

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE PROPIEDADES TERMO-MECÁNICAS Y DE
CONDUCCIÓN DE MATERIALES $(Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-\delta}$ COMO ELECTRODO
PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO**

NICOLAS GRIMALDOS OSORIO

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

2017

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE PROPIEDADES TERMO-MECÁNICAS Y DE
CONDUCCIÓN DE MATERIALES $(Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-\delta}$ COMO ELECTRODO
PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO**

NICOLAS GRIMALDOS OSORIO

Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director

GILLES HENRI GAUTHIER

Ingeniero Químico, Ph.D.

Codirectora

Zulma Liliana Moreno Botello

Ingeniera Química

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

2017

A mi mamá por ser mi guía y enseñarme el verdadero valor de los sacrificios.

A mi papá por ser mi gran ejemplo y apoyarme en todas mis decisiones.

A mi hermano por su paciencia, comprensión y compañía incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Por ser el motivo de todo lo que hago y quiero lograr, les doy gracias a mi papá, mi mamá y mi hermano, quienes con sus sacrificios y apoyo incondicional han sabido ayudarme en cada momento de mi vida. Todo lo que soy y seré se los debo a nadie más que a ustedes.

Al profesor Gilles Gauthier, quien me ha brindado la posibilidad de aprender bajo su guía, le agradezco por la confianza que ha depositado en mí y por darme la oportunidad de descubrir nuevos horizontes. A la profesora Paola Maradei, por su apoyo durante los últimos semestres en la Universidad. Doy gracias a Zulma Moreno, por haberme transmitido todo su conocimiento y ayudar a que este trabajo se llevara a cabo pese a cualquier obstáculo.

Agradezco a la Universidad Industrial de Santander, por los incontables recuerdos y amigos que me ha dejado, por ser el lugar de origen de nuevas metas y por formarme como Ingeniero Químico. Al Grupo de Investigación INTERFASE, por ser mi familia en la investigación y por todos los momentos gratos mientras estuve en sus laboratorios.

Mi más grande sentimiento de gratitud hacia l'UCCS (ENSCL) y especialmente hacia Pascal Roussel y Caroline Pirovano, quienes me recibieron y me guiaron mientras fui parte de su equipo de trabajo. Gracias a Mónica Sandoval y Claudia Tavera por sus consejos y compañía durante mi estadía en Lille.

Gracias al Laboratorio de Rayos X por las mediciones realizadas.

Finalmente, gracias a mis amigos por haber hecho de estos cinco años una etapa inolvidable y llena de recuerdos invaluable, sé que vendrán muchos más.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. METODOLOGÍA	21
1.1. MÉTODO EXPERIMENTAL.....	21
1.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES (Y,Zr)(Mn,Ti) _{1-x} O _{3-δ}	21
1.3. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ESTRUCTURAL EN TEMPERATURA Y DE PROPIEDADES TERMO-MECÁNICAS.....	23
1.4. ESTUDIO DE SINTERIZACIÓN DE MATERIALES (Y,Zr)(Mn,Ti) _{1-x} O _{3-δ}	23
1.5. ESTUDIO DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE MATERIALES (Y,Zr)(Mn,Ti) _{1-x} O _{3-δ}	24
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	25
2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES (Y,Zr)(Mn,Ti) _{1-x} O _{3-δ}	25
2.2. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ESTRUCTURAL EN TEMPERATURA Y DE PROPIEDADES TERMO-MECÁNICAS.....	27
2.2.1. Comportamiento de Y _{0,9} Zr _{0,1} MnO ₃ en alta temperatura.....	27
2.2.2. Comportamiento de YMn _{0,73} Ti _{0,2} O ₃ en alta temperatura.....	29
2.2.3. Comportamiento de YMn _{0,6} Ti _{0,3} O ₃ en alta temperatura.....	31
2.2.4. Comparación de coeficientes de expansión térmica.....	33
2.3. ESTUDIO DE SINTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES (Y,Zr)(Mn,Ti) _{1-x} O _{3-δ}	34
2.4. ESTUDIO DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN EL AIRE DE LOS MATERIALES (Y,Zr)(Mn,Ti) _{1-x} O _{3-δ}	38
3. CONCLUSIONES	42
4. RECOMENDACIONES	43
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	44
BIBLIOGRAFÍA	49
ANEXOS	54

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de las Celdas de Combustible.	15
Tabla 2. Especificaciones de los precursores de síntesis.	21
Tabla 3. Parámetros de red de los compuestos obtenidos.....	26
Tabla 4. Coeficientes de expansión volumétricos para materiales sintetizados. ...	33
Tabla 5. Resultados de los ensayos de sinterización de los materiales.	38
Tabla 6. Energías de activación a alta temperatura.	40

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema general de una SOFC y las reacciones involucradas.	16
Figura 2. Estructura cristalina hexagonal del material $YMnO_3$. a) Vista general, b) bipirámide MnO_5	19
Figura 3. Flujograma general del estudio de materiales $(Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-\delta}$	21
Figura 4. Comparación de los difractogramas de los compuestos sintetizados. a) Vista general, b) acercamiento rango 28 a 34° en 2θ	25
Figura 5. Vista global de la evolución de patrones de $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$ en DRX-HT.	28
Figura 6. Evolución de patrones de $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$ en DRX-HT. a) Vista global y zoom de la zona 28-34° en 2θ en la cual coexisten dos fases b) en el rango 450<T<675 °C en H_2 diluido y c) en el rango 150<T<375°C en el segundo ciclo en aire seco.	29
Figura 7. Evolución de patrones de $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$ en DRX-HT. a) Vista global y zoom de la zona 28-34° en 2θ en la cual coexisten dos fases b) en el rango 475<T<700 °C en H_2 diluido y c) en el rango 100<T<325°C en el segundo ciclo en aire seco.	32
Figura 8. Curvas dilatométricas de los materiales sintetizados.	35
Figura 9. Micrografías del estudio de sinterización. a) $YMnO_3$ tratado a 1350°C, b) $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$ tratado a 1350°C, c) $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$ tratado a 1500°C.	37
Figura 10. Comportamiento de la conductividad de los compuestos $(Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-\delta}$ con respecto a la temperatura en atmósfera catódica.	39

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Síntesis sol-gel de materiales $(Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-\delta}$	54
ANEXO B. Detalles del método de refinamiento de DRXs	56
ANEXO C. Cálculo de densidades teórica y experimental y compacidad	63
ANEXO D. Montaje y método de medición en pruebas de conductividad	66
ANEXO E. Resultados de difracción de rayos X en alta temperatura.....	69
ANEXO F. Cálculo de coeficientes de expansión térmica (CET).....	75
ANEXO G. Cálculo de velocidades de sinterización a partir de dilatometría	76

ABREVIATURAS

APU: Unidad de Potencia Auxiliar

CET: Coeficiente de Expansión Térmica

FC: Fuel Cell - Celda de Combustible

SOFC: Solid Oxide Fuel Cell - Celda de Combustible de Óxido Sólido

MIEC: Mixed Ionic-Electronic Conductivity - Conductividad Mixta Iónica Electrónica

DRX: Difracción de Rayos X

HT: High Temperature - Alta Temperatura

YSZ: Zirconia estabilizada con ytria.

LSM: Manganitas de lantano dopadas con estroncio

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y ESTUDIO DE PROPIEDADES TERMO-MECÁNICAS Y DE CONDUCCIÓN DE MATERIALES $(Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-\delta}$ COMO ELECTRODO PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO*.

AUTOR: NICOLAS GRIMALDOS OSORIO**

PALABRAS CLAVES: SOFC, electrodo, $YMnO_3$, manganita hexagonal, conductividad, estabilidad estructural.

DESCRIPCIÓN:

Las celdas de combustible y en especial las de óxido sólido (SOFC) parecen ser una alternativa para el aprovechamiento de combustibles con mayor eficiencia que los medios tradicionales. La búsqueda de materiales para su mejoramiento ha llegado a plantear al $YMnO_3$ como posible material con comportamiento MIEC y con la intención de potenciar sus propiedades, se proponen dopajes en los sitios Y y Mn del mismo. Por medio del método sol-gel se sintetizaron los materiales $(Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-\delta}$, que fueron obtenidos mayoritariamente puros, a excepción de $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$ en el cual fue encontrada una pequeña impureza de YSZ que ya ha sido reportada. Luego, se realizaron pruebas de DRX-HT que permitieron determinar los cambios de grupo espacial que sufren los materiales en atmósfera oxidante y reductora. También, partiendo de la anterior técnica, se calcularon los coeficientes de expansión térmica volumétricos (β), que al ser comparados frente al valor típico para el electrolito más común (YSZ) presentan diferencias porcentuales considerables, lo que es señal de una baja compatibilidad termo-mecánica, que podría ser mejorada si al momento de construir la SOFC se tiene en cuenta una arquitectura especial.

Las pruebas de dilatometría permitieron plantear ensayos de sinterización, con los cuales se pudo encontrar temperaturas adecuadas para densificar cada material. Se realizó comprobación de la sinterización de los materiales por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB), poniendo especial atención a la porosidad y las fisuras. Probetas sinterizadas de cada compuesto $(Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-\delta}$ se sometieron a medidas de conductividad en atmósfera oxidante variando la temperatura, con estos resultados se determinó el efecto de los dopajes en las propiedades de conductividad eléctrica, se propuso un mecanismo de conducción apropiado y se calculó la energía de activación para los compuestos, resaltando la mejoría de estos factores con respecto al material base.

* Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero Químico

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

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND STUDY OF THERMOMECHANICAL AND CONDUCTION PROPERTIES OF $(Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-\delta}$ MATERIALS AS ELECTRODE FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS*

AUTOR: NICOLAS GRIMALDOS OSORIO**

KEYWORDS: SOFC, electrode, $YMnO_3$, hexagonal manganite, conductivity, structural stability.

DESCRIPTION:

Fuel cells, and especially solid oxide fuel cells (SOFC), seem to be an alternative for more efficiently fuel utilization than traditional systems. The research of materials for its improvement has come to propose $YMnO_3$ as possible material with MIEC behavior and with the intention of enhancing their properties, doping at the Y and Mn sites are been proposed. $(Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-\delta}$ materials were obtained mainly pure by sol-gel synthesis method, except $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$ that report a small impurity of YSZ. Then, HT-XRD tests were made and changes of space group have been determined for the materials in oxidizing and reducing atmosphere. Also, with the previous technique, the volumetric thermal expansion coefficients (β) were calculated, considerable percentage differences were found comparing with the typical value for the most common electrolyte (YSZ), which is a sign of a low thermal-mechanical compatibility. This result could be improved if a special architecture is taken into account for building the SOFC.

The dilatometry tests allowed to propose sintering tests, with these it was possible to find suitable temperatures to densify each material. Sintering of the materials was verified by scanning electron microscopy (SEM), paying special attention to porosity and cracks. Sintered samples of each compound were subjected to conductivity measurements in an oxidizing atmosphere varying the temperature. With the results of conductivity, it was analyzed the effect of doping on the properties, a conduction mechanism was proposed and the activation energy of the compounds was calculated, highlighting the improvement of these factors with respect to the base material.

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

** Faculty of Physical and Chemical Engineering, Chemical Engineering Department, Universidad Industrial de Santander. Director: Ph.D. Gilles Henri Gauthier; Codirector: Eng. Zulma Liliana Moreno Botello.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen problemáticas que generan un interés tan grande que su investigación y solución se han convertido en un reto para la sociedad. Es necesario entonces que asuntos específicos como lo son la sostenibilidad energética, ambiental, alimentaria y poblacional, sigan presentes en los centros de investigación [1]. Particularmente, la primera de éstas es un campo en el que la Ingeniería Química tiene un papel preponderante en aras de asegurar los medios de producción, transformación y tratamiento de las materias primas para generar los productos que demanda la población, así como juega un rol determinante a la hora de diseñar y mejorar los procesos para que éstos sean lo menos perjudiciales posible para el medioambiente.

Lo anterior es necesario dado que la demanda energética mundial se satisface en un 86,3% por fuentes de energía fósiles, 6,8% por hidroenergía, 4,4% por energía nuclear y tan sólo un 2,5% corresponde a energías renovables [2]. Normalmente, la obtención de energía de los hidrocarburos es por medio de su combustión, proceso que involucra formación de CO_2 y presenta limitaciones por los ciclos térmicos [3]. Como consecuencia, se observan los graves problemas climáticos y ambientales que se están generando de forma irreversible. Por lo tanto, es razonable pensar en una forma de hacer tránsito hacia otras alternativas energéticas. Así, las Celdas de Combustible (**Fuel Cell**) surgen como una posible respuesta a la necesidad de obtener energía con una menor producción de gases nocivos, ya que se trata de dispositivos que transforman la energía química de los combustibles directamente en energía eléctrica y, que según diferentes factores, pueden llegar a eficiencias superiores que los sistemas tradicionales [3]. Además, las FC disminuyen la formación de SO_x , NO_x y material particulado cuando se usa un hidrocarburo complejo, otra ventaja que se suma a las ya nombradas [4].

En general, en estos sistemas, se llevan a cabo reacciones de óxido-reducción, las cuales ocurren en los electrodos de cualquier FC: el ánodo y el cátodo. Entre ellos está el electrolito y el material del que esté hecho determina las demás características de la celda como se resume en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de las Celdas de Combustible.

Tipo de FC	Electrolito	Temperatura de operación [°C]	Portador de Carga	Aplicación	Combustible utilizado
AFC	Hidróxido de Potasio	~80	OH ⁻	Espacial	H ₂ puro, CO. Intolerante a CO ₂
MCFC	Carbonatos fundidos	~650	CO ₃ ²⁻	Energía estacionaria	Flexible
PAFC	Ácido fosfórico	~200	H ⁺	Energía estacionaria, transporte	H ₂ relativamente puro
PEMFC	Membrana de intercambio iónico	~50	H ⁺	Transporte	H ₂ puro, CO. Intolerante a CO ₂
SOFC	Óxido sólido	600-1000	O ²⁻	Energía estacionaria, APU	Flexible

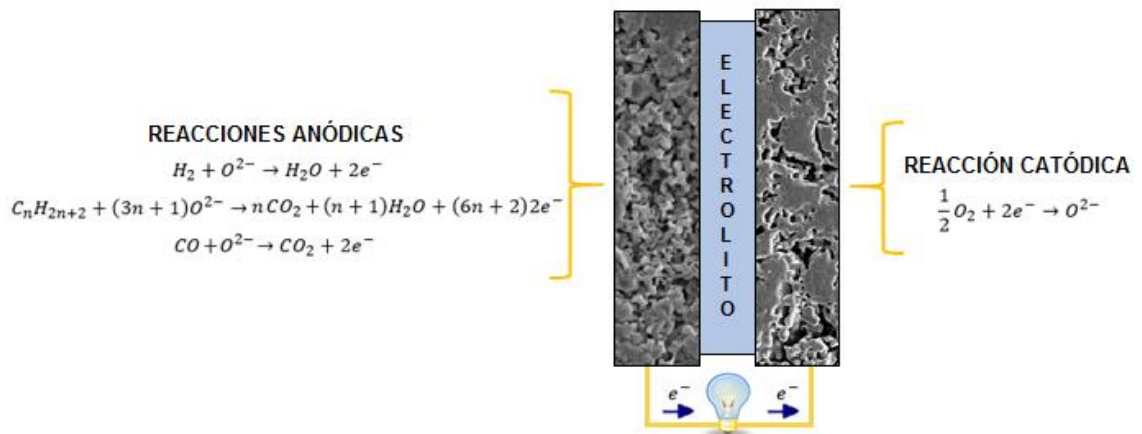
Adaptado de [4]

De acuerdo con la información previa, entre todas las clases, se destacan las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (**Solid Oxide Fuel Cell**) debido a la diversidad de combustibles que pueden usar. Adicionalmente, dado que sus tres partes principales se encuentran en estado sólido, estos dispositivos operan a altas temperaturas (600-1000°C), por lo que permiten una conversión eficiente de la energía química y el calor de producido puede ser usado con un sistema cogeneración de energía calórica [3].

Ahora bien, las reacciones que se presentan en una SOFC dependen del combustible que se alimente; sin embargo, su funcionamiento puede resumirse de la siguiente forma: en el cátodo (electrodo positivo) se reduce el oxígeno que se obtiene del aire alimentado, los iones se difunden a través del electrolito hacia el

ánodo (electrodo negativo) y en éste ocurre la oxidación del combustible. Estas reacciones producen una corriente eléctrica que se aprovecha por medio de un circuito que conecta los electrodos. Las reacciones involucradas se muestran en la Figura 1.

Figura 1. Esquema general de una SOFC y las reacciones involucradas.



