

SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LOS MATERIALES $Y(Mn, M'-M'')O_3$ CON $M'-M''=Ni-Ti,$
 $Ni-In, Cu-Ti$ COMO ELECTRODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO
SÓLIDO SOFC

ELKIN ALBEIRO BAREÑO LANCHEROS
CAMILO ANDRÉS RODRÍGUEZ JARAMILLO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2015

SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LOS MATERIALES $Y(Mn, M'-M'')O_3$ CON $M'-M''=Ni-Ti,$
 $Ni-In, Cu-Ti$ COMO ELECTRODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO
SÓLIDO SOFC

ELKIN ALBEIRO BAREÑO LANCHEROS

CAMILO ANDRÉS RODRÍGUEZ JARAMILLO

Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico

Director

Ph.D. Gilles Henri Gauthier

Co-directora

Ing. Zulma Liliana Moreno Botello

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2015

DEDICATORIAS

A Dios en quien tengo fé y a la virgen del Carmen a quien he encomendado mi camino.

A mi madre, Nelly Sofía, quien creyó en mí y me apoya desde el principio, me enseñó los valores primordiales para convertirme en un hombre de bien, está a mi lado para llevar a cabo el propósito de educarme. Quien me ha dado lo necesario, trabaja día a día e incansable y ha hecho sacrificios, que se pueden comprender solo por amor a un hijo.

A mi padre, hermano y toda mi familia, como también a los que no están conmigo ya, quienes han estado pendientes de mí todo este tiempo, ha contribuido de una u otra forma, ayudándome y enseñándome el ejemplo de la unión, me han mostrado el camino y cuento con un apoyo en los momentos difíciles de la vida.

A mi novia Ingrid, quien expresa su cariño por mí todos los días, por estar a mi lado, comprenderme y aceptarme como soy, compartir experiencias, apoyarme y ser parte de mi vida.

Elkin A. Bareño Lancheros

A Dios, por ser la guía en mi camino, la mejor compañía en todo momento, con quien puedo compartir todas mis emociones sin importar nada, por ser quien me da la fuerza para seguir adelante y para cumplir todas mis metas.

A mi madre, Astrid, quien me ha brindado todo su amor incondicional, por ser la persona que siempre ha creído en mí, quien me ha motivado a darlo todo, mi más grande animadora, porque gracias a su esfuerzo puedo culminar esta meta y cumplir este sueño. Gracias por dárme todo, por inculcarme buenos valores, por mostrarme el camino que debo y quiero seguir, finalmente por enseñarme a ser un buen hombre.

A mi novia, Camila, por ser una gran compañía en este camino, por alegrar mis días con una sonrisa o un gesto de amor genuino, por apoyar mis decisiones. Gracias por haber estado en todo momento, brindarme tu amor, tenerme paciencia y soportar todas las dificultades que vivimos.

A mi abuelita, Juanita, por ser mi segunda madre, por darme su apoyo y amor; a mi abuelito Dago quien desde el cielo cuida de mí y a mi familia en general por todos los momentos que vivimos juntos.

A mis amigos de Universidad y del curso de inglés, por hacer más agradable esta experiencia. A toda persona que ha dejado una enseñanza en mi vida.

Camilo Andrés Rodríguez Jaramillo

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Universidad Industrial de Santander, a todos sus profesores y especialmente a la escuela de ingeniería química, por brindarnos educación de calidad, por la cual podremos ser profesionales de primer nivel.

Nuestros más sinceros agradecimientos al Profe Gilles Gauthier, por permitirnos trabajar a su lado, por brindarnos todo su apoyo y conocimiento, por estar siempre dispuesto a ayudarnos con la mayor amabilidad durante la realización de este proyecto.

Damos un agradecimiento especial a la Ingeniera Zulma Moreno, quien fue nuestra guía en este proyecto y nuestro mentor más cercano. Por estar siempre al tanto de todas las actividades realizadas y ayudarnos siempre con la mejor actitud.

Al grupo de investigación INTERFASE por acoger el marco de nuestro proyecto y permitirnos realizarlo en las mejores condiciones posibles.

Agradecemos al laboratorio de Rayos-X del Parque Tecnológico Guatiguará por la realización de los análisis de difracción.

A todos los muchachos del grupo de investigación que pasaron por el laboratorio 301 del Parque Tecnológico Guatiguará en nuestra estadía allí, por hacer de este un lugar de trabajo agradable.

Finalmente, agradecemos a nuestras respectivas familias por todo su apoyo incondicional.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	16
2. METODOLOGÍA	24
2.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES	24
2.2 ANÁLISIS DE REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ	25
2.3 PROCESO DE EXSOLUCIÓN DE NANOPARTICULAS METÁLICAS	25
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	26
3.1 SÍNTESIS DE LA FAMILIA DE MATERIALES $Y(Mn_{1-x}In_x)_{1-y}(M_{1-z}Ti_z)_yO_3$ DONDE M = Ni ²⁺ Ó Cu ²⁺ Y CON x / z = 0 Ó 0,5 E y = 0,1 ; 0,25 Ó 0,5	26
3.2 PRUEBA DE REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ	31
3.2.1 Prueba de reactividad de la mezcla $YMn_{0,75}Cu_{0,125}Ti_{0,125}O_3/YSZ$	31
3.2.2 Prueba de reactividad de la mezcla $YMn_{0,5}Cu_{0,25}Ti_{0,25}O_3/YSZ$	34
3.3 ESTUDIO DE LA EXSOLUCIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	36

4. CONCLUSIONES	39
5. RECOMENDACIONES	40
CITAS BIBLIOGRÁFICAS	41
BIBLIOGRAFÍA	46
ANEXOS	51

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Parámetros de red y volumen de materiales $YMn_{1-x}(Cu_{0,5}Ti_{0,5})_xO_3$ con $x=0,25 ; 0,5$ (* Reportados en la literatura)	29
Tabla 2. Parámetros de red y volumen, antes y después de la prueba de reactividad, $YMn_{0,75}Cu_{0,125}Ti_{0,125}O_3/YSZ$	32
Tabla 3. Parámetros de red y volumen, antes y después de la prueba de reactividad, $YMn_{0,5}Cu_{0,25}Ti_{0,25}O_3/YSZ$	35

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Estructura de la celda de combustible SOFC	17
Figura 2. Punto triple de un cermet	19
Figura 3. Zona de reacción electroquímica en el caso de un conductor MIEC	20
Figura 4. Estructura laminar hexagonal de YMnO_3	21
Figura 5. Diagramas de DRX de los materiales $\text{YMn}_{0,75}\text{Ni}_{0,125}\text{Ti}_{0,125}\text{O}_3$, $\text{YMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$ e $\text{YMn}_{0,45}\text{Ni}_{0,1}\text{In}_{0,45}\text{O}_3$	27
Figura 6. Diagramas de DRX de los materiales $\text{YMn}_{1-x}(\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})_x\text{O}_3$ ($x=0,25 ; 0,5$)	28
Figura 7. Evolución de los parámetros de red en los materiales $\text{YMn}_{1-x}(\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})_x\text{O}_3$ ($x=0,25 ; 0,5$)	30
Figura 8. Diagramas de DRX de la mezcla $\text{YMn}_{0,75}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,125}\text{O}_3/\text{YSZ}$ antes y después de la prueba de reactividad	32
Figura 9. Diagramas de DRX de la mezcla $\text{YMn}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3/\text{YSZ}$ antes y después de la prueba de reactividad	34
Figura 10. Diagramas de DRX de la exsolución de los materiales $\text{YMn}_{1-x}(\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})_x\text{O}_3$ con $x = 0,25$ ó $0,5$ ($\blacktriangledown\text{Y}_2\text{O}_3$; $\blacklozenge\text{MnO}$; $\blacktriangle\text{YCuO}_2$)	37

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Generalidades del programa FULLPROF	51
Anexo B. Refinamientos Rietveld/Le Bail usando los datos de DRX de las estructuras de los compuestos $Y(Mn_{1-x}In_x)_{1-y}(M_{1-z}Ti_z)_yO_3$ donde $M = Ni^{2+}$ o Cu^{2+} y con $x/z = 0$ ó $0,5$ e $y = 0,1 ; 0,25$ ó $0,5$	58
Anexo C. Refinamientos Rietveld/Le Bail usando los datos de DRX de las estructuras de los compuestos $YMn_{1-x}(Cu_{0,5}Ti_{0,5})_xO_3$ ($x = 0,25$ ó $0,5$) antes y después de las pruebas de reactividad con el electrolito YSZ	64
Anexo D. Refinamientos Rietveld/Le Bail usando los datos de DRX de las estructuras de los compuestos $YMn_{1-x}(Cu_{0,5}Ti_{0,5})_xO_3$ ($x = 0,25$ ó $0,5$) después de las pruebas de exsolución	68

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LOS MATERIALES $Y(Mn,M'-M'')O_3$ CON $M'-M''=Ni-Ti, Ni-In, Cu-Ti$ COMO ELECTRODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO SOFC*

AUTOR: ELKIN ALBEIRO BAREÑO LANCHEROS, CAMILO ANDRÉS RODRÍGUEZ JARAMILLO**

PALABRAS CLAVE: SOFC, ánodo, $YMnO_3$, hexagonal, síntesis, reactividad, exsolución.

