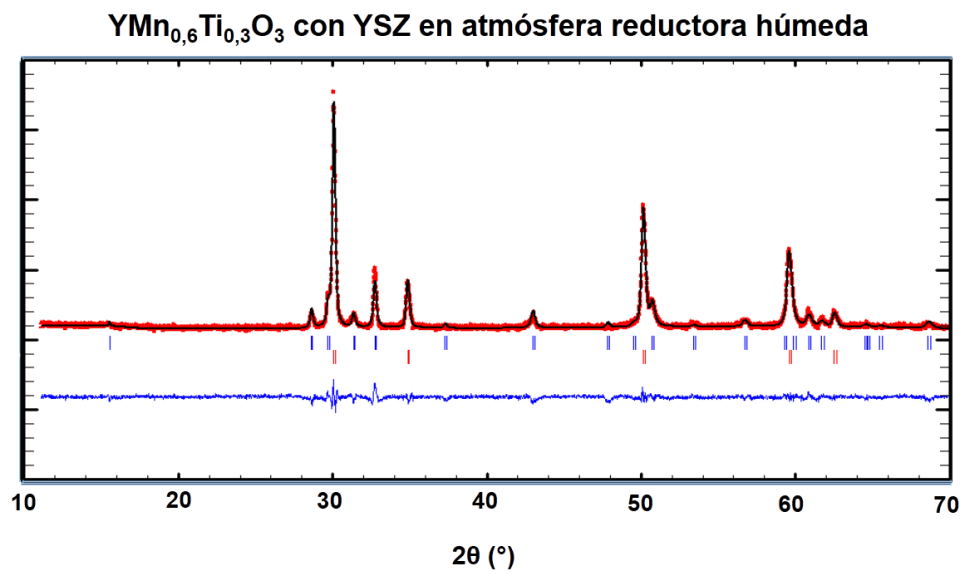
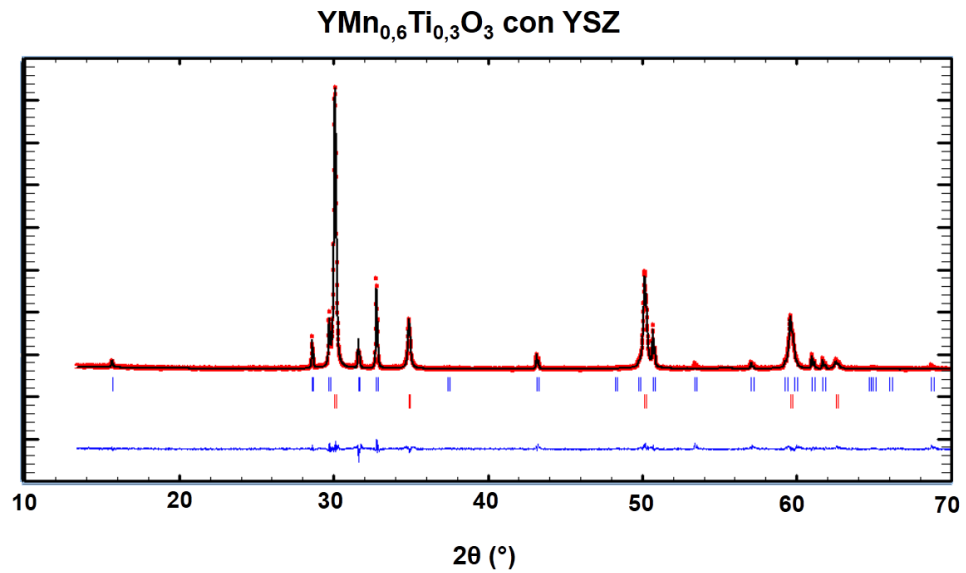
$\text{YMn}_{0.6}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  en atmósfera reductora húmeda



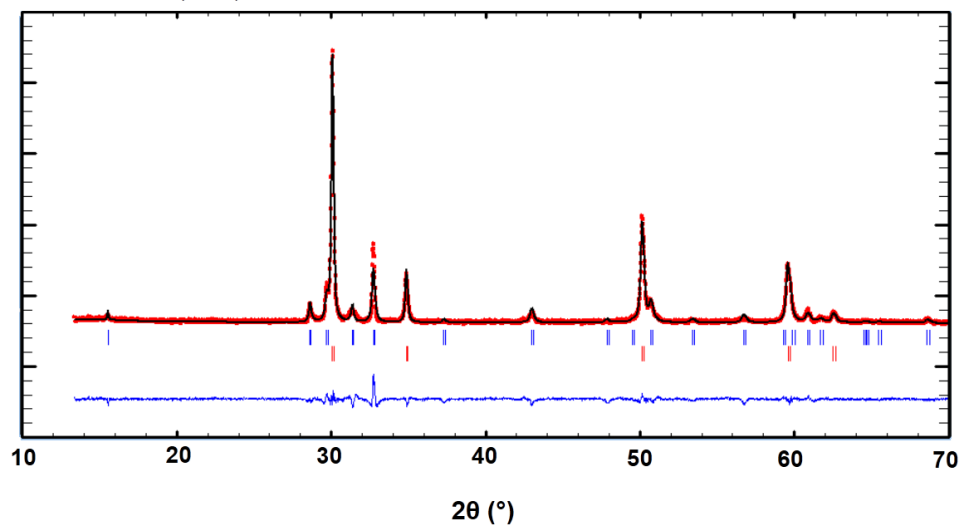
$\text{YMn}_{0.6}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  en atmósfera reductora seca



**ANEXO F.** Resultados gráficos del refinamiento Rietveld/LeBail de las pruebas de compatibilidad para el compuesto  $\text{YMn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_3$ .



$\text{YMn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_3$  con YSZ en atmósfera reductora seca



$\text{YMn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_3$  con YSZ en aire