Así, teniendo en cuenta que los componentes de una SOFC deben cumplir funciones específicas, también necesitan tener unas características definidas. En primer lugar, el electrolito debe ser capaz de transportar los iones O^{2-} producto de la reducción del O_2 del aire en el cátodo, tener una conductividad electrónica cercana a cero y debe ser sinterizable, es decir, que su compacidad tiene que ser muy cercana al 100%. Por su parte, el ánodo debe presentar una alta conductividad eléctrica y una porosidad que permita el transporte del combustible alimentado, su actividad electrocatalítica debe propiciar la oxidación del combustible y a la vez debe ser resistente al envenenamiento por las impurezas del mismo. En el cátodo son necesarias condiciones similares a las del ánodo pero, por el contrario, debe promover la reducción del oxígeno alimentado [5].

Por otro lado, las partes de la celda no pueden reaccionar entre ellas a las condiciones de operación, de lo contrario podría ocurrir la formación de fases

adicionales que, si son aislantes eléctricas, limiten el funcionamiento del dispositivo. Asimismo, la microestructura de estos materiales debe permanecer igual por el tiempo de vida de la celda y sus coeficientes de expansión térmica (CET) deben tener valores cercanos para evitar fisuras en la celda, también es deseable que los costos de fabricación sean bajos [6]. Para lograr las condiciones dichas previamente, se ha trabajado intensamente y se han conseguido significativos avances desde la aparición de la primera celda de óxido sólido que funcionaba con un electrolito de zirconia estabilizada con ytria, en el año 1937. No obstante, el verdadero progreso inició en 1980 cuando empezaron a mejorarse los materiales para su construcción, la temperatura de operación y diversos aspectos técnicos [4]. De esa manera los compuestos que conforman las tres partes básicas de una SOFC han cambiado con el pasar del tiempo y aquí se revisarán algunos de estos desarrollos. En primer lugar, el electrolito más común en una SOFC sigue siendo la zirconia estabilizada con ytria (3-8% mol de Y_2O_3 en ZrO_2) llamada YSZ, cuyas ventajas incluyen su estabilidad termo-mecánica, alta conductividad iónica y casi despreciable conductividad electrónica a las condiciones de operación típicas de estas celdas [7].

Actualmente, los materiales de mayor uso para el cátodo de las SOFC que operan a alta temperatura (800-1000°C) son las perovskitas de estructura ABO_3 (A=lantánido, B=Metal de transición), así como las manganitas de lantano dopadas con estroncio (LSM), ya que cumplen con las condiciones de funcionamiento de forma satisfactoria. Para temperaturas intermedias (700-800°C), se usan composites de YSZ y LSM (manganitas de lantano y estroncio) ya que el aporte de conductividad iónica al material de electrodo permite un mejoramiento sustancial del mecanismo [4]. Recientes estudios han mostrado que el uso de cobaltitas basadas en lantano y bario con estructura perovskita son una alternativa promisorio para SOFCs que operan a temperatura intermedia [9], así como los niquelatos de lantano y praseodimio con estructura ortorrómbica [10]. Sin embargo, el uso a temperaturas más bajas de los materiales referidos previamente representan pérdidas potenciales

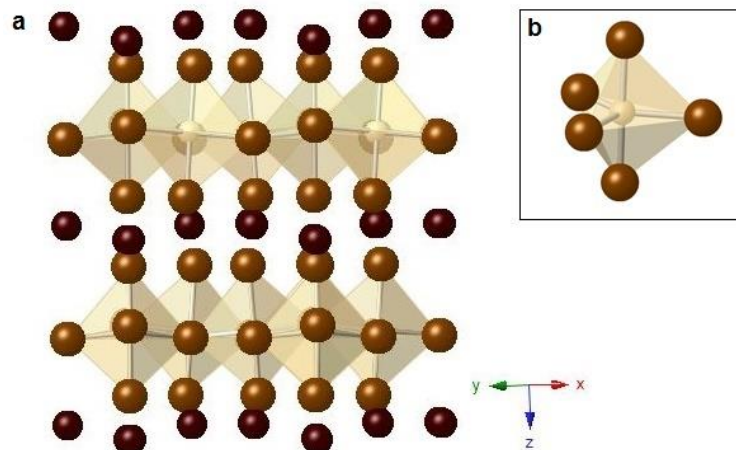
y también existe el riesgo de que se presenten problemas de envenenamiento para algunas combinaciones de electrolito/cátodo [3], lo cual estimula la búsqueda de materiales que no posean estas desventajas.

Por otro lado, los ánodos más utilizados son los cermets (una mezcla de cerámico y metal) hechos usualmente de ceria dopada o de YSZ con níquel, los cuales presentan propiedades apropiadas en cuanto a actividad electrocatalítica; sin embargo, este tipo de materiales posee el gran inconveniente de promover coqueo superficial, debido al metal que incluyen, cuando se usan CO_2 o combustibles hidrocarbonados en ausencia de agua y también son propensos al envenenamiento con azufre [8]. Como alternativa se han probado otros cermets en los cuales metales como Co, Fe y Cu se mezclan con la matriz cerámica YSZ, pero estos no han logrado superar las características de los materiales basados en níquel [6]. Por estas razones, al igual que para los cátodos, muchas investigaciones actuales se centran en los óxidos que presentan conducción mixta (**Mixed Ionic Electronic Conductivity**). Este tipo de cerámicos poseen alta actividad electrocatalítica, menor tendencia al coqueo y al envenenamiento por azufre, a la vez que cuentan buena conducción iónica-electrónica [8], lo que es ideal para los electrodos de SOFC. Es así como materiales del tipo doble perovskita han sido estudiados por su posible comportamiento como conductores mixtos, siendo resaltable el caso del compuesto $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ [9].

Unos materiales con posible comportamiento MIEC y de reciente interés en el campo de las SOFC son las manganitas de estequiometría RMnO_3 (R=tierra rara) que poseen estructura laminar [10]. Éstas pueden ser sintetizadas en dos diferentes formas estructurales dependiendo del tamaño del ion R: perovskita cuando R=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd o Tb y hexagonal cuando R=Ho, Er, Tm, Yb, Lu o Y [11]. Específicamente, la composición YMnO_3 puede cristalizar en ambas estructuras si se varía el método de síntesis [6]. Sin embargo, el presente trabajo se ocupará únicamente de las propiedades de este material cuando adopta la fase hexagonal.

La forma hexagonal de YMnO_3 (grupo espacial: $P6_3cm$) se constituye cuando los iones Mn^{3+} forman bipirámides trigonales MnO_5 , en las que hay un plano triangular de O^{2-} ecuatoriales con el ion manganeso en el centro y otros dos O^{2-} se encuentran en las posiciones apicales [12]. Cada una de las bipirámides comparte sus vértices con tres más construyendo láminas onduladas, éstas son separadas por cationes Y^{3+} ubicados encima y debajo de los iones O^{2-} ecuatoriales [13] (ver Figura 2). Adicionalmente, se ha reportado que YMnO_3 sufre una transición hacia una forma de grupo espacial $P6_3/mmc$ a alta temperatura ($\sim 997^\circ\text{C}$) en la cual las láminas no presentan ondulado [14].

Figura 2. Estructura cristalina hexagonal del material YMnO_3 . a) Vista general, b) bipirámide MnO_5 .



Las características estructurales del YMnO_3 han sido las impulsoras de su estudio; desafortunadamente, pruebas de estabilidad en atmósfera reductora (hidrógeno diluido) han mostrado que a una temperatura aproximada de 700°C sucede una descomposición total del compuesto, formando una mezcla de MnO y Y_2O_3 , lo cual lo hace inviable como material de ánodo para celdas de óxido sólido [15]. Así que con el fin de aprovechar las propiedades que permitirían utilizar este tipo de material

como electrodo de SOFC, se han realizado diferentes dopajes con Zr en el sitio del Y e In, Ti y Al en el sitio del Mn, con resultados interesantes a tener en cuenta.

Entonces, cuando el dopaje es $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$, los materiales cristalizan en una estructura hexagonal $P6_3cm$ si se sintetizan mediante el método de estado sólido y presentan buena compatibilidad química con el electrolito YSZ, pero debido a su baja estabilidad en atmósfera reductora, luego de los 600°C su uso como ánodo se ve limitado, dejando como opción su aplicación como cátodo [13,15]. Por su lado, los compuestos de estequiometría $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) que cristalizan en grupo espacial $P6_3cm$, pueden ser obtenidos monofásicos por el método sol-gel y presentan una mejoría considerable de estabilidad en medio reductor cuando $x \sim 0,5$ ($\sim 750^\circ C$) y conservan la compatibilidad química con el electrolito YSZ [10]. En el caso del dopaje con Ti, se han investigado los materiales de estequiometría $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$), éstos se sintetizan por método sol-gel y muestran un notable aumento en su estabilidad en atmósfera anódica llegando a 800°C para $y=0,27$ y $x=0,2$; no obstante, si se ponen en contacto con el electrolito YSZ a alta temperatura forman una pequeña cantidad de impureza de $ZrTiO_4$, la presencia de esta fase adicional no debería perjudicar la posible operación de los compuestos como electrodo [6].

Así, teniendo en cuenta los estudios preliminares de estos compuestos, sus promisorios resultados en cuanto a estabilidad en atmósferas catódicas y anódicas y también su compatibilidad con el electrolito YSZ, se eligieron los materiales $YMnO_3$ (como material base) y los dopajes del mismo: $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$, $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$ y $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$, para profundizar en el conocimiento de sus propiedades. De esta forma, y teniendo en cuenta que esas características son vitales para su uso como electrodo (bien sea cátodo o ánodo), con el presente trabajo se pretende analizar las propiedades termo-mecánicas, de estabilidad estructural y de conductividad eléctrica en las condiciones de operación de las Celdas de Combustible de Óxido Sólido.

1. METODOLOGÍA

1.1. MÉTODO EXPERIMENTAL

El flujograma general de trabajo se presenta en la Figura 3.

Figura 3. Flujograma general del estudio de materiales $(Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-\delta}$.



1.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES $(Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-\delta}$

Los compuestos se sintetizaron por medio del método sol-gel, para lo cual se utilizan los precursores cuyas especificaciones se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2. Especificaciones de los precursores de síntesis.

Precursor	Fórmula molecular	Pureza	Laboratorio
Carbonato de Manganeso	MnCO ₃	≥99,9%	Aldrich Chemistry
Oxido de Itrio	Y ₂ O ₃	≥99,9%	Alfa Aesar
Isopropóxido de Titanio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	≥97%	Alfa Aesar
Nitrato de Zirconil	ZrO(NO ₃) ₂	≥99,9%	Alfa Aesar
Ácido nítrico	HNO ₃	65%	Merck
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	≥99,9%	Merck
Etilenglicol	C ₂ H ₆ O ₂	≥99,5%	Merck

Para el uso de los anteriores compuestos, fue necesario realizar algunos pretratamientos para adecuarlos y/o calcular las cantidades estequiométricas de manera que se tome en cuenta la presencia de hidratación o carbonatación

superficial de los reactivos. Por lo tanto, se realizó un tratamiento térmico de MnCO_3 y $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ durante 5 horas a 700°C para obtener M_2O_3 y ZrO_2 , respectivamente; con esto se obtuvieron las relaciones de masa a utilizar en los cálculos. Para Y_2O_3 se hizo un tratamiento térmico preliminar a 1000°C por 2 horas. $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ fue estabilizado mediante la adición de etilenglicol y ácido cítrico debido a que se hidroliza fácilmente, luego de esto fue necesario tener la relación $\text{TiO}_2/\text{isopropóxido}$ por lo cual se calcinó durante 5 horas a 700°C para hacer dicho cálculo.

Para la obtención de estos materiales, se diluyen las cantidades estequiométricas de los precursores en una mezcla de ácido cítrico y ácido nítrico, seguido de esto se induce la polimerización de la mezcla adicionando etilenglicol, lo cual da como producto un gel amarillo que es secado en una plancha de calentamiento. La obtención de los geles tiene una variación entre los materiales $(\text{Y,Zr})\text{MnO}_{3-\delta}$ y $\text{Y}(\text{Mn,Ti})_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ que es explicada con más detalle en el Anexo A. Luego de esto, el gel es calcinado durante 2 horas a 500°C con el fin de eliminar los compuestos orgánicos que se han agregado. El producto obtenido es molido y homogenizado en un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de partícula lo más pequeño y uniforme posible. Enseguida, se hacen pastillas de 10 mm de diámetro y un espesor de 2-3 mm con ayuda de una prensa hidráulica Carver Modelo 3912 con una presión aproximada de 9000 psi. Las pastillas se tratan térmicamente durante 12 horas, con moliendas intermedias, en el siguiente orden: para los compuestos YMnO_3 y $\text{Y}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{MnO}_3$ se realizan a 800°C y 1100°C , para $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ y $\text{YMn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_3$ a 800°C , 1000°C y 1200°C . Para comprobar la pureza de los materiales sintetizados y caracterizarlos, se hizo uso de la técnica de Difracción de Rayos X. Las mediciones se llevan a cabo usando un difractómetro Bruker D8, Bragg Brentano, $\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$. Para el refinamiento de los parámetros estructurales usando los datos obtenidos, se utiliza el software FullProf Suite Program 3.00 versión de mayo de 2016 y más específicamente su aplicación WinPLOTR [16]. Los detalles del método de refinamiento utilizado se pueden encontrar en el Anexo B.

1.3. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ESTRUCTURAL EN TEMPERATURA Y DE PROPIEDADES TERMO-MECÁNICAS

Para el estudio estructural en temperatura, la técnica más adecuada es la Difracción de Rayos X en polvo a alta temperatura (DRX-HT). La aplicación de esta técnica se lleva a cabo con un difractómetro Rigaku Smartlab equipado con un dispositivo de calentamiento Anton Paar DHS1100. Para la muestra $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$, se realizan dos ciclos térmicos de 50 a 850°C en atmósfera oxidante (aire seco) con calentamiento de 0,08°C/s, con escaneo cada 25°C, paso de 0,25 s y un rango angular de 13-64°. Para las composiciones $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$ y $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$ se realiza la medición con las mismas características, pero adicionando un ciclo en atmósfera reductora (H_2 3%/Ar) en medio de los dos ciclos en aire seco, ya que se sabe que esas fases son estables en este tipo de medio [6]. El tratamiento de los datos se realiza por medio de la herramienta de refinamiento cíclico de la aplicación WinPLOTR del software FullProf Suite Program 3.00 versión de mayo de 2016 [16]; con los datos extraídos con este procedimiento (parámetros de red y volumen de celda unidad) se realizó el cálculo de los Coeficiente de Expansión Térmica (CET) para evaluar la compatibilidad termo-mecánica de los materiales, en el Anexo F se encuentran los detalles de dichos cálculos.

1.4. ESTUDIO DE SINTERIZACIÓN DE MATERIALES $(Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-δ}$

Para realizar las mediciones de conductividad es necesario preparar probetas densas, esto se logra encontrando las mejores condiciones de sinterización por medio del ensayo de dilatometría. Para cada experiencia se preparó una muestra cilíndrica de dimensiones aproximadas de 5 mm de diámetro y 8 mm de longitud, que fue obtenida a partir de cada polvo sintetizado prensado axialmente con una prensa Perkin-Helmer y posteriormente isostáticamente a 1800 bar con una prensa Nova Swiss Ref: 7-100-306. Luego, se midieron con un dilatómetro Netzsch DIL402C en un rango de temperatura de 50 a 1550°C en aire. Los ensayos de sinterizado que se realizaron posteriormente fueron con pastillas de 5 mm de

diámetro y 4-5 mm de espesor con tratamientos térmicos de 2 horas a las temperaturas elegidas, con rampas de subida y bajada de 5°C/min. Después de cada tratamiento, se hizo medición directa del peso y dimensiones de la pastilla, con esta información fue posible calcular la densidad de la muestra (en el Anexo C se encuentran los detalles de los cálculos). A partir de la densidad fue hallada la compacidad de cada pastilla, siendo este uno de los criterios que indica cuál es la temperatura de sinterización adecuada. Adicionalmente, para una mayor comprensión de los fenómenos ocurridos y confirmar los resultados de las anteriores pruebas, se tomaron micrografías de las pastillas sinterizadas usando un Microscopio Electrónico de Barrido Hitachi S3400, poniendo especial atención a la cantidad y profundidad de fisuras que se presenten, así como la porosidad de las muestras.