DESCRIPCIÓN

En el marco de las energías alternativas, ha surgido interés por las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). En la búsqueda de alternativas a los materiales del estado de arte, recientemente, se han estudiado compuestos derivados de la manganita $YMnO_3$ como posibles materiales de electrodo de celdas SOFC. Estos materiales han mostrado compatibilidad con el electrolito 8YSZ, sin embargo, presentan un desempeño pobre bajo atmósferas reductoras y podrían no poseer suficientes propiedades electrocatalíticas. En este trabajo se estudiaron los materiales $Y(Mn_{1-x}In_x)_{1-y}(M_{1-z}Ti_z)_yO_3$ ($M=Ni^{2+}, Cu^{2+}$ y $x/z=0; 0,5$ e $y=0,1; 0,25; 0,5$), los cuales fueron preparados por el método sol-gel a temperaturas entre 1100 y 1300°C, con la idea de formar nanopartículas metálicas de níquel o cobre por exsolución en medio reductor. Los análisis de difracción de rayos X revelaron que las fases cuyo co-dopamiento incluye Ni^{2+} son bifásicos (perovskita y hexagonal), mientras que los materiales $YMn_{1-x}(Cu_{0,5}Ti_{0,5})_xO_3$ ($x=0,25; 0,5$) forman una fase hexagonal de grupo espacial $P6_3cm$. Las pruebas de reactividad realizadas a los materiales monofásicos, evidenciaron compatibilidad con el electrolito 8YSZ a 1200°C durante 8 horas en aire, aunque se aprecia la formación de una impureza de fórmula $ZrTiO_4$. No obstante, las pruebas de exsolución en atmósfera reductora húmeda ($3\%H_2/N_2$; $pH_2O \sim 0,03$ atm) a 800°C durante 6 y 18 horas, revelaron una alta sensibilidad de estos materiales al medio, induciendo la precipitación de los precursores Y_2O_3 y MnO , y la formación de una posible fase $YCuO_2$, más no del Cu metálico esperado. De esta forma, estas manganitas no permitirían su uso como ánodo de la celda SOFC, pero sí podrían tener un buen desempeño como cátodo.

* Proyecto de grado

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

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND STUDY OF THE MATERIALS $Y(Mn,M'-M'')O_3$ WITH $M'-M''=Ni-Ti, Ni-In, Cu-Ti$ AS ELECTRODES OF SOLID OXIDE FUEL CELLS SOFC*

AUTHOR: ELKIN ALBEIRO BAREÑO LANCHEROS, CAMILO ANDRÉS RODRÍGUEZ JARAMILLO**

KEYWORDS: SOFC, anode, $YMnO_3$, hexagonal, synthesis, reactivity, exsolution.

DESCRIPTION

In the context of alternative energies, an interest for solid oxide fuel cells (SOFC) has arisen. In the search for new alternative to state-of-the-art materials, derivative compounds of the $YMnO_3$ manganite have been studied recently, as possible electrode materials for SOFCs. These materials have shown compatibility with 8YSZ electrolyte, however, they present a poor performance under reducing atmospheres and could offer insufficient electrocatalytic activity. In this work, $Y(Mn_{1-x}In_x)_{1-y}(M_{1-z}Ti_z)_yO_3$ ($M=Ni^{2+}, Cu^{2+}$ y $x/z=0; 0,5$ e $y=0,1; 0,25; 0,5$) compounds have been studied, that were synthesized using the sol-gel method at temperatures between 1100-1300°C, hoping to form nickel or copper metallic nanoparticles by exsolution in reducing conditions. X-ray diffraction analysis revealed that compounds with Ni are biphasic (perovskite and hexagonal), while the $YMn_{1-x}(Cu_{0,5}Ti_{0,5})_xO_3$ ($x=0,25; 0,5$) materials form a hexagonal phase of $P6_3cm$ space group. Reactivity tests performed on monophasic materials showed compatibility with 8YSZ electrolyte at 1200°C during 8 hours in air, although a $ZrTiO_4$ impurity was observed. Furthermore, exsolution tests in wet reducing atmosphere (3% H_2/N_2 ; $pH_2O\sim 0,03$ atm) at 800°C during 6 and 18 hours, revealed high sensitivity of the materials to the medium, inducing the precipitation of Y_2O_3 and MnO precursors, besides the formation of a $YCuO_2$ phase, but not of the expected metallic Cu. In this way, these manganites are not useful as anode for SOFC cells, but they probably would have a suitable performance as cathode.

* Thesis

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

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha intensificado la búsqueda de nuevos métodos que permitan la obtención de energías más limpias y que a su vez sean altamente eficientes. Debido a esto, diversos estudios han logrado establecer tecnologías que complementan la matriz energética mundial y que funcionan como alternativas a los combustibles fósiles utilizados comúnmente [1]. Uno de los vectores energéticos más atractivos en la actualidad es el de las celdas de combustible, en particular las celdas de combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), las cuales se caracterizan por ser sustentables y amigables con el ambiente [2].

Las celdas SOFC generan energía eléctrica a partir de gases combustibles, en principio hidrógeno o hidrocarburos livianos como metano y gas natural. No obstante, el continuo desarrollo de éstas ha demostrado que son capaces de operar con diferentes combustibles como etanol, amonio, urea, gas de síntesis, biogás, entre otros, con emisiones de CO₂ menores a las de un proceso tradicional [3]. Esto es posible debido a que las SOFC realizan un reformado interno del combustible, alcanzando una eficiencia de transformación a energía eléctrica entre el 35-45%, y para el caso donde se puede implementar un sistema de cogeneración energética se llega a un 70-80% [4].

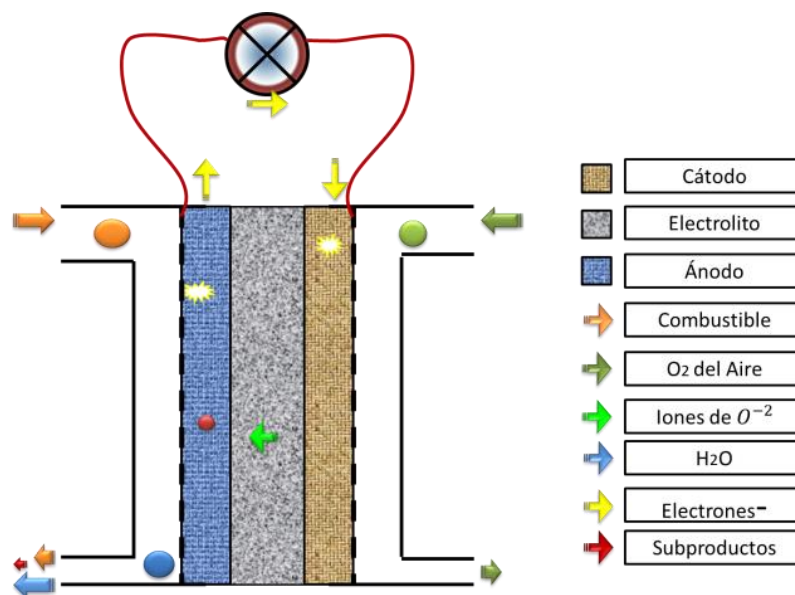
En general, estas celdas de combustible están conformadas por dos electrodos y un electrolito que se encuentra en medio de ellos. Regularmente se utiliza como electrolito YSZ (zirconia estabilizada con ytrio), para el cátodo se usan metales nobles u óxidos (en su mayoría de estructura perovskita ABO₃, como LSM (La_{1-x}Sr_xMnO₃)) y en el ánodo se emplean mezclas de cerámica con metal, llamadas cermet, de las cuales sobresale el composite Ni/YSZ [5, 6]. Sin embargo, en estos dispositivos, y específicamente en el ánodo, se presentan problemas cuando se trabaja a altas temperaturas, puesto que se produce acumulación de coque (por craqueo catalítico) y envenenamiento por compuestos azufrados si se

usan combustibles hidrocarbonados [7]. Por tal razón, se busca el desarrollo de materiales para ánodo que tengan mejores características como resistencia al envenenamiento, estabilidad en los medios oxidantes o reductores y conductividad electrónica e iónica. Para lograrlo, se considera un material monofásico que por sus características estructurales podría proveer al electrodo propiedades superiores a las de los compuestos del estado del arte.

FUNCIONAMIENTO DE LA CELDA SOFC.

Las celdas SOFC se caracterizan por tener un electrolito cerámico denso, que les permite trabajar en un rango de temperatura entre 600°C-1000°C. Para su funcionamiento admiten el uso de una amplia gama de combustibles como lo son hidrógeno (H_2), gas natural o hidrocarburos livianos y su operación es similar a la de una pila galvánica. Es así como en estos dispositivos el oxígeno molecular (O_2) contenido en el aire se difunde en el cátodo y es dissociado en la interfase cátodo-electrolito por la inducción de electrones a su forma iónica (O^{2-}).

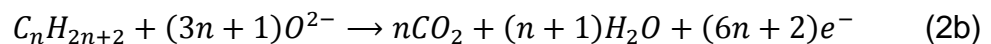
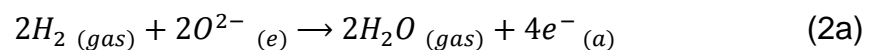
Figura 1. Estructura de la celda de combustible SOFC.



Fuente: Autores

Estos iones son llevados al ánodo por difusión selectiva a través del electrolito. Una vez allí, los aniones O^{2-} reaccionan por ejemplo con las moléculas de H_2 (si es el combustible) que difunden en el ánodo hasta la zona de reacción, formando agua y liberando los electrones que son necesarios en la reducción del oxígeno, los cuales pasan por el circuito eléctrico externo, como muestra la Figura 1 [8].

La semireacción electroquímica que ocurre en el cátodo de la celda de combustible se encuentra en la ecuación (1). Del lado anódico, la reacción depende del tipo de combustible empleado; las expresiones (2a) y (2b) corresponden por ejemplo al caso del hidrógeno o de un hidrocarburo, respectivamente.