1.5. ESTUDIO DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE MATERIALES (Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-δ}

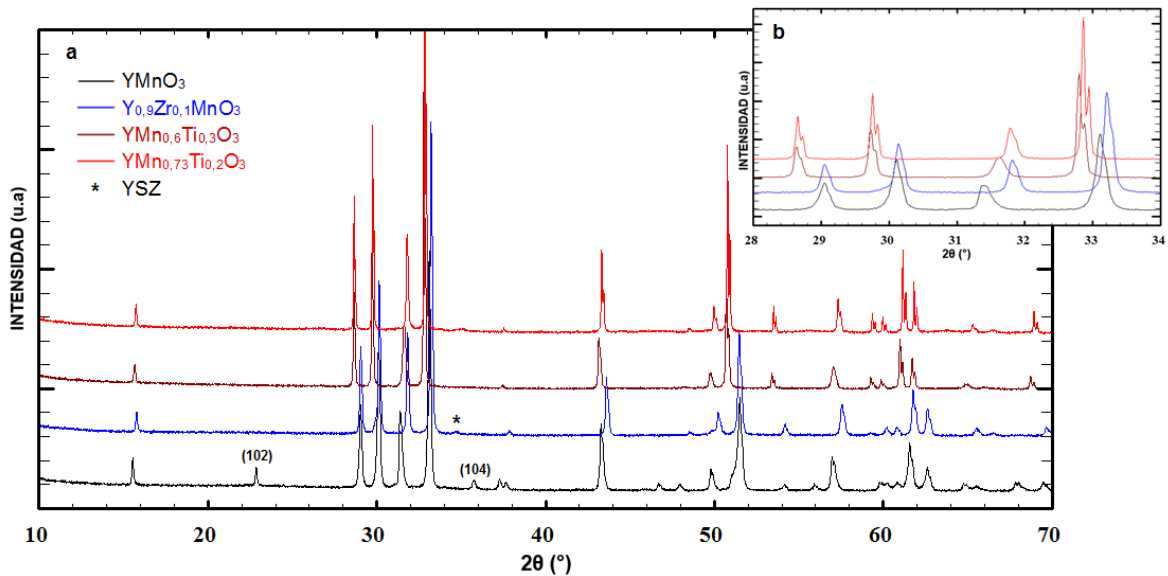
Partiendo de los datos encontrados en el estudio de sinterización, se escogió la temperatura a la cual se obtiene la mayor compacidad para cada una de las composiciones. Luego de esto, se prensaron y sinterizaron pastillas de 5 mm de diámetro y aproximadamente 10 mm de longitud, utilizando el mismo procedimiento que en el anterior estudio. Después, las probetas se miden y luego se acondicionan dos ranuras radiales que, al igual que las dos caras, se cubren con pintura de oro para mejorar el contacto con los elementos del montaje. Posteriormente, se realizó un curado de la pintura depositada a 650°C durante 1 hora para eliminar los orgánicos presentes en la misma. Con las pastillas preparadas, se realizaron pruebas para fijar las intensidades de corriente a las cuales se hicieron las mediciones de la diferencia de potencial, estas se repitieron cada 25°C en un rango de temperatura de 850-400°C. El procedimiento se lleva a cabo en dos medios diferentes: atmósfera oxidante (aire) para todas las muestras y en atmósfera reductora (H₂ 3% / Ar) sólo para los compuestos dopados con Ti. Los detalles del montaje y del método de medición utilizado se pueden encontrar en el Anexo D.

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES $(Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-\delta}$

En la Figura 4.a se hace una comparación de los difractogramas obtenidos para los materiales sintetizados vía sol-gel. Aquí puede notarse que no se presenta la misma secuencia de picos entre los cuatro materiales, una comparación con la literatura permite confirmar que el material base $YMnO_3$ tiene una estructura hexagonal con grupo espacial $P6_3cm$, mientras que los demás cristalizan en un grupo espacial $P6_3/mmc$ [17]. Este último grupo se identifica por la ausencia de los picos ubicados a $22,9^\circ$ y $35,7^\circ$ en 2θ , pertenecientes a las familias de planos (102) y (104), respectivamente.

Figura 4. Comparación de los difractogramas de los compuestos sintetizados. a) Vista general, b) acercamiento rango 28 a 34° en 2θ .



En la misma imagen puede verse que los materiales $(Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-\delta}$ sintetizados por medio de síntesis sol-gel fueron obtenidos mayoritariamente puros, a excepción del $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$ que tiene una impureza mínima de YSZ, la cual ya ha sido reportada en anteriores investigaciones y, de la que se cree, no genera cambio

alguno en las propiedades del material [15]. En los demás casos no hay existencia de picos adicionales a los esperados para cada una de las fases estudiadas.

Es importante resaltar que la aparición de uno u otro ordenamiento atómico hexagonal ($P6_3cm$ o $P6_3/mmc$) obedece, a grandes rasgos, a la adición de átomos sustitucionales al compuesto $YMnO_3$, que varían el tamaño de los enlaces Mn-O y el contenido de oxígeno. Estos cambios producen un reordenamiento de la estructura en el que las bipirámides de MnO_5 ya no se encuentran inclinadas como en el compuesto matriz ($P6_3cm$), como consecuencia, se tiene una fase de grupo espacial más simétrico $P6_3/mmc$ cuyos parámetros de red se calculan con las siguientes relaciones:

$$a' = \sqrt{3} * a , c' = c , V' = 3 * V \quad (1)$$

donde a, c y V son los parámetros de la estructura $P6_3cm$ [6].

A su vez, las sustituciones promueven un cambio en la posición de los picos de 28 a 34° en 2θ como se aprecia claramente en la Figura 4.b, donde un acercamiento a la región muestra el desplazamiento de esas reflexiones, lo cual indica la diferencia en las dimensiones que tienen las celdas unitarias de este conjunto de materiales.

Tabla 3. Parámetros de red de los compuestos obtenidos.

Composición	Grupo espacial	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]	Factores de ajuste			
					R _p [%]	R _{wp} [%]	R _{exp} [%]	χ ²
YMnO ₃	$P6_3cm$	6,1446(3)	11,3843(6)	372,23(3)	2,67	3,59	2,38	2,29
Y _{0,9} Zr _{0,1} MnO ₃	$P6_3/mmc$	3,5503(3)	11,2513(9)	122,82(2)	2,68	3,66	2,35	2,43
YMn _{0,73} Ti _{0,2} O ₃	$P6_3/mmc$	3,5984(1)	11,3209(5)	126,95(1)	3,71	5,54	2,89	3,69
YMn _{0,6} Ti _{0,3} O ₃	$P6_3/mmc$	3,5924(1)	11,2459(4)	125,69(1)	4,40	6,26	2,63	5,68
YMnO ₃ [10]	$P6_3cm$	6,1463(3)	11,3774(5)	372,22(3)	-	-	-	-
Y _{0,9} Zr _{0,1} MnO ₃ [18]	$P6_3/mmc$	3,55087	11,28480	123,224	-	-	-	-
YMn _{0,73} Ti _{0,2} O ₃ [6]	$P6_3/mmc$	3,59047(1)	11,26150(5)	125,727(8)	-	-	-	-
YMn _{0,6} Ti _{0,3} O ₃ [19]	$P6_3/mmc$	3,6010(3)	11,2774(11)	126,549(19)	-	-	-	-

Entonces, para conocer el valor de los parámetros de red se realiza un refinamiento por el método de Rietveld-LeBail. En la Tabla 3 se encuentra un resumen de los resultados de dicho procedimiento y los valores reportados por otros autores para estos mismos compuestos. Los valores de parámetros de red para los compuestos sintetizados son comparables a los reportados en la literatura y se calculan diferencias porcentuales máximas de 0,24% para el parámetro *a*, 0,53% para *c* y 0,97% para el volumen. De esa forma, se observa que los compuestos sintetizados cumplen con las características reportadas para otros materiales que se obtuvieron mediante métodos similares de química suave.

2.2. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ESTRUCTURAL EN TEMPERATURA Y DE PROPIEDADES TERMO-MECÁNICAS

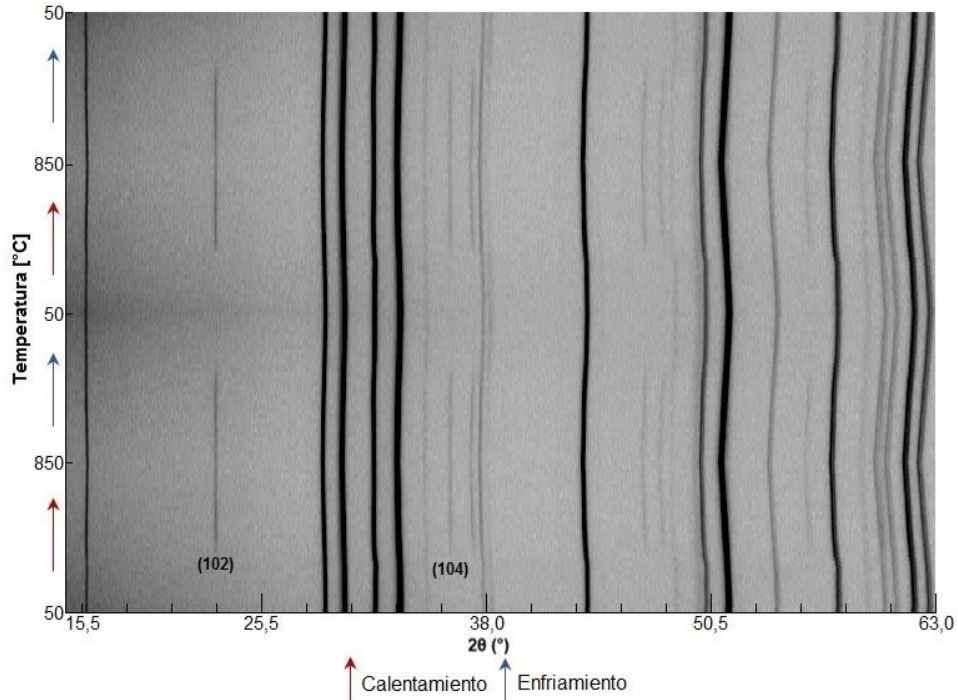
El estudio de estabilidad y la determinación de las propiedades termo-mecánicas de los materiales sintetizados se realiza por medio de difracción de rayos X en alta temperatura (DRX-HT). Esta técnica permite identificar los cambios estructurales de los compuestos cuando se varía la temperatura, en presencia de una atmósfera particular.

2.2.1. Comportamiento de $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$ en alta temperatura

La Figura 5 muestra los difractogramas de $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$ medidos en aire, en función de la temperatura y en dos ciclos de 50°C - 850°C - 50°C. Allí, puede observarse que a T~360°C aparecen varios picos adicionales, entre los que se encuentran los pertenecientes a las familias de planos (102) y (104). Se puede decir entonces, que para este compuesto se tienen dos ordenamientos diferentes: uno a baja temperatura ($P6_3/mmc$) y otro a alta ($P6_3cm$); esto se da gracias a que en el rango de temperatura de 220-350°C puede ocurrir una absorción de oxígeno, así como ha sido reportado para $YMnO_3$ y $DyMnO_3$ [20], que induce un desorden estructural en la muestra [21]. También es posible que la existencia dos tipos de catión R (Y^{3+} , Zr^{4+}) genere cambios estructurales de forma conjunta a los provocados por la

entrada de oxígeno [22]. Es importante notar que este fenómeno es reversible y repetible, hecho que se confirma con el segundo ciclo realizado.

Figura 5. Vista global de la evolución de patrones de $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$ en DRX-HT.



Un refinamiento cíclico de los patrones de difracción obtenidos permite calcular los parámetros de red y el volumen de la celda $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$ para cada rango, y con las fórmulas vistas anteriormente (1) se hace la conversión desde los valores a' , c' y V' , con el fin de comparar ambos arreglos estructurales. Así, se construyen las Figuras E.2 y E.3 que se encuentran en el Anexo E. En ellas es posible notar un incremento lineal de los parámetros a y c , salvo un salto de 250-400°C correspondiente al rango donde ocurre la transición de grupo espacial.

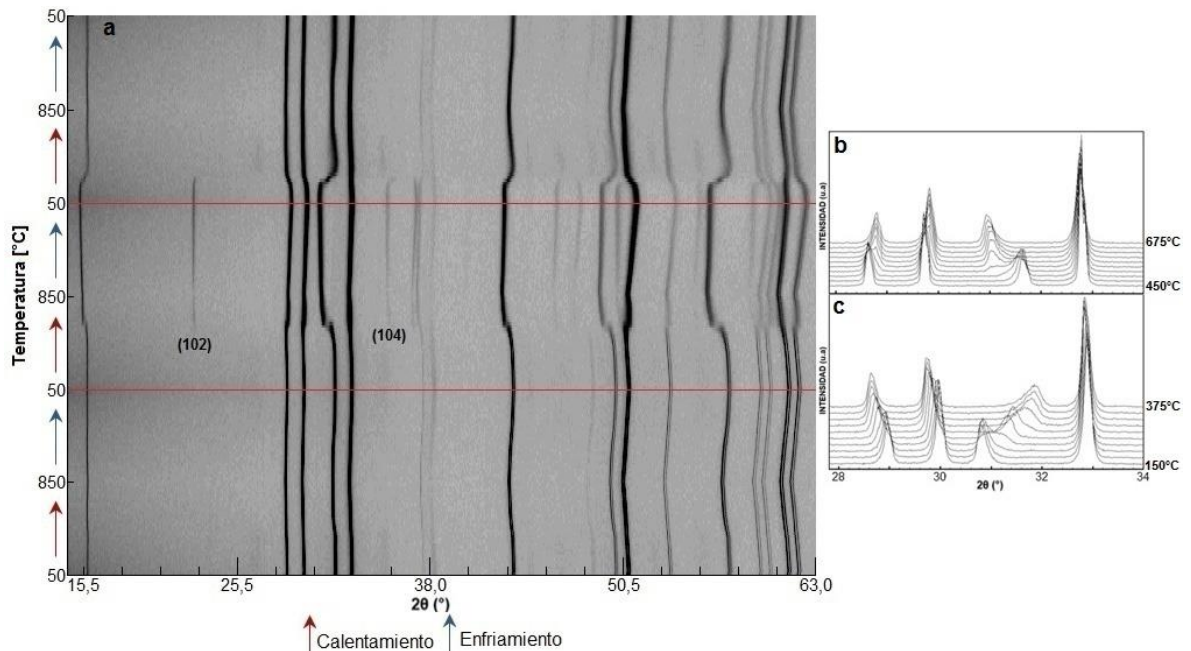
Como resultado de lo anterior se tiene entonces una expansión del volumen, este resultado se contrapone a lo esperado para los compuestos hexagonales $RMnO_3$ ($R=Y, Ho, Sc, Lu$), en los cuales el parámetro c decrece con la temperatura lo que conlleva a una contracción general de la celda [15,18]. No obstante, la razón para

la particular conducta del $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$ parece ser la disminución en el tamaño de su sitio R debida la inserción del ión Zr^{+4} ($r_{Zr^{+4}}=0,84 \text{ \AA}$) cuyo radio iónico es inferior al del Y^{3+} ($r_{Y^{3+}}=1,019 \text{ \AA}$), puesto que según la literatura la contracción de la celda se da para cationes R más grandes [22].

2.2.2. Comportamiento de $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$ en alta temperatura

La evolución en temperatura de los patrones de DRX del material $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$ se muestra en la Figura 6.a. En ésta, las líneas rojas separan tres ciclos térmicos con diferente atmósfera: inicialmente aire seco, enseguida una mezcla de composición reductora 3% H_2 /Ar y finalmente aire seco de nuevo.

Figura 6. Evolución de patrones de $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$ en DRX-HT. a) Vista global y zoom de la zona 28-34° en 2θ en la cual coexisten dos fases b) en el rango 450<T<675 °C en H_2 diluido y c) en el rango 150<T<375°C en el segundo ciclo en aire seco.



En el primer ciclo de aire seco puede observarse que, contrario al caso del compuesto dopado con Zr, esta fase conserva su grupo espacial inicial $P6_3/mmc$. Sin embargo, como se muestra en la Figura E.4 del Anexo E, también se presenta una desviación del comportamiento lineal que se esperaba para el parámetro c , pues este decae en su valor en un rango cercano al que ocurre la transición de fase del material $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$ ($\sim 360^\circ C$), con lo cual se infiere que, como ya se reportado para composiciones como $YMnO_3$, $Dy_{1-x}Y_xMnO_3$ y $YMn_{1-x}Ti_xO_3$ [15,21,22], estos materiales hexagonales son capaces de captar oxígeno y expulsarlo a determinados valores de temperatura. Entonces, en el intervalo en donde no hay linealidad se daría lugar a la aparición de cationes Mn^{4+} para conservar el equilibrio de cargas cuando entra oxígeno a la estructura; este comportamiento es análogo a lo que sucede cuando se introducen iones Cu^{2+} en el sitio del Mn [23]. Así, como resultado de la existencia del Mn^{4+} ($r_{Mn^{4+}}=0,465$) y Mn^{3+} ($r_{Mn^{3+}}=0,58$) se tendrían un efecto principal: el decremento del parámetro c debido a que el radio del primero es más pequeño [23]. En la misma figura, se observa que el valor inicial y final del parámetro c no es el mismo, hecho que se puede atribuir a la existencia de fenómenos de oxidación-reducción que podrían explicarse con la aplicación de pruebas de ATG.