ÁNODO DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO SOFC

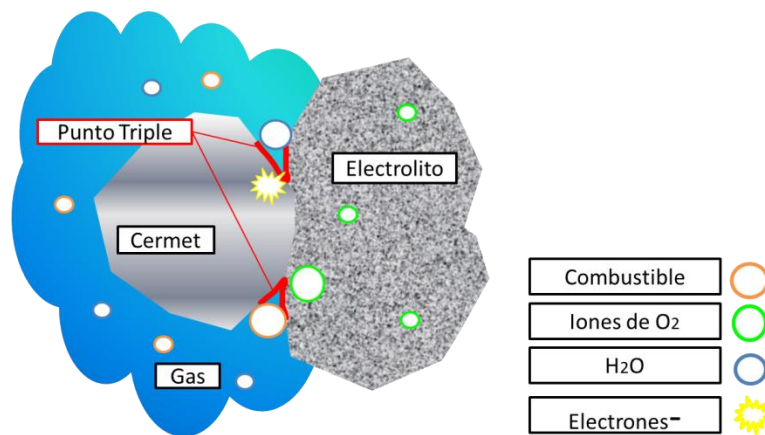
El ánodo apto para la celda de combustible debe cumplir requisitos como tener una óptima conductividad electrónica y ser eficiente electrocatalíticamente. Además, debe ser resistente a medios reductores y mostrar estabilidad en los ciclos redox. También debe mostrar compatibilidad química y termomecánica con los demás componentes de la celda, en las condiciones de elaboración y de operación de la misma [6, 7].

Para tal fin, las SOFC emplean materiales conocidos como cermet, los cuales son una mezcla de cerámica y metal, que han mostrado alta compatibilidad con el electrolito. Comúnmente, para la preparación de cermet se utiliza el mismo cerámico del que está compuesto el electrolito (YSZ) y como metal se prefieren aquellos que posean alta conducción electrónica y alta actividad electroquímica para la oxidación; de este modo el ánodo más común es el cermet Ni/YSZ [9, 10].

No obstante, el cermet presenta debilidades significativas en su funcionamiento, tales como pérdida de actividad catalítica debido al envenenamiento por sulfuros, inestabilidad a los ciclos redox (cambio de atmósfera de aire al medio reductor del combustible) y cambios estructurales a causa de acumulación de coque cuando se usan hidrocarburos livianos como combustible [6, 7].

Lo anterior resulta de gran importancia si se tiene en cuenta que las reacciones en los electrodos sólo se llevan a cabo en los puntos donde el metal conductor está en contacto con la zirconia YSZ y un poro para realizar la conversión del combustible. En consecuencia, el área disponible para dichas reacciones es limitada. A estos puntos, mostrados en la Figura 2, se les denomina puntos de contacto triple (típicamente la unión entre un conductor aniónico o electrolito, un electrodo y el medio gaseoso en el poro) [11, 12]

Figura 2. Punto triple de un cermet.



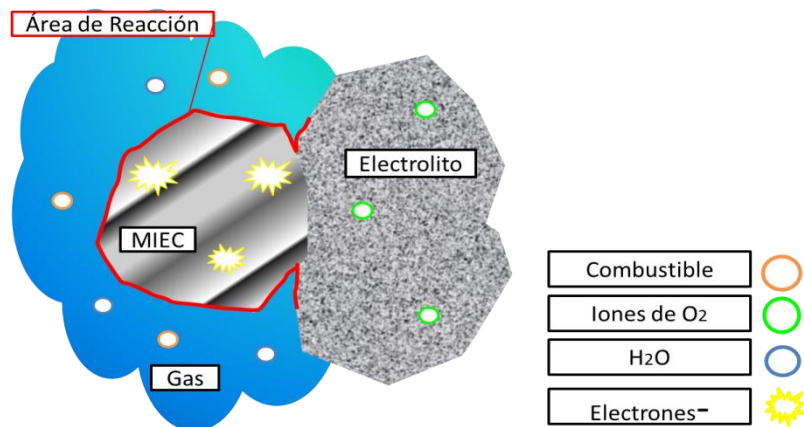
Fuente: Autores

Buscando disminuir los problemas que presentan el ánodo a base de Ni, se ha intentado reemplazar el metal Ni por Cu, lo cual agregó al cermet mejor resistencia a la acumulación de sulfuros y mayor estabilidad en presencia de combustibles hidrocarbonados, además de que le dio más atractivo económico. No obstante, el

cermet a base de cobre presenta menor rendimiento en la oxidación del combustible, y fue necesario incorporar ceria (CeO_2) u otros óxidos para recuperar las propiedades de transporte iónico y electrónico [6, 7].

A pesar de los diversos intentos por mejorar la actuación del cermet como ánodo, los resultados no han sido completamente satisfactorios. Por tal razón, también se ha planteado el diseño de materiales que posean propiedades de conductores mixtos y sean aplicables como ánodos de las celdas SOFC.

Figura 3. Zona de reacción electroquímica en el caso de un conductor MIEC.



Fuente: Autores

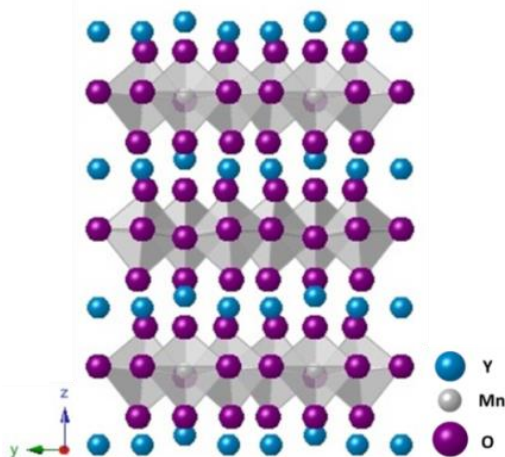
Actualmente, se han encontrado materiales denominados MIEC (Mixed Ionic Electronic Conductors), los cuales ofrecen mayor facilidad en el transporte interno de los electrones y que a su vez permiten la difusión de los aniones de oxígeno en el electrodo [13]. Los materiales MIEC ofrecen mayor área disponible para las reacciones electroquímicas, permitiendo que éstas ocurran en toda la superficie del material y no solamente en los puntos triple como se muestra en la Figura 3 [11]. Este estudio pretende estudiar nuevos materiales con posible comportamiento MIEC, basados en el tipo estructural particular del compuesto YMnO_3 .

DESCRIPCIÓN DE LA FAMILIA DE MATERIALES TIPO YMO_3 .

Los compuestos con estequiometría ABO_3 pueden formar diferentes estructuras dependiendo del tamaño relativo del elemento en la posición A respecto a B. De este modo, cuando en esta posición se ubican tierras raras pequeñas se obtendrá una fase laminar hexagonal y en caso contrario una fase perovskita pseudo-cúbica (con posible deformación ortorrómbica) [14]. Este fenómeno se evalúa calculando el factor de tolerancia que se define como $t = (r_A + r_O) / ((r_B + r_O) * \sqrt{2})$ donde r_A , r_B y r_O son los radios iónicos de los elementos en las posiciones A, B y del oxígeno, respectivamente; cuanto más pequeño es el catión A más estable es la estructura hexagonal laminar que nos interesa en este trabajo [15].

La fase $YMnO_3$ es un caso donde el ion Y^{3+} es una tierra rara de tamaño mediano, por lo cual la obtención de una estructura determinada dependerá de las condiciones a las que se realice la síntesis: en atmósfera oxidante resulta una estructura laminar hexagonal y a altas presiones una perovskita ortorrómbica. En la fase hexagonal, el catión Mn^{3+} tiende a preferir un ordenamiento en bipirámides trigonales en lugar de octaedros en la perovskita [14, 16].

Figura 4. Estructura laminar hexagonal de $YMnO_3$.



Fuente: Autores

En su forma hexagonal, YMnO_3 pertenece al grupo espacial $P6_3cm$, su ordenamiento estructural está compuesto por láminas de bipirámides trigonales MnO_5 y éstas se separan por capas de cationes Y^{3+} con número de coordinación 7 (Figura 4) [16].

El YMnO_3 admite en su estructura iones de diferentes elementos que modifican sus propiedades sin alterar su estructura. Dichas sustituciones pueden hacerse tanto en la posición A como en la posición B; no obstante, estos últimos han sido estudiados con mayor preferencia debido a la multivalencia que puede adoptar el manganeso. De este modo, algunos dopajes en la posición A han arrojado resultados significativos. Es el caso de la sustitución del ion Y^{3+} por Zr^{4+} con la que se forma una solución sólida $\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{MnO}_3$ con $x < 0,1$ la cual es compatible con el electrolito YSZ [17].

Por otra parte, las sustituciones en B son mucho más variadas, puesto que iones de diferentes metales de transición pueden alojarse en esta posición, entre ellos: Cr, Fe, Al, Ga, In, Ti, Ni, Cu y Co [18]. Cada uno de estos elementos aporta distintas características al material e incluso puede formar diferentes estructuras cristalinas dependiendo de su tamaño y concentración. Por ejemplo, estudios recientes han demostrado que la estabilidad de la matriz YMnO_3 en medio reductor (anódico) se ve notablemente favorecida con la inclusión de los iones Ti^{4+} e In^{3+} debido a la capacidad de los cationes dopantes para mantener su valencia en medios reductores [19, 20].

El presente estudio busca mejorar la eficiencia catalítica del mismo compuesto YMnO_3 por medio del proceso de exsolución de nanopartículas de metal con alta eficiencia electrocatalítica. Para esto, es necesaria la incorporación de los elementos metálicos Ni o Cu, los cuales tienen buena aptitud a la reducción hacia el estado metálico en medio anódico, en la matriz inicial del compuesto cerámico. Lo anterior es importante dado que la exsolución consiste en inducir la precipitación de nanopartículas metálicas en la superficie de grano del óxido en un

medio reductor. Esta reducción *in situ* de los metales aumenta la actividad catalítica de forma similar a como lo haría la parte metálica en los cermet, pero sin causar en teoría el fenómeno de coquización puesto que el tamaño de las partículas metálicas obtenidas es mucho menor [21].

La posibilidad de sustituir Ni y Cu en el compuesto $YMnO_3$ ha sido reportada anteriormente. El dopaje con estos cationes en una estequiometría de la forma $YMn_{1-x}M_xO_3$ (donde M es el ion dopante), genera habitualmente una estructura monofásica ortorrómbica para valores de $0,20 \leq x \leq 0,50$ y $0,30 \leq x \leq 0,50$ con Ni^{2+} y Cu^{2+} , respectivamente; para concentraciones menores a las mencionadas aparecen dos fases, una ortorrómbica y otra hexagonal [22, 23]. No obstante, otros estudios indican que al llevar a cabo co-dopamientos como $Cu^{2+}-Ti^{4+}$, se pueden obtener soluciones sólidas hexagonales monofásicas con mayores cantidades de Cu [18], disponible para el proceso de exsolución y que además, podrían ser estables en atmósfera reductora. La analogía química entre Ni y Cu deja esperar que se pueda también formar una fase hexagonal con una co-sustitución Ni-Ti.

Utilizando este principio se propone estudiar los materiales de la familia $Y(Mn_{1-x}In_x)_{1-y}(M_{1-z}Ti_z)_yO_3$ donde $M = Ni^{2+}$ o Cu^{2+} y con $x / z = 0$ ó $0,5$ e $y = 0,1$; $0,25$ ó $0,5$, a los cuales se aplicará un proceso de exsolución en medio hidrógeno diluido y serán evaluados para determinar su aplicabilidad como ánodo en una celda de combustible SOFC. En esos materiales, el aporte de los elementos In y Ti corresponde a un efecto de estabilización de la manganita $YMnO_3$ en medio reductor y la presencia de Ni o Cu es necesaria al proceso de exsolución que se espera obtener.

2. METODOLOGÍA

2.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

Los compuestos $\text{YMn}_{0,75}\text{Ni}_{0,125}\text{Ti}_{0,125}\text{O}_3$, $\text{YMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$, $\text{YMn}_{0,45}\text{Ni}_{0,1}\text{In}_{0,55}\text{O}_3$, $\text{YMn}_{0,75}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,125}\text{O}_3$ e $\text{YMn}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$ fueron sintetizados por medio de la técnica sol-gel. Para implementarla, se usaron cantidades estequiométricas de los siguientes reactivos: Y_2O_3 (99,9% Alfa Aesar, secado a 1000°C durante 2 horas), In_2O_3 (99,9% Alfa Aesar, secado a 1000°C durante 2 horas), CuO (99,7% Alfa Aesar, secado a 500°C durante 2 horas), MnCO_3 (99,9% Sigma Aldrich), NiCO_3 (99% Alfa Aesar) y $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ (97+% Alfa Aesar, estabilizado en la proporción Ti: Etilenglicol: Ácido cítrico = 1: 20: 4,3). Los precursores se disolvieron en una solución de ácido nítrico y se formó una matriz polimérica con ácido cítrico y Etilenglicol. El gel obtenido se calcinó en una mufla a temperaturas de 300°C y 500°C durante 2 horas con rampa de calentamiento de $150^\circ\text{C}/\text{h}$, con el fin de eliminar la parte orgánica producto de la síntesis. Los polvos resultantes se maceraron en un mortero de ágata y se prensaron en forma de pastillas de $18 \times 2 \text{mm}$ en un molde y prensa marca CARVER (7000 psi). A continuación las pastillas se trataron térmicamente en aire sobre un soporte de alúmina, en ciclos de 12 horas, con moliendas intermedias y en un rango de 800 a 1300°C (rampa de calentamiento de $300^\circ\text{C}/\text{h}$).

Los materiales obtenidos se analizaron por difracción de rayos X (DRX) con difractómetro de polvo BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci Bragg Brentano, radiación $\text{CuK}\alpha$ (voltaje de aceleración 40kV e intensidad de corriente de 30mA). La visualización de los difractogramas se realizó con el software FullProf suite (versión 2.05 de julio de 2011) y se determinó el tipo de estructura obtenida comparando con la base de datos del software Search Match Oxford Cryosystems (versión 2.0; 3.1, Oxford Cryosystems, www.oxcryo.com). Finalmente, se realizó un refinamiento cristalográfico por el método Rietveld/Le

Bail en el software FullProf [24], buscando obtener los parámetros de red y demás características de la estructura (ver Anexo A).

2.2 ANÁLISIS DE REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ

Cada uno de los compuestos monofásicos preparados se mezclaron en un mortero de ágata con la misma cantidad másica de electrolito 8YSZ (de composición 8 mol% Y_2O_3 en ZrO_2 (YSZ8-TC Powder – Fuel Cell Materials, secado a 1000°C durante 2 horas)). Con la mezcla de polvo resultante se hicieron pastillas de 2 mm de espesor a una presión de 7000 psi. Estas pastillas se trataron térmicamente a 1200°C en horno tubular sobre placas de alúmina durante 8 horas. Cada mezcla fue analizada antes y después del tratamiento por DRX, para determinar la eventual formación de nuevas fases o algún cambio en las estructuras de los materiales en contacto. Para finalizar se realizó refinamiento por el método Rietveld/Le Bail.

2.3 PROCESO DE EXSOLUCIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

El estudio de la exsolución de nanopartículas metálicas en atmósfera reductora se llevó a cabo de la forma como se describe a continuación. Se pesaron aproximadamente 0,3 g de cada material sintetizado, el cual se extendió sobre un soporte de alúmina en forma de una capa delgada homogénea. Enseguida, el crisol se introdujo en un horno tubular cerrado herméticamente, al cual se le realizó inicialmente una purga con un flujo de 4 L/h de N_2 durante 20 min. Posteriormente, el material fue sometido a un flujo de 4 L/h de una mezcla húmeda de gases de composición $H_2/N_2=3/97$ ($p_{H_2O} \sim 0,03 \text{ atm}$) y a una presión de aproximadamente 1 bar. La prueba se realizó a temperatura de 800°C durante periodos de tiempo de 6 y 18 horas. Por último, se analizó cada muestra por DRX y se realizó un refinamiento por el método Rietveld/Le Bail.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 SÍNTESIS DE LA FAMILIA DE MATERIALES $Y(Mn_{1-x}In_x)_{1-y}(M_{1-z}Ti_z)_yO_3$ DONDE $M = Ni^{2+}$ Ó Cu^{2+} Y CON $x / z = 0$ Ó $0,5$ E $y = 0,1 ; 0,25$ Ó $0,5$

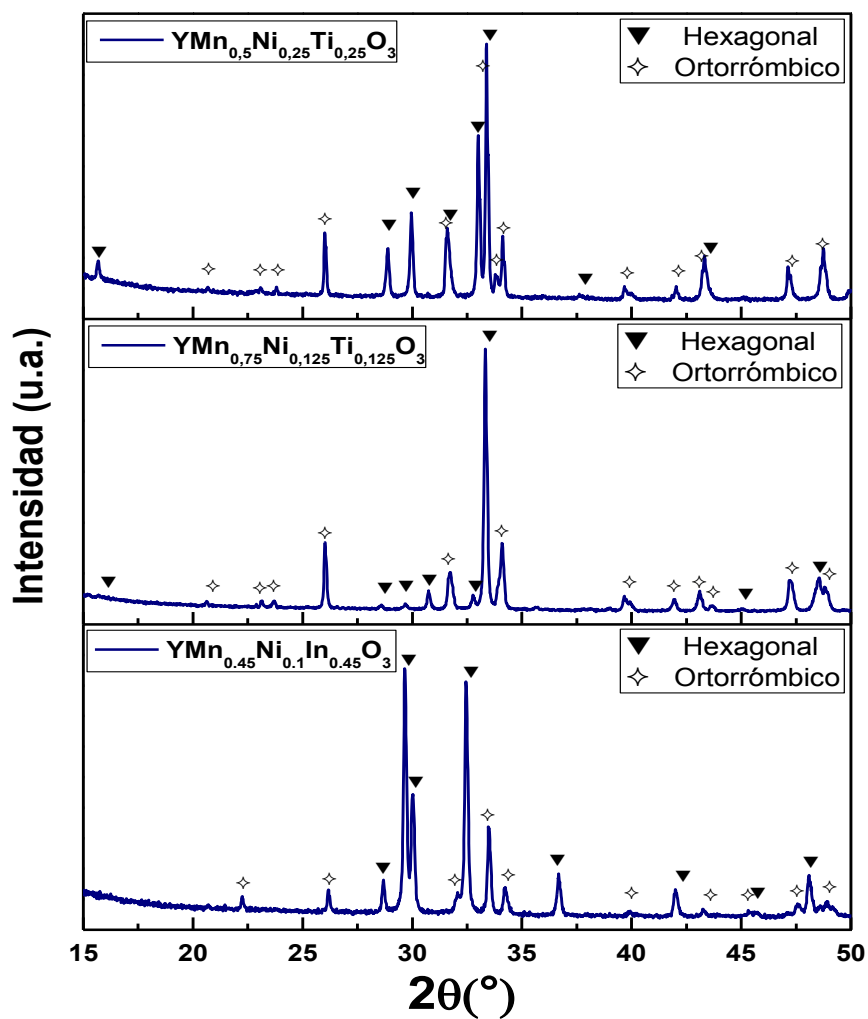
Los materiales cuyo co-dopamiento incluye el catión Ni^{2+} , es decir, $YMn_{0,75}Ni_{0,125}Ti_{0,125}O_3$, $YMn_{0,5}Ni_{0,25}Ti_{0,25}O_3$ e $YMn_{0,45}Ni_{0,1}In_{0,45}O_3$, mostraron la formación de dos fases. En la Figura 5, se muestran los difractogramas con los picos característicos de cada una de las fases obtenidas. En primer lugar, los compuestos donde se sustituye Mn^{3+} por $Ni^{2+} - Ti^{4+}$, la fase hexagonal presente es de grupo espacial $P6_3cm$ mientras que si la sustitución es $Ni^{2+} - In^{3+}$ el grupo espacial identificado es $P6_3/mmc$. Para ambos casos se encuentra una fase adicional de tipo perovskita de grupo espacial ortorrómbico $Pbmn$.