Por otro lado, en el ciclo en H_2 diluido se presenta una transición hacia el grupo espacial $P6_3cm$, lo cual se evidencia principalmente con la aparición de los picos ubicados a $22,9^\circ$ y $35,7^\circ$ en 2θ a una temperatura de $\sim 525^\circ C$. Este hecho puede ser el resultado de la creación de vacancias de oxígeno que afecten las distancias de enlace de Mn-O debido la reducción del Mn^{3+} a Mn^{2+} , de forma similar a lo que ocurre para materiales $YMn_{1-x}Ti_xO_3$ con bajos contenidos de titanio en atmósfera oxidante [21]. Entonces, el cambio de valencia de este catión promovería la inclinación de las bipirámides MnO_5 , afirmación que podría ser comprobada con un estudio de Difracción de Neutrones. Después de esto, ambas fases coexisten hasta alcanzar $T\sim 650^\circ C$, donde se considera que el cambio se completó (Figura 6.b). Luego, la nueva estructura se mantiene hasta la temperatura máxima de la prueba

y de regreso a la temperatura inicial. Sin embargo, se observa un cambio del 1,33% del volumen final de la celda en esta atmósfera con respecto al del primer ciclo en aire, lo que permite inferir que no existiría ningún problema termo-mecánico debido a la transición de fase, puesto que el porcentaje de expansión para el típico cermet Ni/YSZ luego de un ciclo redox es del 3% [24]. Finalmente, en el segundo ciclo en aire seco se puede ver el retorno del compuesto a su estructura inicial de grupo espacial $P6_3/mmc$ con cambios pequeños en los parámetros de red y volumen respecto a los valores iniciales. Lo anterior, ocurre en un rango entre los 200-300°C como se ve en la Figura 6.c.

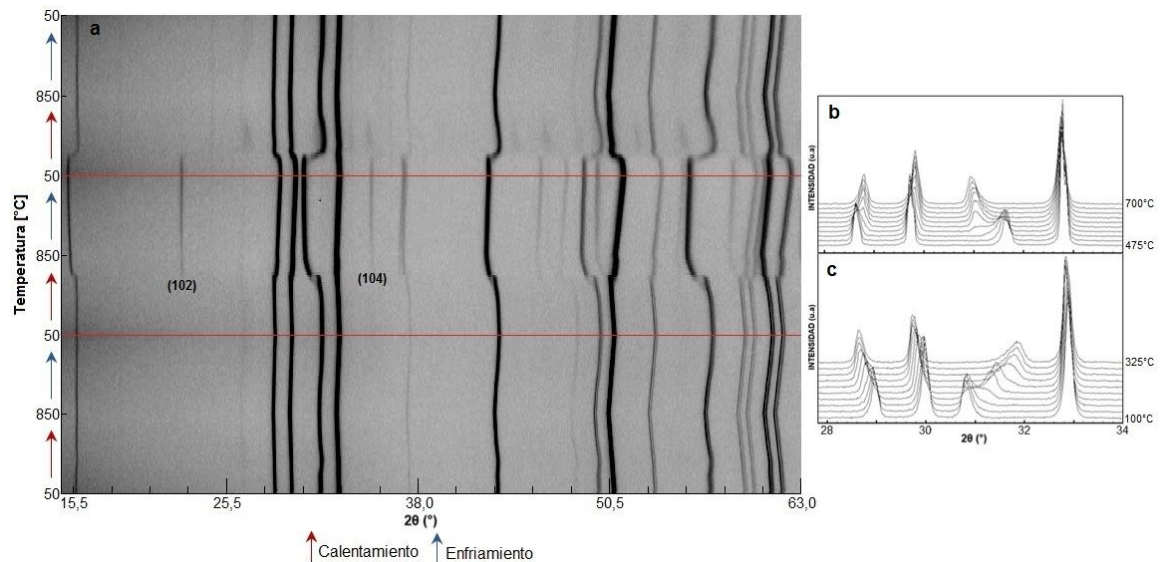
Para continuar se realiza un refinamiento cíclico del DRX-HT y se construyen las Figuras E.4, E.5 y E.6 del Anexo E, las cuales presentan la evolución de los parámetros de red y el volumen de la celda unidad del compuesto, en función de la temperatura y la atmósfera utilizada. En este punto, es importante anotar que en las regiones en donde se da la transición de grupo espacial y por tanto coexisten las dos estructuras, fue necesario llevar a cabo un refinamiento de dos fases y se grafican los resultados de ambas en el intervalo de transición.

2.2.3. Comportamiento de $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$ en alta temperatura

El material $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$ fue estudiado con la técnica DRX-HT a través de tres ciclos térmicos en diferentes atmósferas, de manera análoga a lo visto en el inciso previo. Así, de una forma similar a lo que ocurre con $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$, en el primer ciclo de aire seco se tiene una expansión de la celda unidad por efectos de la temperatura y se conserva el grupo espacial $P6_3/mmc$. La evolución de los parámetros de red y del volumen para estas condiciones se puede encontrar en la Figura E.7 del Anexo E. Allí se nota la principal diferencia que se tiene en comparación con $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$, hay una contracción marcada en c que podría deberse a que en el compuesto

YMn_{0,6}Ti_{0,3}O₃ suceden fenómenos de oxidación-reducción más marcados debido a su estequiometría, lo que se comprobaría con ATG.

Figura 7. Evolución de patrones de YMn_{0,6}Ti_{0,3}O₃ en DRX-HT. a) Vista global y zoom de la zona 28-34° en 2θ en la cual coexisten dos fases b) en el rango 475<T<700 °C en H₂ diluido y c) en el rango 100<T<325°C en el segundo ciclo en aire seco.



El segundo ciclo de esta prueba muestra un cambio de grupo espacial de $P6_3/mmc$ a $P6_3cm$, el cual inicia a ~525°C y finaliza a ~675°C; en este rango de temperatura hay coexistencia de ambos grupos espaciales, como se ve en la Figura 7.b, por lo que el rango de posibles parámetros de red se representa con dos puntos para cada temperatura de la zona de transición en la Figura E.8. En este caso se obtiene un cambio del 1,34% del volumen final de la celda con respecto al del primer ciclo en aire, esto deja pensar en que no existiría ningún problema termo-mecánico debido a la transición de fase, si se compara con el cambio del 3% para el típico cermet Ni/YSZ luego de un ciclo redox [24]. De vuelta al aire seco, en el tercer ciclo, ocurre la transformación inversa a la ya comentada en un rango de temperatura de ~175°C a ~275°C, con el comportamiento observado en la Figura 7.c, el ciclo sigue con una expansión y contracción de la celda unidad hasta retornar a 50°C con valores

diferentes de parámetros y volumen comparados con los iniciales, con la misma explicación que para la composición anterior. La Figura E.9 muestra los parámetros de red de este último ciclo.

2.2.4. Comparación de coeficientes de expansión térmica

El cálculo de los coeficientes de expansión térmica a partir de los DRX-HT se realiza de acuerdo al procedimiento descrito en el Anexo F y se obtienen los datos registrados en la Tabla 4. Adicionalmente, se tienen en cuenta los cambios de fase descritos previamente y la variación de régimen de las curvas de volumen contra temperatura de las figuras del Anexo E. De esta forma, se establecen los rangos de temperatura para los cuales son válidos los valores. En el caso de YMnO_3 se toma como CET un valor encontrado en la literatura con fines de comparación [15].

Tabla 4. Coeficientes de expansión volumétricos para materiales sintetizados.

Composición	Atmósfera	Grupo espacial	Rango de temperatura [°C]	CET volumétrico (β) [$\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$]	Diferencia con β_{YSZ} [%]
YMnO_3 [15]	Aire seco	$P6_3cm$	50-850	30,39	7,06
$\text{Y}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{MnO}_3$	Aire seco	$P6_3/mmc$	50-250	27,26	16,64
		$P6_3cm$	400-850	39,29	20,15
$\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$	Aire seco	$P6_3/mmc$	50-350	30,49	6,76
			525-850	41,24	26,12
	H ₂ 3%/Ar	$P6_3cm$	50-475	31,37	4,07
			550-850	43,41	32,75
$\text{YMn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_3$	Aire seco	$P6_3/mmc$	50-300	28,83	11,83
			550-850	42,09	28,72
	H ₂ 3%/Ar	$P6_3cm$	50-425	30,49	6,76
			600-850	38,21	16,85

En la anterior tabla se observa que los valores de CET volumétrico (β) varían significativamente entre los rangos de temperatura seleccionados, esto se puede deber a varios factores entre los que se encuentran los cambios estructurales que han sido discutidos previamente y a los fenómenos de oxidación-reducción que

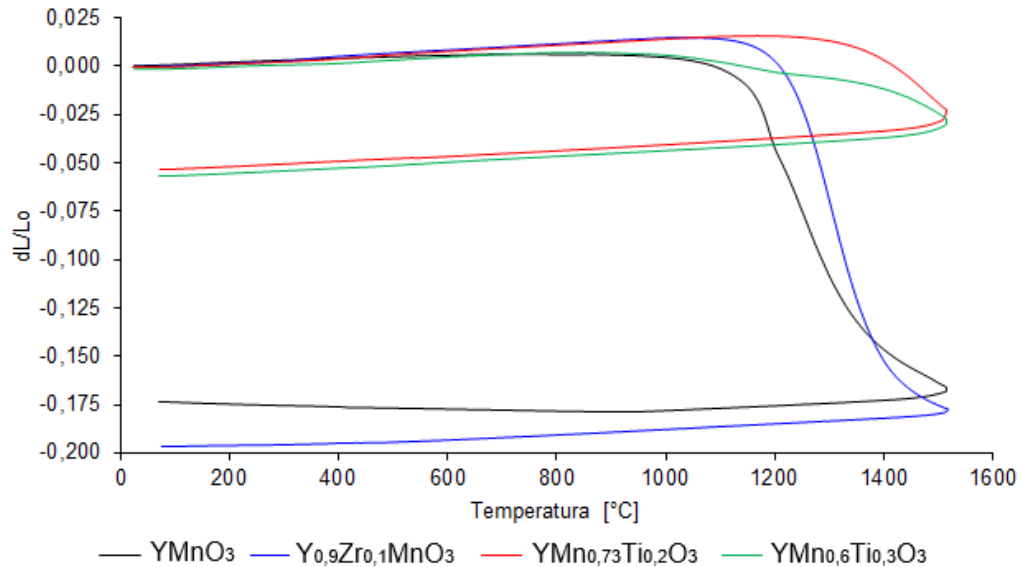
podrían darse en este tipo de materiales cuando se varía la temperatura. En la misma tabla se muestran las diferencias porcentuales entre los β calculados y el correspondiente al electrolito típico YSZ cuyo valor ronda los $32,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [25]. Esto se hace con el fin de evaluar la compatibilidad termo-mecánica de los potenciales electrodos con respecto al electrolito con el que entrarían en contacto. Según estos cálculos, la afinidad de los compuestos se vería limitada y existiría riesgo de ruptura. Sin embargo, esto no resultaría problemático si durante la fabricación de la celda SOFC se utilizaran capas adicionales entre los dos materiales, haciendo mezclas que varíen desde 100% electrolito a 100% electrodo. Es importante resaltar, que los electrodos más comunes también presentan diferencias porcentuales considerables con el CET volumétrico del YSZ, siendo así el caso del ánodo típico Ni/YSZ con un β de $30,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [26] y de cátodos basados en LSM con valores en un rango de $33,3-38,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [25].

2.3. ESTUDIO DE SINTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES $(\text{Y,Zr})(\text{Mn,Ti})_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$

La temperatura sinterización es uno de los aspectos más importantes en el estudio de materiales cerámicos ya que una alta densidad permite realizar la medición de las propiedades de conducción eléctrica de éstos, lo cual es prioritario en la investigación de materiales para SOFC. Para el estudio de conductividad eléctrica (global), es necesaria una compacidad superior al 80%, es decir, que la densidad de la muestra alcance dicho porcentaje con respecto a la densidad teórica del material. El procedimiento para calcular la densidad teórica de cada compuesto se explica en el Anexo C y en la Tabla C.1 se encuentran los datos hallados a partir de los refinamientos de DRX a temperatura ambiente.

Para los intereses de este proyecto, la utilización de la técnica de dilatometría es necesaria para analizar el cambio en las dimensiones de una muestra de determinado material en función de la temperatura y, por medio de un manejo de estos datos, se determina en cual punto existe la mayor velocidad de sinterización. Las pruebas de dilatometría en el aire son presentadas en la Figura 8.

Figura 8. Curvas dilatométricas de los materiales sintetizados.



Al comparar las curvas allí consignadas, se puede decir que el dopaje con zirconio ayuda en el proceso de sinterización y se esperaría una mejor compacidad que para el compuesto sin dopaje; también es resaltable que los compuestos que tienen titanio en su estructura presentan una temperatura de sinterización mucho más alta que las demás fases, lo que se debe a que la temperatura de síntesis es mayor que para los compuestos YMnO₃ y Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO₃.

Por otro lado, la explicación del cálculo de la velocidad de sinterización y las gráficas que se generan de ese procedimiento se encuentran en el Anexo G. De las figuras allí consignadas, se observa que existen puntos máximos de velocidad de sinterización, los cuales son: 1190°C y 1260°C para YMnO₃, para Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO₃ se tiene uno a 1300°C, en el caso de YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃ a 1475°C y para YMn_{0,6}Ti_{0,3}O₃ no se alcanza a definir un punto máximo, pero se ve que a temperaturas mayores de 1500°C se tiene una sinterización más rápida.

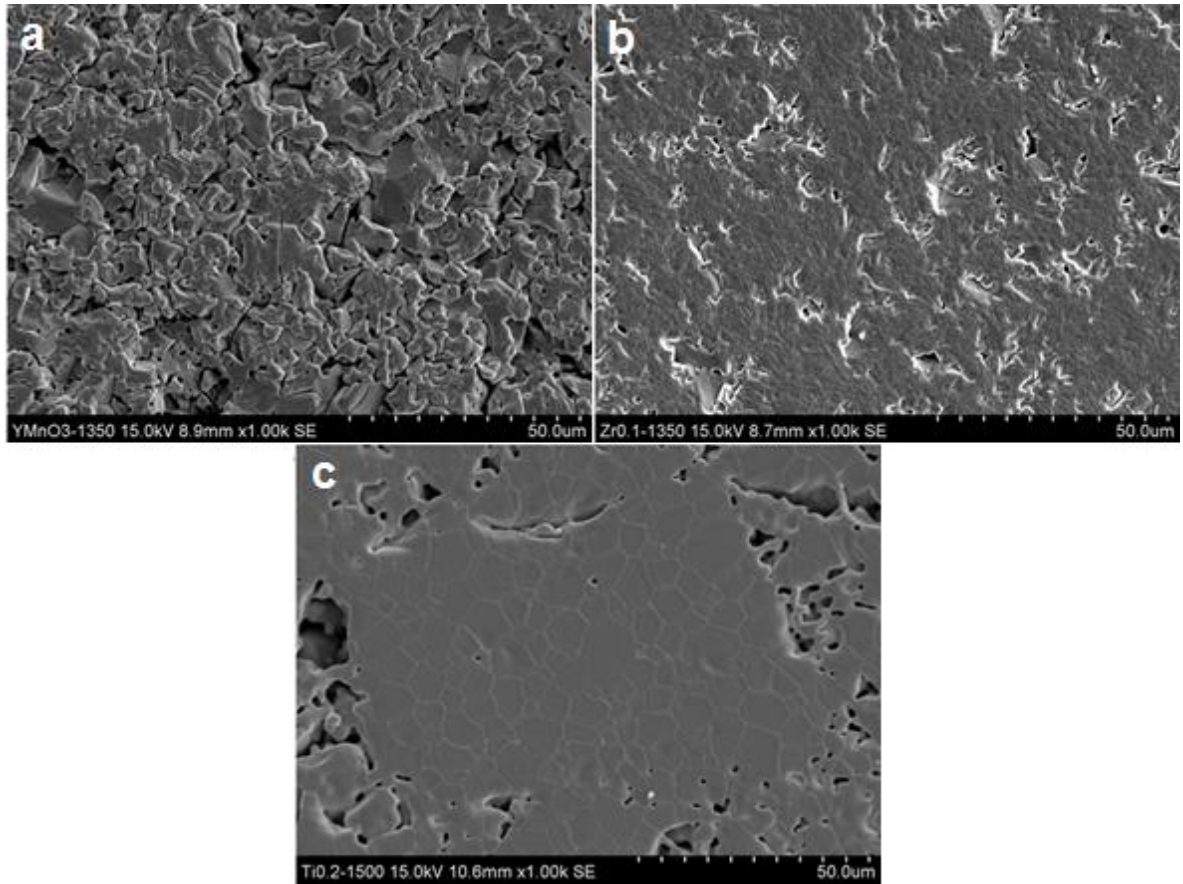
Conociendo las temperaturas aproximadas a las que se deberían densificar los compuestos, se definieron entonces una serie de ensayos con los que se

determinaron las condiciones a las cuales puede ser alcanzada una densidad/compacidad suficiente. Los resultados de estas experiencias se consignan en la Tabla C.2 del Anexo C. Al compararlos se puede observar que: en el caso del material $YMnO_3$ las mejores condiciones se encontraron entre 1300 y 1350°C, rango que es cercano al segundo máximo calculado para esta composición (1260°C). $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$ por su lado, exhibe una tendencia marcada hacia la densificación y a una temperatura de 1350°C muestra la mejor densidad lograda en comparación con los demás materiales estudiados. Para los compuestos con dopaje de titanio se tienen comportamientos bastante parecidos, puesto que se hallan sus máximas densidades a una temperatura de 1500°C y 1550°C para $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$ y $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$ respectivamente.