La formación de una mezcla de fases hexagonal $P6_3cm$ y ortorrómbica $Pbmn$ para estas estequiometrías, es similar a lo que reportan GUTIÉRREZ, D. *et al.* (2002), quienes encontraron la aparición de estos mismos grupos espaciales en materiales de estequiometría $YMn_{1-x}Ni_xO_3$, para concentraciones de hasta 20 mol% de Ni [22]. Adicionalmente, la obtención de una monofase hexagonal $P6_3cm$, ha sido reportada por TOMCZYK, M. *et al.* (2012) en materiales dopados con Ti, de estequiometría $YMn_{1-x}Ti_xO_3$ para valores de x hasta 0,175 [25]. Es entonces posible que las estequiometrías $YMn_{0,75}Ni_{0,125}Ti_{0,125}O_3$ e $YMn_{0,5}Ni_{0,25}Ti_{0,25}O_3$ que se intentó preparar hayan conducido a la obtención de 2 fases de tipo $YMn_{1-x}Ni_xO_3$ e $YMn_{1-x}Ti_xO_3$.

En el caso del dopaje con $Ni^{2+} - In^{3+}$, se produjo un fenómeno similar con la formación seguramente de una fase conteniendo Ni de tipo $YMn_{1-x}Ni_xO_3$, pero adicional a eso se indujo la cristalización de una fase hexagonal de tipo $P6_3/mmc$, lo que no es común, ya que los compuestos de estequiometría $YMn_{1-x}In_xO_3$ en cualquier nivel de sustitución tienen un grupo espacial $P6_3cm$ [20, 26]. No obstante, esto puede atribuirse a la formación de una fase hexagonal

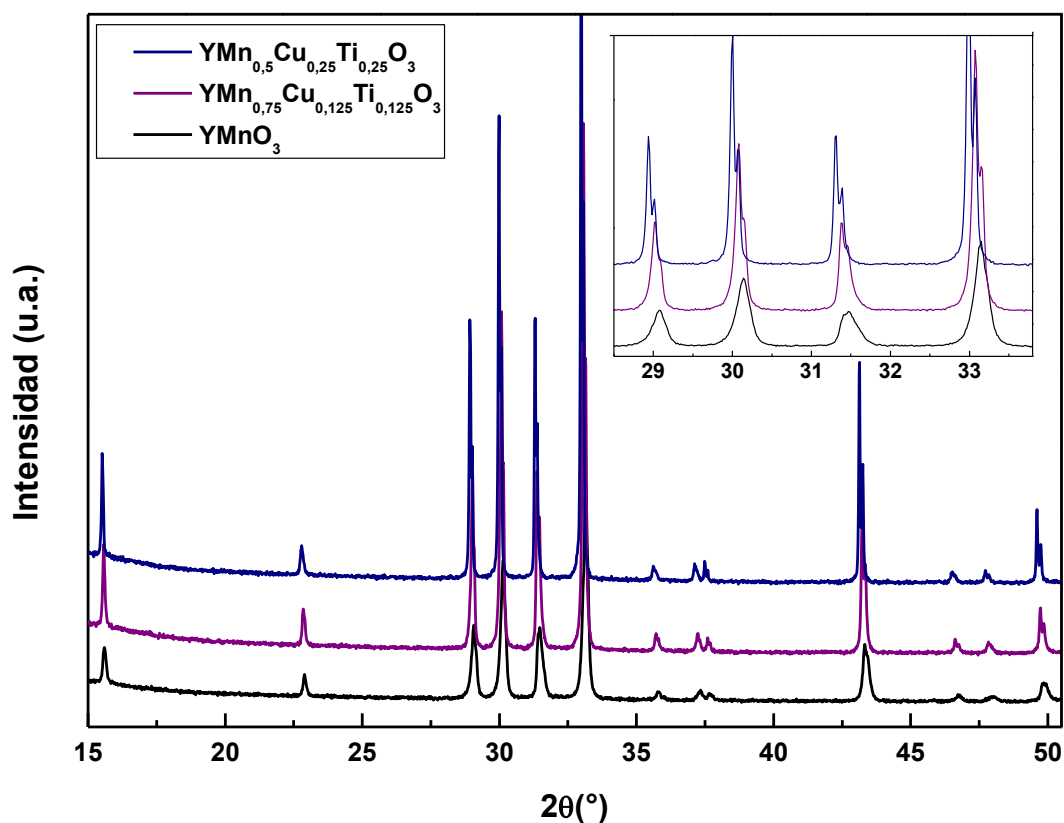
probablemente subestequiométrica, quizás asociada a la presencia de una cierta cantidad de níquel en el sitio del manganeso, lo cual podría explicar la transición de grupo espacial. Algunos estudios con materiales subestequiométricos muestran que éstos son propensos a disminuir la intensidad del pico característico del grupo $P6_3cm$ ($2\theta \approx 23^\circ$), indicando una transición al grupo espacial $P6_3/mmc$ [19]. Así mismo, materiales que exhiben valencias mayores o menores en las posiciones A o B, también han mostrado un comportamiento similar [17, 19].

Figura 5. Diagramas de DRX de los materiales $YMn_{0,75}Ni_{0,125}Ti_{0,125}O_3$, $YMn_{0,5}Ni_{0,25}Ti_{0,25}O_3$ e $YMn_{0,45}Ni_{0,1}In_{0,45}O_3$.



Contrario a lo visto anteriormente, los materiales $\text{YMn}_{1-x}(\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})_x\text{O}_3$ ($x=0,25 ; 0,5$), de similar estequiometría, son monofásicos, de estructura laminar hexagonal y de grupo espacial $P6_3cm$. Fueron obtenidos a una temperatura de síntesis de 1100°C , igual a la reportada en la literatura [27]. En la figura 6 se aprecia que los compuestos no presentan fases adicionales y tienen un comportamiento coherente con lo encontrado en estudios previos [18, 27]

Figura 6. Diagramas de DRX de los materiales $\text{YMn}_{1-x}(\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})_x\text{O}_3$ ($x=0,25 ; 0,5$).



Al comparar estructuralmente ambos compuestos sustituidos con la matriz inicial YMnO_3 , se nota un ligero desplazamiento de los picos hacia valores menores de 2θ , conforme aumenta el contenido de los cationes sustituyentes. Este desplazamiento conlleva al aumento en los parámetros de red de la celda.

La estructura de los materiales preparados, mono- y bifásicos, fue refinada por el método Rietveld/Le Bail usando los datos de DRX y se determinaron en particular los parámetros de celda (ver Anexo B). En la Tabla 1 se relacionan los parámetros de los materiales puros que contienen cobre, comparándolos con un trabajo de MALO, S. *et al.* (2012) [27]. Se nota que los parámetros de red presentan una pequeña variación respecto a los de la literatura, con una tendencia a ser mayores en *a* y menores en *c*; sin embargo, esta desviación no parece ser significativa y puede ser atribuida al método de síntesis empleado, dado que el método sol-gel permite una distribución más homogénea de los precursores, favoreciendo la mezcla íntima de los cationes, contrario a la técnica por estado sólido utilizada por los autores mencionados anteriormente.

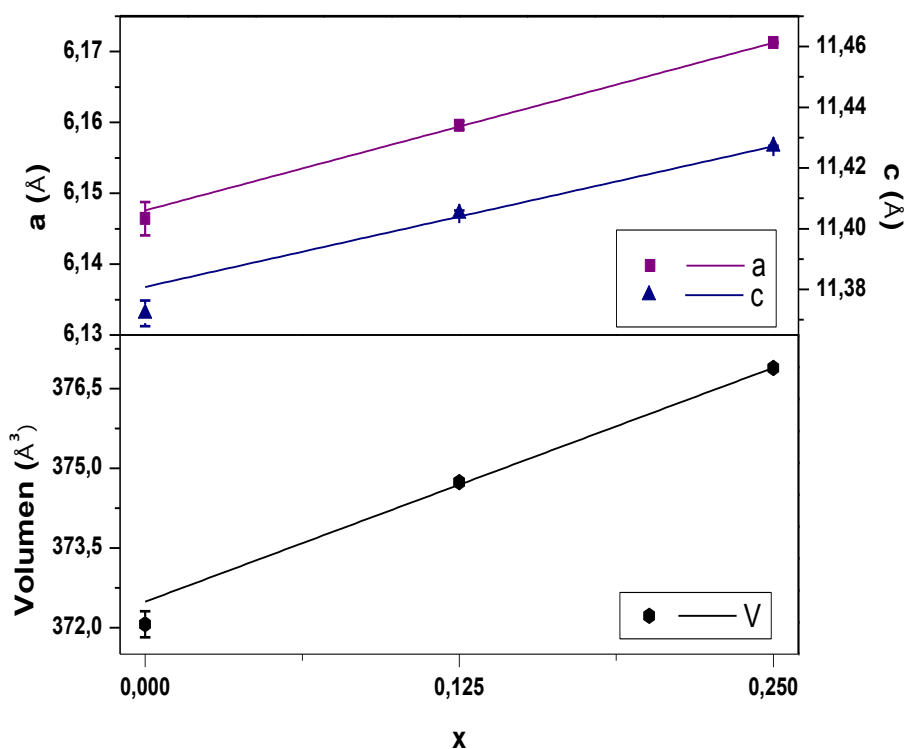
Tabla 1. Parámetros de red y volumen de celda para los materiales $YMn_{1-x}(Cu_{0,5}Ti_{0,5})_xO_3$ con $x=0$; 0,25 ; 0,5 (* Reportados en la literatura [27]).

$YMn_{1-x}(Cu_{0,5}Ti_{0,5})_xO_3$	x=0		x=0,25		x=0,50	
a (Å)	6,1464(7)		6,1595(2)		6,1712(4)	
c (Å)	11,3721(1)		11,4050(3)		11,4271(1)	
V (Å³)	372,06(8)		374,74(2)		376,889(3)	
Factores de ajuste	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_{wp} (%)
	3,46	4,52	3,12	4,25	3,1	4,1
	R_{exp} (%)	χ²	R_{exp} (%)	χ²	R_{exp} (%)	χ²
	3,26	1,91	10,76	2,05	3,07	1,78
a* (Å)	6,1453(2)		6,1552(1)		6,1649(1)	
c* (Å)	11,3714(5)		11,4107(3)		11,4380(3)	
V* (Å³)	371,904		374,393		376,472	

Al graficar la tendencia de los parámetros de red y del volumen de la celda con la inclusión simultánea de los cationes, se evidencia el aumento de cada parámetro a medida que incrementa la co-sustitución en la posición del ion Mn^{3+} (Figura 7). Esto coincide con las investigaciones de MALO, S. *et al.* (2012) y de SMITH, A. *et al.* (2010; 2011) [18, 27, 28]. En cambio, cuando se hacen sustituciones individuales de los cationes Cu^{2+} y Ti^{4+} en la matriz inicial, se reporta un

crecimiento de a y una disminución paulatina de c en ambos casos; adicionalmente, los dopajes incrementan el volumen de la celda [25, 29], a pesar de que el radio iónico del Ti^{4+} es menor al de Mn^{3+} ($r_{Cu^{2+}}=0,65\text{\AA}$; $r_{Mn^{3+}}=0,58\text{\AA}$; $r_{Ti^{4+}}=0,51\text{\AA}$; en coordinación V [30]).

Figura 7. Evolución de los parámetros de red en lo materiales $YMn_{1-x}(Cu_{0,5}Ti_{0,5})_xO_3$ ($x=0,25$; $0,5$).



En el caso de la doble sustitución, la tendencia creciente en c se puede explicar tomando en consideración la configuración electrónica de los cationes del material; el ion Mn^{3+} cuenta con una configuración $[Ar] 3d^4$, la del ion Ti^{4+} es $[Ne] 3s^23p^6$ y la del ion Cu^{2+} es $[Ar] 3d^9$ donde existe un electrón en el último orbital del subnivel d . La ocupación del orbital d_{z^2} provoca la elongación en las distancias apicales y un pequeño decremento en la inclinación de las bipirámides trigonales; de este modo, el incremento del parámetro c es atribuido únicamente al efecto del cobre, siendo que el ion Ti^{4+} no posee electrones en el subnivel $3d$ [28].

El parámetro a tiene una tendencia creciente acorde a la literatura, la cual se debe principalmente a la disminución en el ángulo de inclinación de las bipirámides trigonales y al radio iónico promedio de los cationes dopantes ($r_{prom}=0,58\text{\AA}$), aunque este sea similar al de Mn^{3+} [28]. Finalmente, el incremento en el volumen resulta evidente a causa del incremento simultáneo de los parámetros de red.

3.2 PRUEBA DE REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ.

Esta prueba se realizó únicamente a los materiales monofásicos y de grupo espacial $P6_3cm$, es decir los compuestos $\text{YMn}_{1-x}(\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})_x\text{O}_3$ ($x=0,25 ; 0,5$), durante 8 horas en aire a una temperatura de $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.1 Prueba de reactividad de la mezcla $\text{YMn}_{0,75}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,125}\text{O}_3/\text{YSZ}$.

Después de tratar térmicamente la mezcla $\text{YMn}_{0,75}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,125}\text{O}_3/\text{YSZ}$, se pueden identificar la fase hexagonal del material de estudio y una fase cúbica $Fm-3m$ correspondiente al electrolito YSZ (estructura fluorita). Además, es posible identificar una fase adicional, denotada por la aparición de una única reflexión ubicada en $2\theta\approx 32,5^\circ$; es probable que esta impureza sea de estequiometría ZrTiO_4 , de estructura ortorrómbica y grupo espacial $Pbcn$ (según lo encontrado en la literatura [31]), en cantidad considerablemente pequeña (Figura 8). Las características de cada fase identificada se determinaron realizando el refinamiento estructural a partir de los datos de DRX de la mezcla antes y después del tratamiento térmico por el método Rietveld/Le Bail (Anexo C); los resultados están reportados en la Tabla 2.

Figura 8. Diagramas de DRX de la mezcla $YMn_{0,75}Cu_{0,125}Ti_{0,125}O_3/YSZ$ antes y después de la prueba de reactividad.

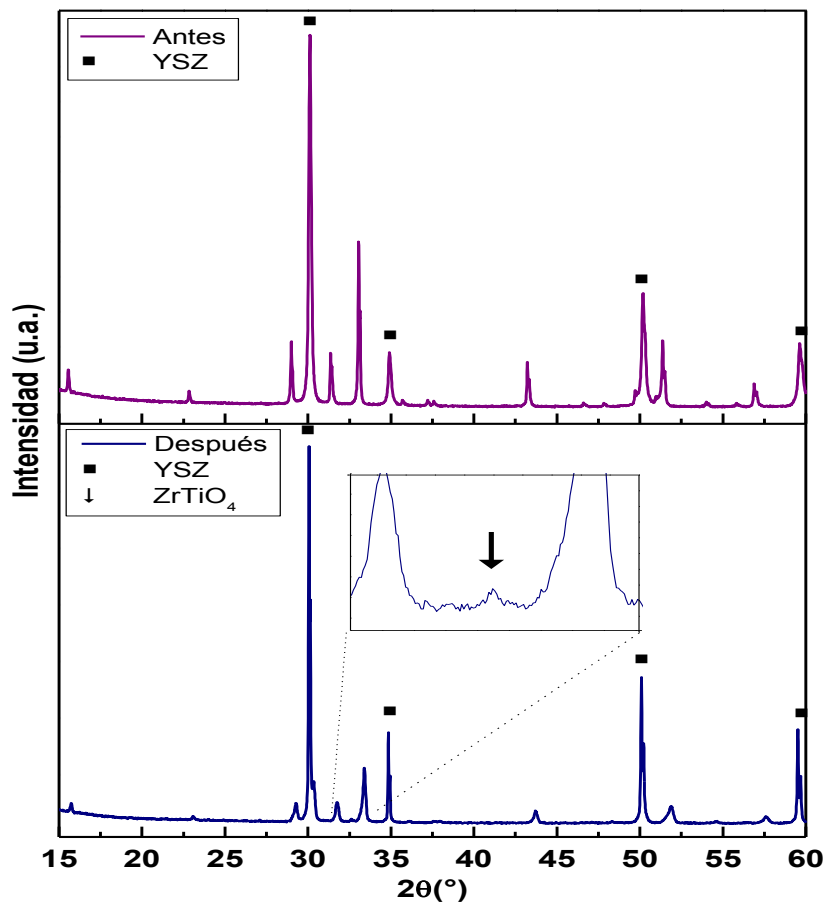


Tabla 2. Parámetros de red y volumen, antes y después de la prueba de reactividad para el sistema $YMn_{0,75}Cu_{0,125}Ti_{0,125}O_3/YSZ$.

	Antes				Después			
	Hexagonal		YSZ		Hexagonal		YSZ	
a (Å)	6,1596(1)		5,1407(1)		6,1070(3)		5,1492(7)	
c (Å)	11,4070(4)		-----		11,2789(8)		-----	
V (Å³)	374,81(2)		135,855(6)		364,29(4)		136,529(2)	
Factores de ajuste	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ²	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ²
	3,22	4,22	3,19	1,75	3,19	4,14	3,3	1,58

Se observa una disminución de los parámetros de red y por ende del volumen de celda en la fase hexagonal, mientras el electrolito aumenta de volumen de celda. El aumento de tamaño de celda de la fase YSZ sugiere la difusión de los cationes Y^{3+} de la fase manganita dopada hacia el electrolito. Esta acción no altera la estructura cúbica de la zirconia estabilizada si no se sobrepasan los 17,5 mol% de Y_2O_3 [32], como parece ser en este caso, pero si promueve un incremento en su volumen [33]. A su vez, la difusión de Y^{3+} favorece la salida de los cationes Zr^{4+} desde YSZ hacia la manganita, los cuales pueden alojarse en la matriz hexagonal, puesto que como ya se ha observado anteriormente, el compuesto $YMnO_3$ puede aceptar hasta 10 mol% de Zr^{4+} sin modificar su estructura, cuando esto sucede, los parámetros de red del material muestran un muy ligero aumento en a y una importante disminución de c , resultando en un decremento considerable del volumen [17]. Al mismo tiempo, el tamaño de la celda del electrolito YSZ aumenta su volumen cuando en ella existe menor cantidad de Zr [34, 35]. La reciprocidad de los efectos de interdifusión catiónica para las dos estructuras es debida a la diferencia del tamaño de sus cationes ($r_{Y^{3+}}=0,96\text{\AA}$; $r_{Zr^{4+}}=0,78\text{\AA}$; en coordinación VII, [30]). y a que ambos cationes se ubican en la posición A de las estructuras ABO_3 .