Ahora bien, de cada una de las muestras tratadas fueron tomadas imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB), esto con el fin de observar la distribución de la porosidad y las fisuras de los materiales. A modo de ejemplo, se pueden encontrar en la Figura 9 las micrografías correspondientes a las mejores compacidades de tres de las cuatro composiciones.

En el caso de $YMnO_3$ se observa la existencia de porosidad, tamaños de grano pequeños y fisuras que se propagan por la totalidad de la muestra; esto último es provocado probablemente por el cambio de grupo espacial a $T \sim 997^\circ C$ de $P6_3cm$ a $P6_3/mmc$, lo cual genera esfuerzos internos que se liberan con la variación de la temperatura. Estos hechos ya han sido reportados y explicados en otras investigaciones [14] y los resultados acá encontrados coinciden en gran medida. La introducción del zirconio en la estructura mejora la forma en que se densifica el material, logrando una alta reducción de la porosidad y las fisuras del compuesto base, sin embargo, las grietas no se eliminan totalmente porque, como ya se vio en el estudio termo-mecánico, también existe una transición estructural a baja temperatura.

Figura 9. Micrografías del estudio de sinterización. a) YMnO_3 tratado a 1350°C , b) $\text{Y}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{MnO}_3$ tratado a 1350°C , c) $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ tratado a 1500°C .



Con respecto a los materiales dopados con titanio, se obtienen resultados aproximados a los ya reportados para composiciones del tipo $\text{YMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [27]; en este caso, se disminuyen las fisuras, la porosidad, se logra aumentar la compacidad y se obtienen fronteras de grano mucho más definidas. No obstante, la eliminación de las grietas en los compuestos $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ y $\text{YMn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_3$ se atribuye a que no existe cambio de grupo espacial, contrario a los otros dos compuestos estudiados.

2.4. ESTUDIO DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN EL AIRE DE LOS MATERIALES (Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-δ}

Partiendo de los resultados del estudio de sinterizado, se escogieron las mejores temperaturas y se prepararon probetas de cada material para medir su conductividad, los resultados de densidad experimental y compacidad obtenidas se encuentran en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados de los ensayos de sinterización de los materiales.

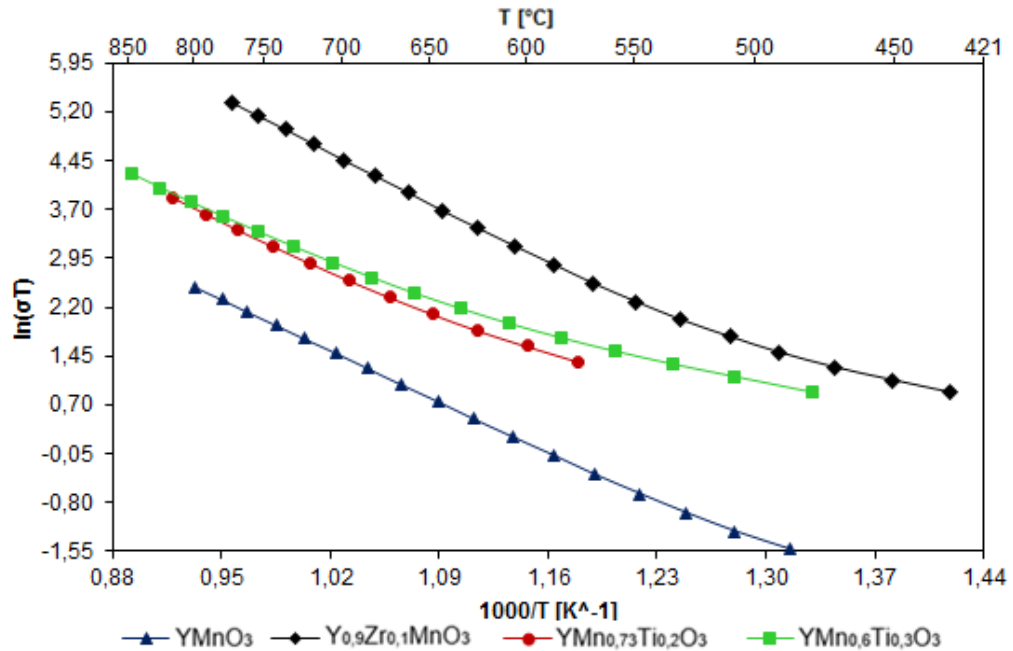
Composición	Temperatura de sinterización [°C]	Densidad experimental [g/cm ³]	Compacidad [%]
YMnO ₃	1350	4,624	90,05
Y _{0,9} Zr _{0,1} MnO ₃	1350	4,920	94,73
YMn _{0,73} Ti _{0,2} O ₃	1500	4,265	87,38
YMn _{0,6} Ti _{0,3} O ₃	1550	4,513	92,70

Se analizó la conductividad de las muestras sinterizadas mediante el uso del método de los cuatro puntos en aire y variando la temperatura a la que se encuentra el material. El montaje y la forma de medición se explican en el Anexo D. Las mediciones en atmósfera reductora de las muestras dopadas con titanio no se reportan, esto es debido a que la transformación de grupo espacial cuando se cambia de atmósfera y la alta presión a la que se somete la probeta en el montaje provocaron un fraccionamiento de la misma, imposibilitando entonces su correcta medición. Los resultados de las mediciones en aire se muestran en la Figura 10.

En primer lugar, es preciso aclarar que el comportamiento del compuesto YMnO₃ (grupo espacial *P6₃cm*) ha sido estudiado previamente por otros autores, ellos han obtenido valores de conductividad a 750°C de $2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [22], $3,5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [23] y $3,16 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [28], mientras que en el presente trabajo se obtuvo un valor de $7,4 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Por esta razón se puede afirmar que, aunque el valor es ligeramente superior a los reportados, se encuentra en el mismo orden de magnitud de estos. No obstante, este dato mayor puede ser debido a unas mejores

condiciones de sinterización logradas en la presente investigación, teniendo en cuenta que conseguir una alta compacidad para esta composición presenta grandes dificultades; adicionalmente, se desconoce si estos autores aplican la corrección debida a la porosidad, lo cual sí se hace en este trabajo.

Figura 10. Comportamiento de la conductividad de los compuestos (Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-δ} con respecto a la temperatura en atmósfera catódica.



Por otro lado, si se contrasta el valor de energía de activación para el rango de temperatura de operación de la celda (500-800°C) obtenido de 0,97 eV con el disponible en la literatura de 1,23 eV [22], se nota que existe una concordancia entre ambos. Este hecho permite afirmar que el comportamiento conductor para YMnO₃ podría obedecer a lo descrito por aquel autor, igual que cuando se dopa el material con cationes como Cu, Ni, Fe, Cr y Ce [22, 28–31]. Específicamente, se afirma que este tipo de compuestos son semiconductores y su conducción ocurre por medio del mecanismo de pequeño polarón térmicamente activado [23]. Este fenómeno es explicado por el movimiento de una partícula ficticia conformada por un electrón o

un hueco y su respectiva polarización, que recibe el nombre de polarón, la cual se comporta como portador de carga. En el caso de óxidos como las perovskitas RBO_3 se usa el mecanismo del pequeño polarón debido a que el radio de este es comparable a las distancias interatómicas [33], como lo que ocurre en los compuestos aquí estudiados. Teniendo en cuenta lo descrito anteriormente, la conductividad puede ser modelada por medio de la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{A}{T} e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (2)$$

donde A es una constante característica del material, T es la temperatura, k es la constante de Boltzman y E_a es la energía de activación [22,35]. Los cálculos de conductividad fueron realizados y corregidos de acuerdo al Anexo D. Los datos que se muestran en la Figura 10 corresponden a la linealización del modelo expuesto y a partir de este procedimiento se calculan las energías de activación (E_a) a alta temperatura que se consignan en la Tabla 6.

Tabla 6. Energías de activación a alta temperatura.

Compuesto	Temperatura [°C]	Energía de activación		R ²
		[eV]	[kJ/mol]	
YMnO ₃	547-798	0,9664	93,24	0,9999
Y _{0,9} Zr _{0,1} MnO ₃	568-772	1,0396	100,31	0,9997
YMn _{0,73} Ti _{0,2} O ₃	648-815	0,9232	89,07	0,9980
YMn _{0,6} Ti _{0,3} O ₃	658-848	0,8687	83,82	0,9979

Por su parte, el compuesto sustituido con Zr^{4+} muestra una conductividad a 750°C de $1,6 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, lo que representa un aumento significativo con respecto a la matriz. No obstante, debe notarse que tanto YMnO₃ como el dopado tienen el mismo grupo espacial a temperaturas mayores a los 400°C y que los valores de energía de activación (Tabla 6) son considerablemente cercanos a alta temperatura. Por lo tanto, es posible afirmar que el mecanismo de conductividad es el mismo y que el

incremento en la conductividad no se debe a un cambio en el ordenamiento estructural, sino a una posible diferencia en el equilibrio de cargas, lo que se traduce en un mayor número de portadores.

Finalmente, las conductividades de los compuestos $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ y $\text{YMn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_3$ a 750°C son de $2,3 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y $2,7 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivamente, en cuanto a las energías de activación se tienen valores menores que el compuesto base YMnO_3 . Los valores de conductividad son intermedios entre el material matriz y el sustituido con zirconio, lo que puede ser consecuencia de que poseen un grupo espacial más ordenado ($P6_3/mmc$), facilitando el movimiento de los portadores pero, sin embargo, por la sustitución de Ti^{4+} en los sitios de Mn no se alcanza el mismo grado de conductividad que en el zirconio, pues es probable que exista una obstrucción de la formación de los pares portadores que solo pueden existir con el cambio de valencia del Mn^{3+} .

3. CONCLUSIONES

Los materiales $(Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-\delta}$ fueron obtenidos monofásicos por medio del método sol-gel, en concordancia a lo reportado en estudios anteriores. Sin embargo, se encuentra una pequeña impureza de YSZ en la fase $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$, que no representa ningún problema para la aplicación estudiada.

Las pruebas de difracción de rayos X en alta temperatura revelan que en todas las fases con sustituciones estudiadas existen rangos de temperatura con diferentes coeficientes de expansión térmica (CET), debido a que cambian de grupo espacial o a que absorben oxígeno. De cualquier manera, estos CET resultan no ser tan afines al del electrolito típico YSZ, lo cual podría solucionarse utilizando una construcción especial de celda SOFC.

El estudio de sinterizado permitió alcanzar compacidades superiores al 80% en todos los compuestos, lo que dio lugar al desarrollo de las pruebas de conductividad. Estas últimas, dejan establecer que el mecanismo responsable de la conductividad es el de pequeño polarón activado térmicamente y que los dopajes planteados para el $YMnO_3$ mejoran sus propiedades de conductividad.

4. RECOMENDACIONES

Pruebas de ATG ayudarían a definir el parámetro δ de los materiales estudiados, lo cual corroboraría la absorción de oxígeno en los rangos de temperatura indicados en las pruebas termo-mecánicas.

Para lograr realizar mediciones en medio reductor de las muestras dopadas con titanio, podrían hacerse pruebas de sinterizado en esta atmósfera y, de lograr una compacidad mayor al 80%, se evitaría el problema reportado en este trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] BROWN, L. R.; LONGARETTI, P.-Y. y HULOT, N. *Plan B: Pour un pacte écologique mondial*. Paris: Hachette Littérature, 2008. ISBN: 978-2-01-279439-9.
- [2] SENER, *Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2015-2029*. México D.F.: Secretaría de Energía de México, 2015, 221 p.
- [3] EG&G Technical Services Inc., *Fuel Cell Handbook*, 7 ed., vol. 1. Morgantown: U.S. Department of Energy, 2004, 427 p.
- [4] SINGH, P. y MINH, N. Q. Solid Oxide Fuel Cells : Technology Status. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2004, vol. 1, no. 1, pp. 5–15.
- [5] PEÑA-MARTÍNEZ, J.; PÉREZ-COLL, D., RUIZ-MORALES, J. C.; MARRERO-LÓPEZ, D.; NÚÑEZ-COELLO, P.; BALLESTEROS-PÉREZ, B.; GÓMEZ-ROMERO, P. y CANALES-VÁZQUEZ, J. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC). *An. Química*. 2006, vol. 102, no. 4, pp. 5–14.
- [6] DOMÍNGUEZ-JEREZ, N. M. 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. Bucaramanga: Trabajo de grado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química. 2015.
- [7] IVERS-TIFFÉE, E.; WEBER, A. y HERBSTTRITT, D. Materials and technologies for SOFC-components. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001, vol. 21, pp. 1805–1811.
- [8] PARKKIMA, O. *YBaCo₄O_{7+δ} and YMnO_{3+δ} Based Oxygen-Storage Materials*. Helsinki: Aalto University, School of Chemical Technology, 2014, 55 p. (Serie Doctoral Dissertations, 174). ISBN 978-952-60-5939-6.

- [9] PINEDA, O. L.; MORENO, Z. L.; ROUSSEL, P.; ŚWIERCZEK, K. y GAUTHIER, G. H. Synthesis and preliminary study of the double perovskite $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ as symmetric SOFC electrode material. *Solid State Ionics*. 2016, vol. 288, pp. 61–67.
- [10] MELO-DOMÍNGUEZ, X. P. y DOMÍNGUEZ-GARCÍA, O. J. Estudio de la familia $\text{YMn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) como ánodo de celda de combustible de óxido sólido SOFC. Bucaramanga: Trabajo de grado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química. 2015.
- [11] ASAKA, T.; NEMOTO, K.; KIMOTO, K.; ARIMA, T. y MATSUI, Y. Crystallographic superstructure of Ti-doped hexagonal YMnO_3 . *Phys. Rev. B*. 2005, vol. 71, no. 14114, pp. 1–6.
- [12] AIKAWA, Y.; KATSUFUJI, T.; ARIMA, T. y KATO, K. Effect of Mn trimerization on the magnetic and dielectric properties of hexagonal YMnO_3 . *Phys. Rev. B*. 2005, vol. 71, no. 184418, pp. 1–5.
- [13] MORENO-BOTELLO, Z. L. Síntesis y estudio del compuesto YMnO_3 puro y dopado como materiales de ánodo en Celdas de Combustible SOFC. Bucaramanga: Trabajo de grado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química. 2012.
- [14] TOMCZYK, M.; SENOS, A. M.; VILARINHO, P. M. y REANEY, I. M. Origin of microcracking in YMnO_3 ceramics. *Scr. Mater.* 2012, vol. 66, pp. 288–291.
- [15] MORENO BOTELLO, Z. L.; CANEIRO, A.; ROUSSEL, P. y GAUTHIER, G. Synthesis and preliminary study of pure and Zr-doped YMnO_3 compounds as Solid Oxide Fuel Cells electrode. *J. Alloys Compd.* 2017, vol. 690, pp. 348–355.
- [16] ROISNEL, T. y RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. WinPLOT: A Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials. *Materials Science Forum*.

Proceedings of the European Powder Diffraction Conference (EPDIC7). 2001, pp. 118–123.

[17] GIBBS, A. S.; KNIGHT, K. S. y LIGHTFOOT, P. High-temperature phase transitions of hexagonal YMnO₃. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2011, vol. 83, no. 9, pp. 1–9.

[18] KOOP-SANTA, C. I. y VELA-ROJAS, F. Síntesis y estudio de materiales (Y,Zr)(Mn,M)O_{3-δ} con M=Ti, Al como material de electrodo para celdas SOFC. Bucaramanga: Trabajo de grado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química. 2014.

[19] OROZCO ROJAS, A. C. Síntesis y estudio de materiales YMn_xTi_yO₃ con potencial aplicación como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido. Bucaramanga: Trabajo de grado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química. 2016.

[20] REMSEN, S. y DABROWSKI, B. Synthesis and oxygen storage capacities of hexagonal Dy_{1-x}Y_xMnO_{3+δ}. *Chem. Mater.* 2011, vol. 23, pp. 3818–3827.

[21] LEVIN, I.; KRAYZMAN, V.; VANDERAH, T. A.; TOMCZYK, M.; WU, H.; TUCKER, M. G.; PLAYFORD, H. Y.; WOICIK, J. C.; DENNIS, C. L. y VILARINHO, P. M. Oxygen-storage behavior and local structure in Ti-substituted YMnO₃. *J. Solid State Chem.* 2017, vol. 246, pp. 29–41.

[22] REMSEN, S. Properties of transition metal oxides for gas separation and oxygen storage applications. De Kalb: Northern Illinois University, Department Of Physics, 2011, 131 p. (Doctoral Dissertation).

[23] JEUVREY, L.; PEÑA, O.; MOURE, A. y MOURE, C. Synthesis and magnetic properties of hexagonal Y(Mn,Cu)O₃ multiferroic materials. *J. Magn. Magn. Mater.* 2012, vol. 324, pp. 717–722.

- [24] LEUNG, D. Y. C. y XUAN, J. *Micro & Nano-Engineering of Fuel Cells*. CRC Press, 2015.
- [25] TIETZ, F. Thermal expansion of SOFC materials. *Ionics (Kiel)*. 1999, vol. 5, pp. 129–139.
- [26] TABELI, S. A.; SHEIDAEI, A.; BANIASSADI, M.; POURBOGHRAT, F. y GARMESTANI, H. Microstructure reconstruction and homogenization of porous Ni-YSZ composites for temperature dependent properties. *J. Power Sources*. 2013, vol. 235, pp. 74–80.
- [27] TOMCZYK, M.; SENOS, A. M.; REANEY, I. M. y VILARINHO, P. M. Reduction of microcracking in YMnO_3 ceramics by Ti substitution. *Scr. Mater.* 2012, vol. 67, pp. 427–430.
- [28] ISMAILZADE, I. H.; SMOLESNKII, G. A.; NESTERENKO, V. I. y AGAEV, F. A. X-Ray and Electric Investigations of the Systems $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_3$ ($\text{B}=\text{Fe}^{3+}$, Cr^{3+} , Al^{3+}). *Phys. Status Solidi*. 1971, vol. 5, pp. 83–89.
- [29] SELBACH, S. M.; NORDLI LOVIK, A.; BERGUM, K.; TOLCHARD, J. R.; EINARSRUD, M.-A. y GRANDE, T. Crystal structure, chemical expansion and phase stability of HoMnO_3 at high temperature. *J. Solid State Chem.* 2012, vol. 196, pp. 528–535.
- [30] MA, Y.; WANG, X.; WANG, Z.; LIU, H.; WANG, Z.; YANG, C.; ZOU, Q. y ZENG, W. Investigation of magnetic, dielectric and electrical properties of Ce-substituted $\text{YMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ multiferroic ceramics. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2014, vol. 26, pp. 398–404.
- [31] HIROTA, K.; FUJITA, K.; YOSHINAKA, M. y YAMAGUCHI, O. Formation and sintering of $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.06$) via a citric acid process. *J. Mater. Sci.* 2005, vol. 40, pp. 801–804.

- [32] THAKUR, R. K.; THAKUR, R.; KAURAV, N.; OKRAM, G. S. y GAUR, N. K. Electrical Properties of Strontium Doped Yttrium Manganite Oxide. *AIP Conf. Proc.* 2013, vol. 1512, pp. 948–949.
- [33] PALMA, J.; JURADO, J. R.; DURAN, P. y PASCUAL, C. Química de defectos y mecanismos de conducción en óxidos de estructura perovskita ABO_3 . *Bol. Soc. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 1991, vol. 30, no. 6, pp. 472–475.
- [34] PETRICK-CASAGRANDE, S. y CASTILLO-BLANCO, R. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Lima: Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. 2004, pp. 1–5.
- [35] CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956.
- [36] PINILLA-ARISMENDY, J. A. Implementación de los métodos RIR y Rietveld para análisis cuantitativo de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo por Difracción de Rayos-X de muestras policristalinas. Bucaramanga: Trabajo de grado de Magíster en Química. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander, 2005.
- [37] ASKELAND, D. R. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 3ra ed. México D.F.: International Thomson Editores, 1998, 737 p.
- [38] BIOLOGIC SCIENCE INSTRUMENTS, EC-Lab Software: Techniques and Applications.” BioLogic Science Instruments, 2011, 220 p.
- [39] PÉRILLAT-MERCEROZ, C.; ROUSSEL, P.; CAPOEN, E.; ROSINI, S.; GÉLIN, P.; VANNIER, R.-N. y GAUTHIER, G. Synthesis and properties of $La_{0.05}Ba_{0.95}Ti_{1-x}MyO_3$ (M=Mn, Ce) as anode materials for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 2015, vol. 283, pp. 21–29.

BIBLIOGRAFÍA

AIKAWA, Y.; KATSUFUJI, T.; ARIMA, T. y KATO, K. Effect of Mn trimerization on the magnetic and dielectric properties of hexagonal YMnO₃. *Phys. Rev. B*. 2005, vol. 71, no. 184418, pp. 1–5.

ASAKA, T.; NEMOTO, K.; KIMOTO, K.; ARIMA, T. y MATSUI, Y. Crystallographic superstructure of Ti-doped hexagonal YMnO₃. *Phys. Rev. B*. 2005, vol. 71, no. 14114, pp. 1–6.

ASKELAND, D. R. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 3^{ra} ed. México D.F.: International Thomson Editores, 1998, 737 p.

BIOLOGIC SCIENCE INSTRUMENTS, EC-Lab Software: Techniques and Applications.” BioLogic Science Instruments, 2011, 220 p.

BROWN, L. R.; LONGARETTI, P.-Y. y HULOT, N. *Plan B : Pour un pacte écologique mondial*. Paris: Hachette Littérature, 2008. ISBN: 978-2-01-279439-9.

CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956.

DOMÍNGUEZ-JEREZ, N. M. Síntesis sol-gel y caracterización de la familia de compuestos YMn_{1-y}Ti_xO₃ (y=0,2 y x=0,1; y=0,27 y x=0,2) como material de ánodo para celdas SOFC. Bucaramanga: Trabajo de grado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química. 2015.

EG&G Technical Services Inc., *Fuel Cell Handbook*, 7 ed., vol. 1. Morgantown: U.S. Department of Energy, 2004, 427 p.

GIBBS, A. S.; KNIGHT, K. S. y LIGHTFOOT, P. High-temperature phase transitions of hexagonal YMnO₃. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2011, vol. 83, no. 9, pp. 1–9.

HIROTA, K.; FUJITA, K.; YOSHINAKA, M. y YAMAGUCHI, O. Formation and sintering of $(Y_{1-x}Ce_x)MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.06$) via a citric acid process. *J. Mater. Sci.* 2005, vol. 40, pp. 801–804.

ISMAILZADE, I. H.; SMOLESNKII, G. A.; NESTERENKO, V. I. y AGAEV, F. A. X-Ray and Electric Investigations of the Systems $Y(Mn_{1-x}B_x)O_3$ ($B=Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}$). *Phys. Status Solidi.* 1971, vol. 5, pp. 83–89.

IVERS-TIFFÉE, E.; WEBER, A. y HERBSTTRITT, D. Materials and technologies for SOFC-components. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001, vol. 21, pp. 1805–1811.

JEUVREY, L.; PEÑA, O.; MOURE, A. y MOURE, C. Synthesis and magnetic properties of hexagonal $Y(Mn,Cu)O_3$ multiferroic materials. *J. Magn. Magn. Mater.* 2012, vol. 324, pp. 717–722.

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

LEUNG, D. Y. C. y XUAN, J. *Micro & Nano-Engineering of Fuel Cells*. CRC Press, 2015.

LEVIN, I.; KRAYZMAN, V.; VANDERAH, T. A.; TOMCZYK, M.; WU, H.; TUCKER, M. G.; PLAYFORD, H. Y.; WOICIK, J. C.; DENNIS, C. L. y VILARINHO, P. M. Oxygen-storage behavior and local structure in Ti-substituted $YMnO_3$. *J. Solid State Chem.* 2017, vol. 246, pp. 29–41.

MA, Y.; WANG, X.; WANG, Z.; LIU, H.; WANG, Z.; YANG, C.; ZOU, Q. y ZENG, W. Investigation of magnetic, dielectric and electrical properties of Ce-substituted $YMn_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ multiferroic ceramics. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2014, vol. 26, pp. 398–404.

MELO-DOMÍNGUEZ, X. P. y DOMÍNGUEZ-GARCÍA, O. J. Estudio de la familia $YMn_{1-x}In_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) como ánodo de celda de combustible de óxido sólido SOFC. Bucaramanga: Trabajo de grado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química. 2015.

MORENO BOTELLO, Z. L.; CANEIRO, A.; ROUSSEL, P. y GAUTHIER, G. Synthesis and preliminary study of pure and Zr-doped $YMnO_3$ compounds as Solid Oxide Fuel Cells electrode. *J. Alloys Compd.* 2017, vol. 690, pp. 348–355.

MORENO-BOTELLO, Z. L. Síntesis y estudio del compuesto $YMnO_3$ puro y dopado como materiales de ánodo en Celdas de Combustible SOFC. Bucaramanga: Trabajo de grado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química. 2012.

OROZCO ROJAS, A. C. Síntesis y estudio de materiales $YMn_xTi_yO_3$ con potencial aplicación como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido. Bucaramanga: Trabajo de grado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química. 2016.

PALMA, J.; JURADO, J. R.; DURAN, P. y PASCUAL, C. Química de defectos y mecanismos de conducción en óxidos de estructura perovskita ABO_3 . *Bol. Soc. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 1991, vol. 30, no. 6, pp. 472–475.

PARKKIMA, O. *$YBaCo_4O_{7+\delta}$ and $YMnO_{3+\delta}$ Based Oxygen-Storage Materials.* Helsinki: Aalto University, School of Chemical Technology, 2014, 55 p. (Serie Doctoral Dissertations, 174). ISBN 978-952-60-5939-6.

PEÑA-MARTÍNEZ, J.; PÉREZ-COLL, D., RUIZ-MORALES, J. C.; MARRERO-LÓPEZ, D.; NÚÑEZ-COELLO, P.; BALLESTEROS-PÉREZ, B.; GÓMEZ-ROMERO, P. y CANALES-VÁZQUEZ, J. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC). *An. Química.* 2006, vol. 102, no. 4, pp. 5–14.

PÉRILLAT-MERCEROZ, C.; ROUSSEL, P.; CAPOEN, E.; ROSINI, S.; GÉLIN, P.; VANNIER, R.-N. y GAUTHIER, G. Synthesis and properties of $\text{La}_{0.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Ti}_{1-x}\text{M}_y\text{O}_3$ (M=Mn, Ce) as anode materials for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 2015, vol. 283, pp. 21–29.

PETRICK-CASAGRANDE, S. y CASTILLO-BLANCO, R. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Lima: Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. 2004, pp. 1–5.

PINEDA, O. L.; MORENO, Z. L.; ROUSSEL, P.; ŚWIERCZEK, K. y GAUTHIER, G. H. Synthesis and preliminary study of the double perovskite $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ as symmetric SOFC electrode material. *Solid State Ionics*. 2016, vol. 288, pp. 61–67.

PINILLA-ARISMENDY, J. A. Implementación de los métodos RIR y Rietveld para análisis cuantitativo de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo por Difracción de Rayos-X de muestras policristalinas. Bucaramanga: Trabajo de grado de Magister en Química. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander, 2005.

REMSEN, S. *Properties of transition metal oxides for gas separation and oxygen storage applications*. De Kalb: Northern Illinois University, Department Of Physics, 2011, 131 p. (Doctoral Dissertation).

REMSEN, S. y DABROWSKI, B. Synthesis and oxygen storage capacities of hexagonal $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_{3+\delta}$. *Chem. Mater.* 2011, vol. 23, pp. 3818–3827.

ROISNEL, T. y RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. WinPLOTR: A Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials. *Materials Science Forum*. Proceedings of the European Powder Diffraction Conference (EPDIC7). 2001, pp. 118–123.

SELBACH, S. M.; NORDLI LOVIK, A.; BERGUM, K.; TOLCHARD, J. R.; EINARSRUD, M.-A. y GRANDE, T. Crystal structure, chemical expansion and phase

stability of HoMnO_3 at high temperature. *J. Solid State Chem.* 2012, vol. 196, pp. 528–535.

SENER, *Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2015-2029*. México D.F.: Secretaría de Energía de México, 2015, 221 p.

SINGH, P. y MINH, N. Q. Solid Oxide Fuel Cells: Technology Status. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2004, vol. 1, no. 1, pp. 5–15.

TABEI, S. A.; SHEIDAEI, A.; BANASSADI, M.; POURBOGHRAT, F. y GARMESTANI, H. Microstructure reconstruction and homogenization of porous Ni-YSZ composites for temperature dependent properties. *J. Power Sources*. 2013, vol. 235, pp. 74–80.

THAKUR, R. K.; THAKUR, R.; KAURAV, N.; OKRAM, G. S. y GAUR, N. K. Electrical Properties of Strontium Doped Yttrium Manganite Oxide. *AIP Conf. Proc.* 2013, vol. 1512, pp. 948–949.

TIETZ, F. Thermal expansion of SOFC materials. *Ionics (Kiel)*. 1999, vol. 5, pp. 129–139.

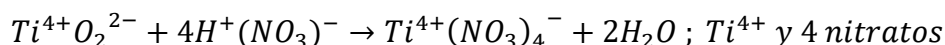
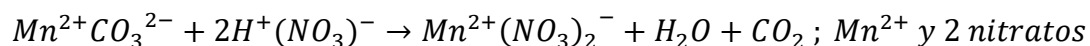
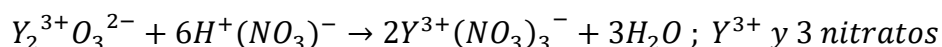
TOMCZYK, M.; SENOS, A. M.; REANEY, I. M. y VILARINHO, P. M. Reduction of microcracking in YMnO_3 ceramics by Ti substitution. *Scr. Mater.* 2012, vol. 67, pp. 427–430.

TOMCZYK, M.; SENOS, A. M.; VILARINHO, P. M. y REANEY, I. M. Origin of microcracking in YMnO_3 ceramics. *Scr. Mater.* 2012, vol. 66, pp. 288–291.

ANEXOS

ANEXO A. Síntesis sol-gel de materiales (Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-δ}

En un vaso de precipitado de tamaño suficiente se disuelve una cantidad calculada de ácido cítrico en agua desionizada, el cual es el encargado de formar el complejo con los cationes correspondientes (se recomienda usar una proporción de 3 citratos por catión) [6], con calentamiento de 100°C y agitación de 220 rpm. Mientras se realiza la disolución, se deposita en un balón de 100 mL la cantidad calculada de Y₂O₃ y a continuación se agrega el ácido disuelto junto a una cantidad estequiométrica de HNO₃ más un exceso del 10% para asegurar la formación de los nitratos esperados como se muestra a continuación:



El balón se conecta a un sistema de reflujo para evitar la pérdida de solventes y se pone en un baño de glicerina sobre una plancha a 200°C y agitación de 400 rpm. Luego de la disolución del Y₂O₃ se obtiene una solución traslúcida que se vierte en un vaso de precipitado de 250 mL, previamente se ha pesado el MnCO₃ necesario y adicionado en el mismo recipiente; se pone el vaso en una plancha a 100°C y 220 rpm (efervescencia es un indicativo de la expulsión del CO₂ del carbonato). La solución anterior se deja en calentamiento hasta obtener un tono amarillo intenso y traslucido, que posteriormente se deja concentrar hasta tener un volumen aproximado de 100 mL. Acto seguido, se adiciona la cantidad adecuada de etilenglicol para iniciar la polimerización de la mezcla, se debe aumentar la

temperatura a 120°C y se retira el agitador cuando comience a aumentar la viscosidad de la mezcla, momento en el cual se obtiene el gel.

En el caso de $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$ se lleva a cabo del mismo modo, pero se agregan cantidades estequiométricas de Y_2O_3 y $ZrO(NO_3)_2$ cuando se realiza la disolución en el balón con reflujo. Cuando se realizan las síntesis de $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$ y $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$, la única modificación con respecto al procedimiento anterior se tiene al momento de añadir el etilenglicol, ya que este compuesto es agregado en solución con el isopropóxido de titanio que ha sido estabilizado previamente junto con una cantidad adecuada de ácido cítrico.

ANEXO B. Detalles del método de refinamiento de DRXs

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

El método de Rietveld

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 [34], [35]:

- 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: $w_i = \frac{1}{y_i}$

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.

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

Donde:

(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.

$P_{(hkl)}$ es la función que representa la forma del pico.

$\phi(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)})$ es la función de orientación preferencial de la muestra.

A es el factor de absorción y fenómenos asociados.

y_{bi} es el factor de estructura correspondiente al pico con vector de dispersión s.

Parámetros de pico

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

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

El refinamiento de Rietveld emplea una función de perfil que modela los picos de difracción, por medio del ancho a la altura media, la asimetría, la orientación preferencial, el fondo, etc., las funciones más utilizadas son la Gaussiana (G), Lorentziana (L), Pseudo-Voigt y Pearson VII. Generalmente, el procedimiento práctico utilizado para ajustar el modelo a los datos y evitar falsos mínimos exige trabajar con modelos parciales cada vez más complejos donde una serie de valores razonables $(x_1, \dots, x_{m-n})_0$ de los parámetros iniciales se dejan fijos, permitiendo al subconjunto (x_{m-n+1}, \dots, x_m) variar hasta alcanzar el mínimo. El modelo se va

ampliando a medida que el ajuste va mejorando y la función de minimización se va acercando al mínimo absoluto hasta lograr, en forma razonable, que todos los parámetros del modelo puedan ser libres de variar simultáneamente de forma estable. La selección de los distintos modelos estructurales de las respectivas fases a refinar por el método de Rietveld, pueden ser tomados a partir de las diferentes bases de datos de estructuras cristalinas, tales como la ICSD (*International Centre Structural Database*) (ver <http://barns.ill.fr/dif/icsd/>) o la base de datos del Sistema Estructural de la Cambridge (*The Cambridge Structural Database System*) (ver www.ccdc.cam.ac.uk).