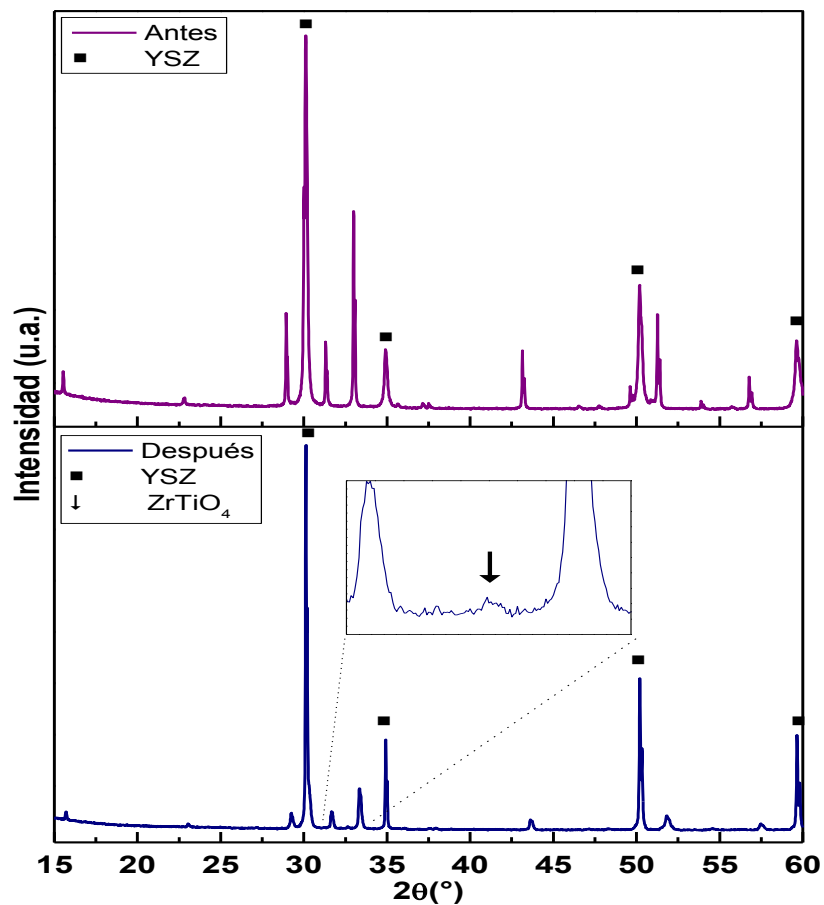
Aunque los cambios en el tamaño de las celdas de la manganita y de YSZ, quedan completamente explicados con el movimiento catiónico descrito, es necesario tomar en consideración la migración de cationes Ti^{4+} desde la estructura hexagonal hacia la fluorita, ya que la formación de la posible fase adicional de estequiometría $ZrTiO_4$ se produce comúnmente cuando se sustituye Ti en YSZ [31]. Así mismo, es probable que exista también una difusión de los cationes Mn^{3+} y Cu^{2+} desde la fase hexagonal hacia la fase YSZ, dado que la sustitución de la zirconia con Mn o Cu es permitida. No obstante, de darse esta difusión, será en mínimas concentraciones; en el caso de Mn^{3+} , la solubilidad en la fluorita YSZ es muy baja y se encuentra alrededor del 4 cat% en zirconia estabilizada con 2% de Ytrio, y además se sabe que este valor decrece para concentraciones mayores de

Y_2O_3 [36]; para el catión Cu^{2+} , no sólo se presenta baja solubilidad en el YSZ, también se registra la formación de impurezas de tipo ZrO_2 y/o $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ en contenidos que apenas superan el 1 wt% [37, 38], de lo cual no se tiene evidencia.

3.2.2 Prueba de reactividad de la mezcla $\text{YMn}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3/\text{YSZ}$.

El comportamiento del material $\text{YMn}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$ en la prueba de reactividad es muy similar al caso anterior. En la Figura 9 se pueden identificar después de 8 horas de tratamiento térmico la fase hexagonal, la fase cúbica del electrolito, y de nuevo la misma impureza, posiblemente ZrTiO_4 en muy pequeña cantidad.

Figura 9. Diagramas de DRX de la mezcla $\text{YMn}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3/\text{YSZ}$ antes y después de la prueba de reactividad.



Al determinar los parámetros de red y el volumen de la fase hexagonal, se logra identificar la misma tendencia a la disminución del tamaño de la celda que tenía la fase precedente. Sin embargo, el tamaño de celda de la fase YSZ también disminuye, al contrario del caso anterior (ver Tabla 3).

Tabla 3. Parámetros de red y volumen, antes y después de la prueba de reactividad, $\text{YMn}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3/\text{YSZ}$.

	Antes				Después			
	Hexagonal		YSZ		Hexagonal		YSZ	
a (Å)	6,1713(1)		5,1406(1)		6,1069(2)		5,1382(5)	
c (Å)	11,4273(2)		-----		11,3002(7)		-----	
V (Å³)	376,90(1)		135,845(4)		364,975(31)		135,655(1)	
Factores de ajuste	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ²	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ²
	3,2	4,18	3,19	1,71	3,21	4,13	3,32	1,55

Así pues, el cambio evidenciado en los parámetros de red y en el volumen de las celdas puede ser explicado por un movimiento iónico análogo al descrito anteriormente, el cual comprende en primera aproximación la difusión de los iones Y^{3+} que migran hacia YSZ, compensado por la salida de una parte de los cationes Zr^{4+} que se dirigen hacia el compuesto $\text{YMn}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$. El resultado es entonces, un decremento global del tamaño de la celda hexagonal, pero esto no permite entender la disminución del volumen de YSZ. El principal motivo de esto podría ser la difusión también de los cationes Ti^{4+} en competencia con los cationes Y^{3+} , hacia el electrolito. Se ha encontrado en investigaciones precedentes, que el titanio posee un límite de solubilidad en la estructura cubica YSZ relativamente alto (alrededor de 10 mol%), causando un decremento de volumen cuando ingresa en ésta [31]. La disminución de volumen en la estructura fluorita, permite tener mayor seguridad a cerca del movimiento de los cationes de titanio en ambas manganitas, logrando atribuirlo no sólo a la formación de la posible impureza ZrTiO_4 , sino también a la variación del tamaño de la celda de YSZ descrita anteriormente.

Finalmente, es importante resaltar que la formación de esta impureza ha sido reportada previamente para dopajes de TiO_2 en YSZ. Se encontró que la fase ZrTiO_4 cristaliza para concentraciones de Ti superiores a 10 mol%; no obstante, ésta no es plenamente identificable por técnicas de DRX en cantidades de Ti menores de 20 mol% o por microscopia electrónica de barrido (o SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy) a temperaturas inferiores de 1600°C [31]. Esto coincide con los difractogramas de los materiales posteriores a las pruebas de reactividad, en los cuales la impureza no es fácilmente perceptible debido al tamaño del pico atribuido. Resulta interesante destacar que la formación de esta fase podría no repercutir o incluso mejorar el desempeño del ánodo, dado que es un buen conductor iónico y puede ser usado como electrolito en celdas SOFC [39].

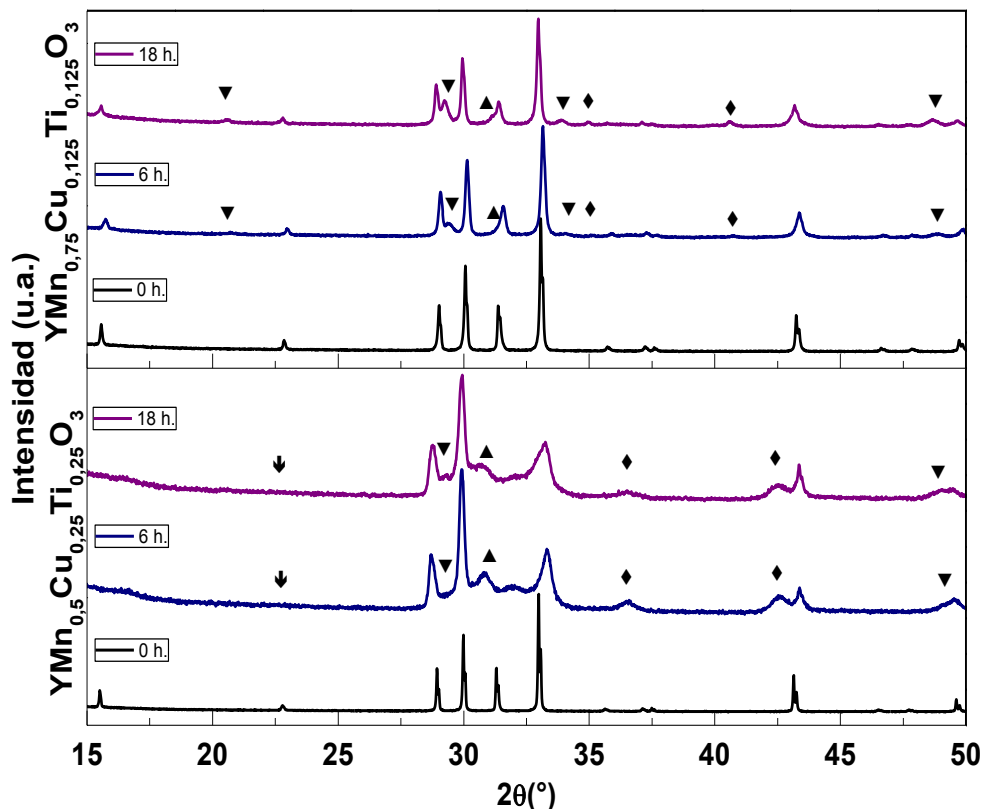
3.3 ESTUDIO DE LA EXSOLUCIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.

El proceso de exsolución se aplicó únicamente a las composiciones monofásicas sintetizadas en este trabajo, con intención de realizar la identificación y el estudio de lo obtenido después de un tratamiento térmico a 800°C durante 6 y 18 horas en atmósfera reductora $\%3\text{H}_2/\text{N}_2$ húmeda.