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

Criterios de ajuste

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

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

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

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

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

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

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

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

χ^2 es el parámetro utilizado para realizar el *test* de bondad de ajuste (GOF: *goodness of fit*). Numéricamente igual a la raíz cuadrada de S_y dividido entre la

diferencia del número de observaciones (N) y el número de parámetros ajustados (P). Su expresión está relacionada con los parámetros R_{wp} y R_{exp} . Este valor tiende a 1 cuando el ajuste es perfecto, pero cuando toma valores inferiores a 1 se puede concluir que la calidad de los datos (estadística de conteo en cada punto, número de puntos, etc.) es insuficiente para describir el número de parámetros que se están intentando ajustar.

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

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

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

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 seis 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 (Interfaz gráfica 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 interfaz gráfica que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática [36].[†]

[†] SANDOVAL, Mónica V. Notas personales, Universidad Industrial de Santander, 2012

ANEXO C. Cálculo de densidades teórica y experimental y compacidad

Este procedimiento está conformado por tres pasos que se describen a continuación:

1) Cálculo de la densidad teórica

La densidad teórica de un material puede ser calculada usando las propiedades de su estructura cristalina. La fórmula general es:

$$\rho_{teo} = \frac{Z * M}{N * V}$$

Donde:

M, masa molar molecular [g.mol⁻¹]

Z, número de unidades formularias por celda

V, volumen de celda [cm³]

N, número de Avogadro [6.022 x 10²³ mol⁻¹]

Con $V = a.b.c.\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha . \cos \beta . \cos \gamma}$ [37]

En la Tabla C.1., se presentan los datos de volumen de celda unitaria y densidad teórica de los materiales utilizados en esta investigación.

Tabla C.1. Características teóricas de compuestos (Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-δ}.

Composición	Grupo espacial	Volumen celda unitaria [Å ³]	M [g/mol]	Densidad teórica [g/cm ³]
YMnO ₃	P63cm	372,234	191,841	5,1349
Y _{0,9} Zr _{0,1} MnO ₃	P63/mmc	122,815	192,073	5,1940
YMn _{0,73} Ti _{0,2} O ₃	P63/mmc	126,947	186,581	4,8813
YMn _{0,6} Ti _{0,3} O ₃	P63/mmc	125,689	184,226	4,8679

2) Cálculo de la densidad experimental

Como se explicó en la metodología, las muestras utilizadas fueron sinterizadas en forma cilíndrica, por lo cual la densidad experimental es calculada a partir de la masa de los cuerpos y su volumen. La masa fue tomada por medio de una balanza de sensibilidad de 0,0001 g y las mediciones de las dimensiones de los cilindros fueron hechas con un calibrador electrónico de 0,01 mm de sensibilidad.

Teniendo los anteriores datos se usa la fórmula para el volumen de un cilindro, como sigue:

$$V = \frac{\pi * R^2 * h}{2}$$

Donde:

R, radio del cilindro [cm]

h, altura del cilindro [cm]

Con esto y la masa registrada se calcula la densidad experimental, así:

$$\rho_{exp} = \frac{m_{exp}}{V_{exp}}$$

Los datos de este paso son registrados en la Tabla D.2 junto a los datos de compacidad.

3) Cálculo de la compacidad

Este parámetro es una comparación entre la densidad teórica y la experimental, así:

$$Comp [\%] = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{teo}} * 100$$

A continuación, se muestran los datos de densidad experimental y compacidad obtenidos para los ensayos de sinterización planteados en la sección 2.3.

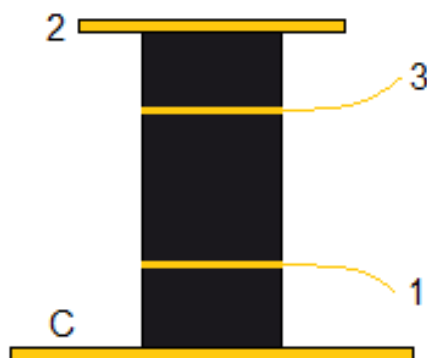
Tabla C.2. Resultados de los ensayos de sinterización.

Compuesto	Temperatura [°C]	Densidad [g*cm ³]		Compacidad [%]
		Teórica	Experimental	
YMnO ₃	1200	5,1349	4,2529	82,82
	1250		4,1992	81,78
	1300		4,4197	86,07
	1350		4,5137	87,90
	1400		4,2908	83,56
Y _{0,9} Zr _{0,1} MnO ₃	1300	5,1940	4,8036	92,48
	1350		5,0198	96,64
	1400		4,7777	91,99
	1450		4,8627	93,62
	1500		4,8434	93,25
YMn _{0,73} Ti _{0,2} O ₃	1400	4,8813	3,9327	80,57
	1450		4,0824	83,63
	1500		4,2411	86,87
	1550		4,2407	86,88
YMn _{0,6} Ti _{0,3} O ₃	1400	4,8679	3,5758	73,46
	1450		3,6561	75,11
	1500		4,0372	82,93
	1550		4,4291	90,99

ANEXO D. Montaje y método de medición en pruebas de conductividad

Para la medición de conductividad se usó un sistema de potencióstato BioLogic-VSP controlado por ordenador por medio del software EC-Lab V11.01 (marzo 2016) adaptado a un circuito con porta-muestras que es introducido en un horno tubular con control automático de temperatura y atmósfera regulable. La muestra es montada y conectada al circuito con filamentos de oro como se muestra en la Figura D.1, donde 2 y C corresponden a los electrodos por donde es aplicada la corriente y 1 y 3 son filamentos de oro que rodean la muestra ecuatorialmente por las ranuras que han sido trazadas.

Figura D.1. Conexión de la muestra al circuito del montaje

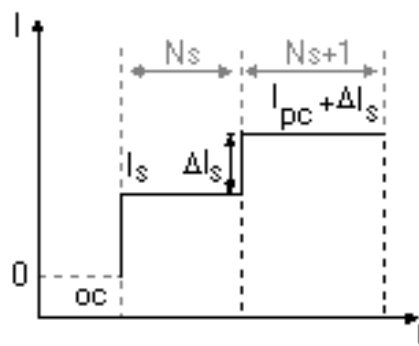


El experimento consiste en realizar mediciones de diferencia de potencial (o voltaje) entre los puntos 1 y 3, cuando es aplicada una corriente entre los puntos 2 y C, mientras se varía la temperatura a la que se encuentra la muestra.

El sistema es programado de tal manera que el horno cambie su temperatura escalonadamente de 850°C a 400°C con un paso 20 o 25°C, cada vez que se estabiliza la temperatura en el escalón se realiza una rutina CP (cronopotenciómetro) con EC-Lab (ver Figura D.2), con la cual se varía la corriente aplicada entre cuatro que han sido escogidas según se explica en la metodología.

Como resultado de las mediciones, se tienen múltiples lecturas de diferencia de potencial e intensidad para cada temperatura programada. El software guarda los datos en un archivo de texto que es tratado con ayuda de una serie de macros en una hoja de cálculo que fueron especialmente programadas para dicho fin, ya que cálculos manuales son muy poco prácticos.

Figura D.2. Gráfico de la rutina de medición de potenciales.



Adaptado de [38].

Luego del tratamiento, se tienen cuatro datos promedio de diferencia de potencial e intensidad que se usan para calcular la resistencia como sigue:

$$R = \frac{\Delta V}{\Delta I} [=] \Omega$$

Luego, se realiza un promedio de los valores de resistencia obtenidos y con este es posible calcular la conductividad así:

$$\sigma_{medida} = \frac{L}{R * S} [=] \frac{1}{\Omega * cm}$$

Donde L es la longitud entre los filamentos en la muestra en cm y S es el área transversal de la misma en cm². Los datos de conductividad son normalizados

teniendo en cuenta el factor geométrico y porosidad total de las muestras usando la fórmula empírica siguiente:

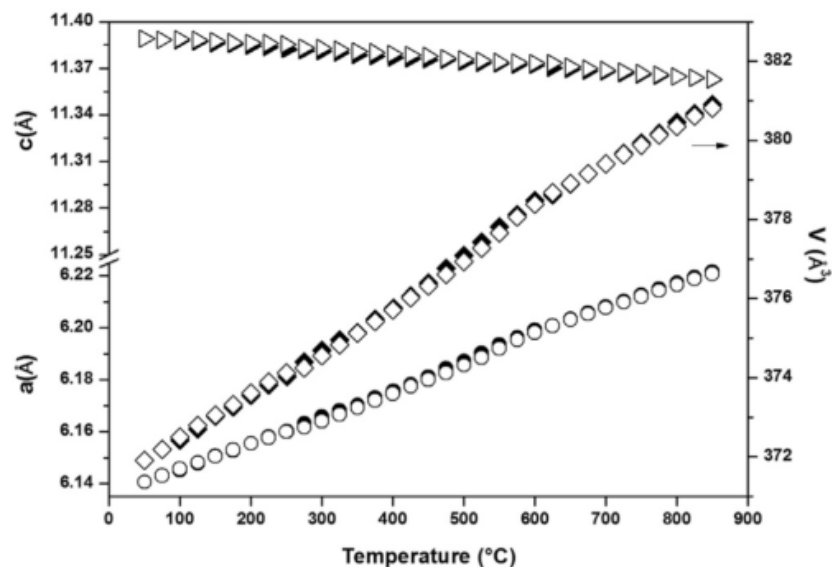
$$\sigma_{corregida} = \frac{\sigma_{medida}}{\left(1 - \left(\frac{\pi_{total}}{100}\right)\right)^2}$$

donde π_{total} corresponde a la porosidad total de la muestra medida, que es calculada conociendo la compacidad de la misma [39].

ANEXO E. Resultados de difracción de rayos X en alta temperatura

En la Figura E.1 puede encontrarse los resultados de Difracción de Rayos X en alta temperatura reportados previamente para el compuesto YMnO_3 [15], allí se observa un aumento en el volumen de la celda pese a la disminución del parámetro c . Estos datos sirven como punto de referencia para realizar una comparación con los obtenidos en el presente estudio.

Figura E.1. Evolución de los parámetros de red y volumen del compuesto YMnO_3 .



Tomado de [15].

Los DRX-HT tomados en este trabajo fueron tratados por medio de refinamiento cíclico con ayuda de la aplicación WinPLOTR del software FullProf. El procedimiento se basa en la repetición de un refinamiento común del DRX tomado a la primera temperatura de medición (50°C), el software lo toma como punto de partida para determinar los parámetros del difractograma a la siguiente temperatura, haciendo de esta forma un proceso iterativo hasta completar los n difractogramas que conforman cada ciclo. Para las muestras dopadas con titanio, fue necesario realizar

refinamiento con dos fases por separado en el rango de temperatura en el cual se presenta transición para lograr un mejor ajuste. Se presentan a continuación las gráficas de la evolución de los parámetros de red y el volumen de las celdas unitarias para los compuestos dopados $(Y,Zr)(Mn,Ti)_{1-x}O_{3-\delta}$, estas fueron realizadas en el software Origin Pro 8 SR0 v8.0724 (B724).

Para todas las gráficas se usó:

- | | |
|---|--|
| △ Parámetro a, Grupo espacial $P6_3cm$, calentamiento | △ Parámetro a, Grupo espacial $P6_3cm$, enfriamiento |
| ▲ Parámetro a', Grupo espacial $P6_3/mmc$, calentamiento | ▲ Parámetro a', Grupo espacial $P6_3/mmc$, enfriamiento |
| ○ Parámetro c, Grupo espacial $P6_3cm$, calentamiento | ○ Parámetro c, Grupo espacial $P6_3cm$, enfriamiento |
| ● Parámetro c', Grupo espacial $P6_3/mmc$, calentamiento | ● Parámetro c', Grupo espacial $P6_3/mmc$, enfriamiento |
| □ Volumen V, Grupo espacial $P6_3cm$, calentamiento | □ Volumen V, Grupo espacial $P6_3cm$, enfriamiento |
| ■ Volumen V, Grupo espacial $P6_3/mmc$, calentamiento | ■ Volumen V, Grupo espacial $P6_3/mmc$, enfriamiento |

➤ Resultados DRX-HT para $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$

Figura E.2. Primer ciclo en aire para $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$

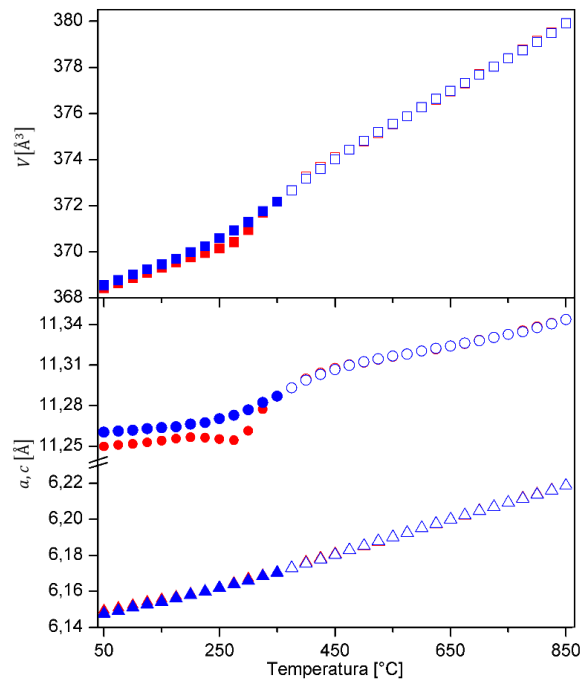
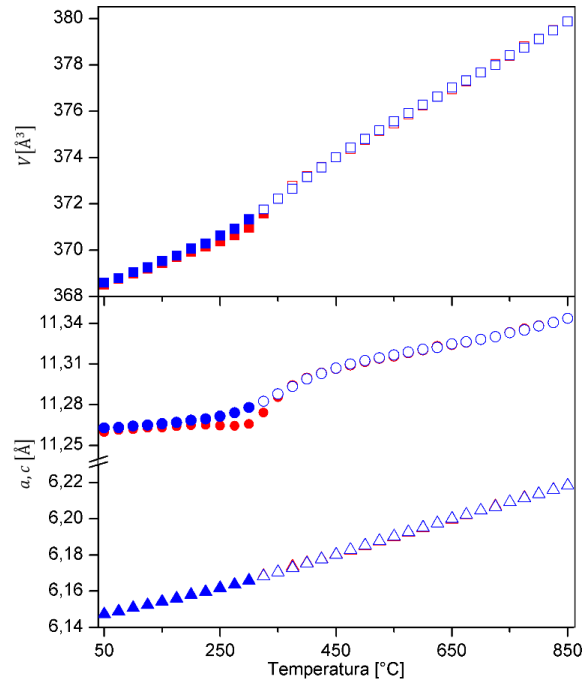


Figura E.3. Segundo ciclo en aire para $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$



➤ **Resultados DRX-HT para $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$**

Figura E.4. Primer ciclo en aire para $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$

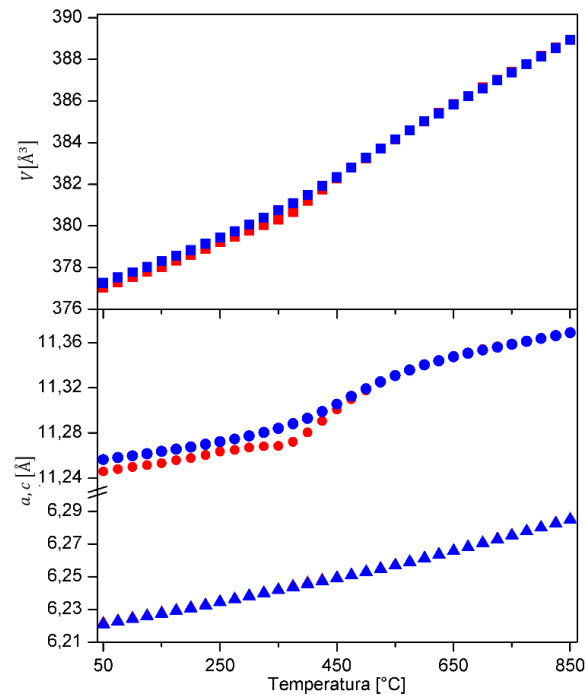


Figura E.5. Ciclo intermedio en H₂/Ar 3% para YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃

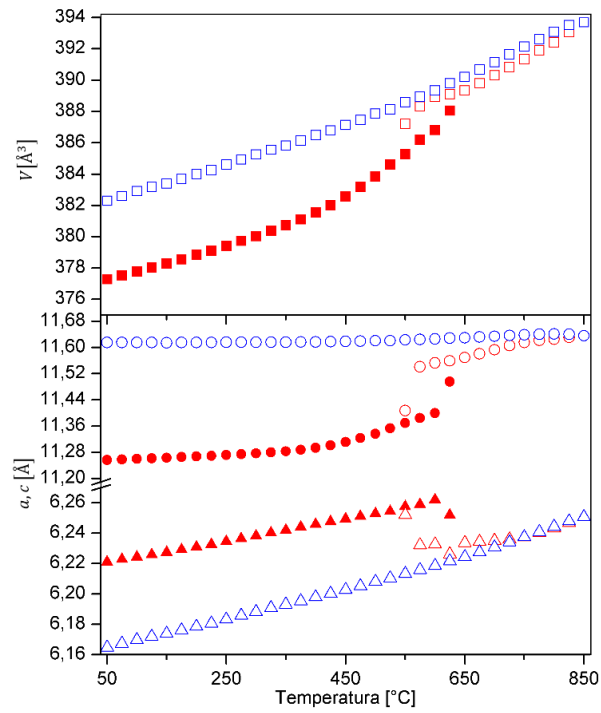
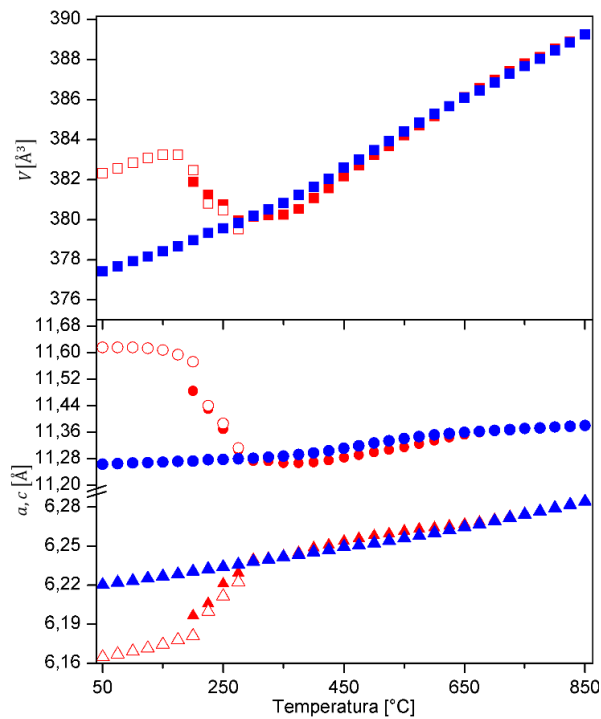


Figura E.6. Segundo ciclo en aire para YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃



➤ Resultados DRX-HT para $\text{YMn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_3$

Figura E.7. Primer ciclo en aire para $\text{YMn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_3$

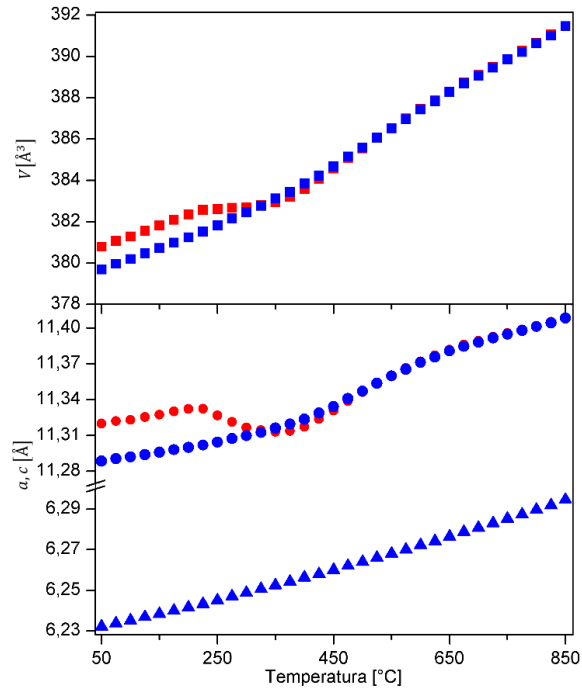


Figura E.8. Ciclo intermedio en H_2/Ar 3% para $\text{YMn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_3$

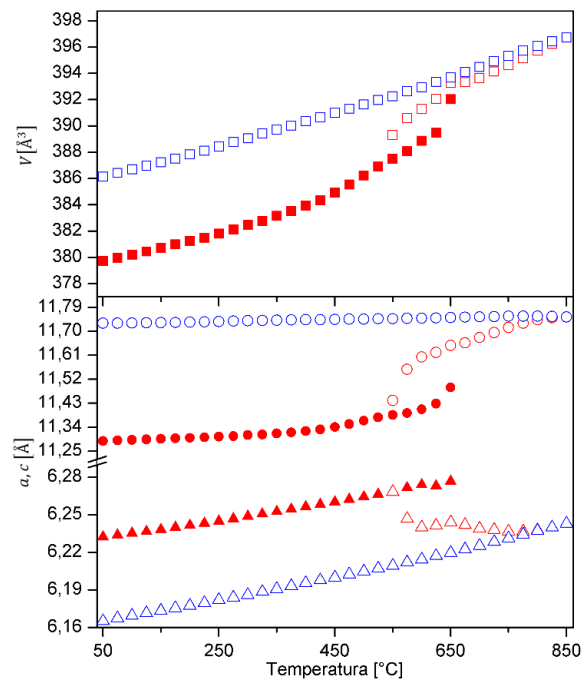
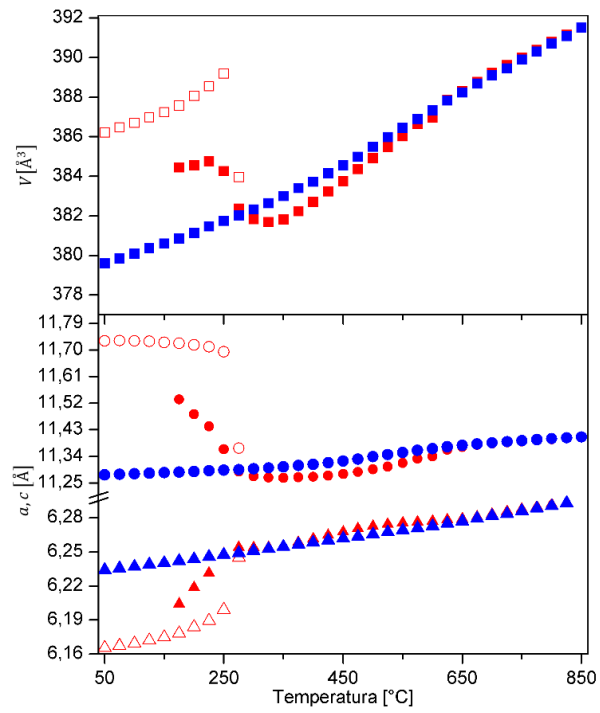


Figura E.9. Segundo ciclo en aire para $\text{YMn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_3$



ANEXO F. Cálculo de coeficientes de expansión térmica (CET)

Los coeficientes de expansión térmica (CET) son evaluados a partir de los datos de parámetros de red calculados por el refinamiento cíclico de los patrones de DRX-HT, este valor hace referencia al cambio del volumen de la celda unidad de cada material en un determinado rango de temperatura.

En este estudio se utiliza un CET volumétrico (β) ya que este pondera los cambios en las tres direcciones cristalográficas, lo que brinda una ventaja de cara a la alinealidad del crecimiento de los parámetros a y c que se ha visto en el estudio del comportamiento estructural de los materiales sintetizados. Dicho coeficiente es calculado por medio de la siguiente relación:

$$\beta = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P$$

$$\beta = \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right) \frac{1}{\Delta T}$$

En algunos casos la literatura reporta CET lineales (α_L), para poder realizar una comparación adecuada con los coeficientes calculados en este trabajo se utiliza la siguiente relación para convertir de α_L a β así:

$$\Delta V = V_f - V_0$$

$$\Delta V = [(1 + \alpha_L \Delta T)L_x \cdot (1 + \alpha_L \Delta T)L_y \cdot (1 + \alpha_L \Delta T)L_z] - L_x L_y L_z$$

$$\Delta V = [(1 + \alpha_L \Delta T)^3 - 1]L_x L_y L_z$$

$$\Delta V = [(1 + \alpha_L \Delta T)^3 - 1]V_0$$

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0} \right) \frac{1}{\Delta T} = \frac{[(1 + \alpha_L \Delta T)^3 - 1]}{\Delta T}$$

$$\beta = \frac{[(1 + \alpha_L \Delta T)^3 - 1]}{\Delta T}$$

ANEXO G. Cálculo de velocidades de sinterización a partir de dilatometría

Para el cálculo de la velocidad de sinterización, se utiliza la derivada numérica de primer orden cuya fórmula se encuentra a continuación:

$$f'(x) = \frac{-3f(x) + 4f(x+h) - f(x+2h)}{2h}$$

Con la información obtenida de dicho procesamiento de datos es posible encontrar la temperatura a la que ocurre la densificación del material más rápidamente, esta información está consignada en las Figuras G.1, G.2, G.3 y G.4. Los cálculos se realizaron en un rango de temperatura de 900 a 1500°C, ya que la sinterización de este tipo de óxidos ocurre a altas temperaturas.

Figura G.1. Velocidad de sinterización del compuesto YMnO_3 .

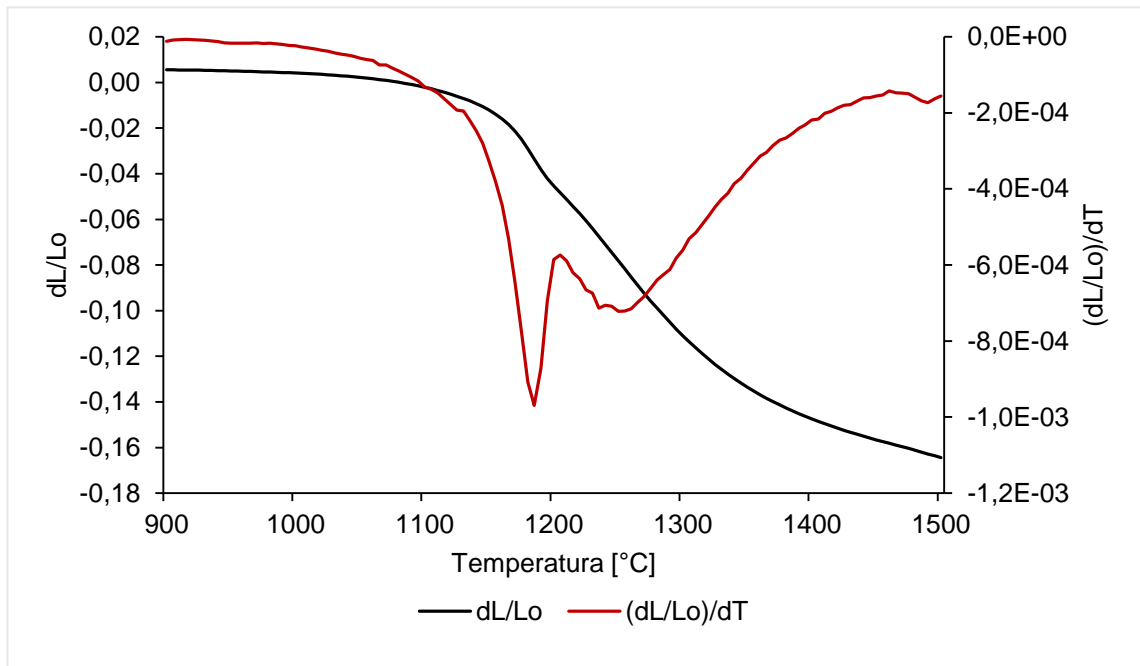


Figura G.2. Velocidad de sinterización del compuesto $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$.

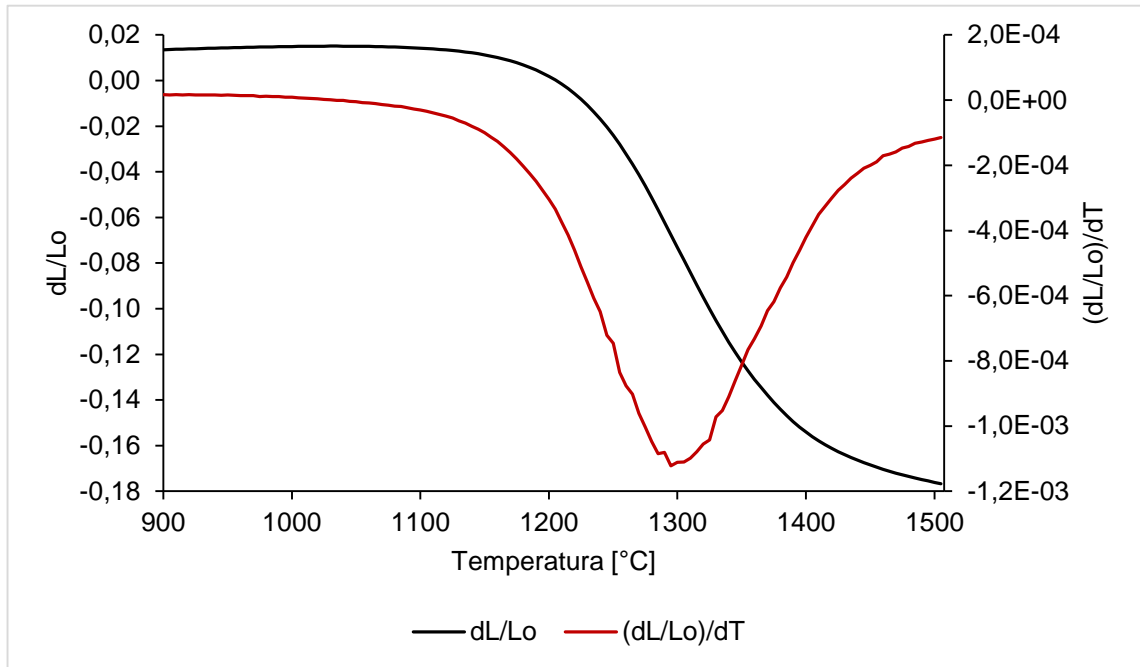


Figura G.3. Velocidad de sinterización del compuesto $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$.

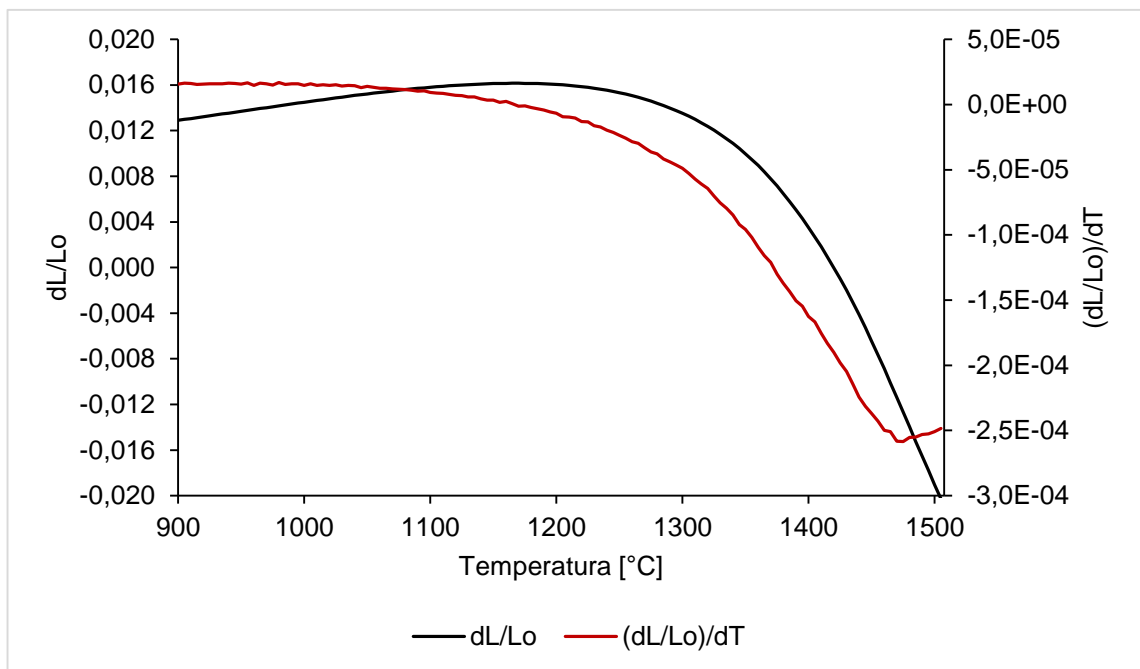


Figura G.4. Velocidad de sinterización del compuesto $YMn_{0,6}Ti_{0,3}O_3$.