Los difractogramas de los materiales $\text{YMn}_{1-x}(\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})_x\text{O}_3$ ($x = 0,25$ ó $0,5$) antes y después de realizar una reducción por 6 y 18h a 800°C corresponden a la Figura 10. Ambos compuestos mostraron una gran sensibilidad al ambiente reductor ya que en el patrón de difracción se pueden distinguir, además de la fase inicial, varios picos adicionales que corresponden a los precursores de síntesis Y_2O_3 y MnO . Esto parece estar acorde a lo encontrado para materiales de estequiometría muy cercana $\text{YMn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ [19], que se han estudiado previamente en condiciones similares ($\%3\text{H}_2/\text{N}_2 - 800^\circ\text{C}$), observándose las mismas impurezas. Adicionalmente, si se comparan los parámetros de red de la fase hexagonal antes y después del tratamiento, se puede notar un aumento en su

valor, lo cual se explica por la reducción de los cationes Mn^{3+} a Mn^{2+} en la matriz hexagonal ($r_{Mn^{+3}}=0,58\text{\AA}$; $r_{Mn^{+2}}=0,75\text{\AA}$; en coordinación V [30]) - ver refinamientos en Anexo D.

Figura 10. Diagramas de DRX de la Exsolución de los materiales $YMn_{1-x}(Cu_{0,5}Ti_{0,5})_xO_3$ con $x = 0,25$ ó $0,5$ (∇Y_2O_3 ; $\blacklozenge MnO$; $\blacktriangle YCuO_2$)



Para el compuesto $YMn_{0,75}Cu_{0,125}Ti_{0,125}O_3$ se atribuyen los picos en $2\theta \approx 29,2^\circ$, $2\theta \approx 33,8^\circ$ y $2\theta \approx 48,6^\circ$ a la presencia del Y_2O_3 , mientras que al MnO se pueden adjudicar las reflexiones encontradas en $2\theta \approx 34,9^\circ$ y $2\theta \approx 40,6^\circ$. Así mismo, se puede apreciar una formación no muy bien definida en $2\theta \approx 31^\circ$. Este pico podría corresponder a la existencia de una fase adicional quizás del tipo $YCuO_2$, siendo ésta la única forma de reducción del cobre que se puede apreciar, al alcance de la técnica de análisis empleada. La formación de cobre metálico no puede ser plenamente establecida, debido a la coincidencia de sus picos característicos con reflexiones de alta intensidad de la manganita, como es en $2\theta \approx 43^\circ$.

Para la manganita de mayor concentración, $\text{YMn}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$, los picos de más alta intensidad observados para el Y_2O_3 se encuentran ubicados en $2\theta \approx 29,2^\circ$ y $2\theta \approx 48,8^\circ$; las reflexiones en $2\theta \approx 36,6^\circ$ y $2\theta \approx 42,6^\circ$ se asocian al MnO , las cuales se notan un poco desplazadas en comparación al caso anterior. Además, se evidencia la desaparición del pico en $2\theta \approx 23^\circ$ (indicado con la flecha en la Figura 10), lo que sugiere una transición de grupo espacial en la fase hexagonal de $P6_3cm$ a $P6_3/mmc$.

Por otro lado, la presencia de una fase de tipo YCuO_2 , resulta más evidente debido a la aparición de un pico mejor formado en $2\theta \approx 31^\circ$, y a la atenuación del pico hexagonal en $2\theta \approx 32^\circ$. Nuevamente, la exsolución de nanopartículas metálicas de Cu no se puede aseverar, ya que el patrón de difracción no es suficiente para llegar a tal conclusión. Es preciso mencionar que la identificación de las fases asociadas a las reflexiones adicionales, después de las pruebas de exsolución, es particularmente difícil; sin embargo, la presencia de tales fases podría confirmarse utilizando otro método como la Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), la Microscopia Electrónica de Barrido con cañón a efecto de campo (FEG-SEM) o realizando la prueba a temperaturas superiores, lo que no se podía hacer actualmente en el laboratorio pero está previsto en el futuro.

En general, el tiempo de exposición al ambiente reductor no parece inducir la aparición de nuevas fases, sólo provoca una mejor formación de las ya obtenidas en las primeras 6 horas. Finalmente, los resultados de este estudio preliminar de exsolución del cobre desde los óxidos $\text{YMn}_{0,75}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,125}\text{O}_3$ e $\text{YMn}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$ no fueron concluyentes, ya que no se observó de manera clara la presencia de cobre metálico y, en cambio, parte del material se destruyó a favor de fases indeseadas tales como Y_2O_3 o MnO , lo que no era esperado.

4. CONCLUSIONES

Los co-dopamientos de $\text{Ni}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ y $\text{Ni}^{2+}\text{-In}^{3+}$ no permiten obtener solubilidad del níquel en la matriz original YMnO_3 , obteniéndose en ambos casos la formación de una fase hexagonal (de grupo espacial $P6_3cm$ para el co-dopamiento $\text{Ni}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ y $P6_3/mmc$ para el co-dopamiento $\text{Ni}^{2+}\text{-In}^{3+}$), y otra perovskita de grupo espacial $Pbmn$. En cambio, los materiales $\text{YMn}_{1-x}(\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})_x\text{O}_3$ ($x=0,25 ; 0,5$) forman bien una sola fase de estructura laminar hexagonal y de grupo espacial $P6_3cm$, como es deseado, y fueron obtenidos por la técnica de síntesis sol-gel a temperatura de 1100°C . El co-dopamiento de $\text{Cu}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ en la matriz YMnO_3 , induce un aumento de los parámetros de red y por consiguiente del volumen de la celda a medida que aumenta la concentración de los cationes sustituyentes, lo que es acorde con los resultados descritos en la literatura.

Los compuestos $\text{YMn}_{1-x}(\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})_x\text{O}_3$ ($x=0,25 ; 0,5$) mostraron ser compatibles con el electrolito más común 8YSZ, manteniendo las dos fases iniciales después del tratamiento térmico a 1200°C durante 8 horas. No obstante, se puede apreciar la formación de una muy pequeña cantidad de la fase adicional ZrTiO_4 , la cual no comprometería el desempeño del material como electrodo debido a que posee, según la literatura, propiedades de conducción iónica.

Desafortunadamente, los materiales $\text{YMn}_{1-x}(\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})_x\text{O}_3$ ($x=0,25 ; 0,5$) no presentaron el comportamiento esperado en las pruebas de reducción realizadas, ya que no se evidenció de manera clara la presencia de nanopartículas metálicas de Cu por exsolución sino la destrucción parcial de la matriz con formación de fases de tipo Y_2O_3 , MnO y posiblemente YCuO_2 . Otras posibles fases presentes podrían confirmarse por microscopía SEM o TEM. A pesar de esto, y considerando los interesantes resultados de la prueba de reactividad, estos materiales se pueden seguir estudiando como cátodos en las celdas SOFC.

5. RECOMENDACIONES

Es necesario llevar a cabo un análisis de las muestras obtenidas después de las pruebas de exsolución utilizando el método TEM o FEG-SEM con análisis EDXS, para tener certeza acerca de la naturaleza y composición de las fases adicionales formadas. De igual manera, se podría realizar la prueba de exsolución a una temperatura superior a la utilizada, y quizá por más tiempo, para permitir una mejor cristalización de estas fases.

Los materiales $YMn_{1-x}(Cu_{0,5}Ti_{0,5})_xO_3$ ($x=0,25 ; 0,5$) tuvieron un buen desempeño en la prueba de reactividad realizada, sin embargo, se pudo apreciar la formación de una impureza; aunque ésta no representa un problema para el material, ni compromete su desempeño como electrodo, se sugiere también estudiar la reactividad de los materiales con otro electrolito, por ejemplo la ceria dopada con gadolinio (GDC).

A futuro, y considerando un posible uso como material de cátodo SOFC, se recomienda realizar mediciones eléctricas y electroquímicas en aire de esos materiales usando, en este último caso, el material YSZ como electrolito.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VIERA DE BARROS, E. A matriz energética mundial e a competitividade das nações: bases de uma nova geopolítica. En: Engevista. Junio, 2007. vol. 9. no. 1. p. 47-56.
- [2] MAYÉN-MONDRAGÓN, R. Celdas de combustible de óxido sólido.....¿Una de las soluciones al problema energético? En: Ide@s CONCYTEG. Junio, 2011. vol. 6. no. 72. p. 647-661.
- [3] CINTI, G. & DESIDERI, U. SOFC fuelled with reformed urea. En: Applied Energy. Mayo, 2015. vol. 154. no. 1. p. 242-253.
- [4] MEKHILEF, S., SAIDUR, R. & SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. Octubre, 2012. vol. 16. no. 1. p. 981-989.
- [5] MINH, N. Q. Solid oxide fuel cell technology-features and applications. En: Solid State Ionics. 2004. vol. 174. no. 1. p. 271-277.
- [6] ALVARADO FLORES, J. & ÁVALOS RODRÍGUEZ, L. Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). En: Revista Mexicana de Física. Enero-Febrero, 2013. vol. 59. no. 1. p. 66-87.
- [7] ATKINSON, A., BARNETT, S., GORTE, R. J., IRVINE, J. T. S., MCEVOY, A. J., MOGENSEN, M., SINGHAL, S. C. & VOHS, J. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. En: Nature materials. Enero, 2004. vol. 3. no. p. 17-27.
- [8] SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. En: Solid State Ionics. 2000. vol. 135. no. p. 305-313.
- [9] ZHU, W. Z. & DEEVI, S. C. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. En: Materials Science and Engineering: A. 2003. vol. 362. no. p. 228-239.

[10] KOIDE, H., SOMEYA, Y., YOSHIDA, T. & MARUYAMA, T. Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC. En: Solid State Ionics. 2000. vol. 132. no. p. 253-260.

[11] VERT BELENGUER, V. B. Electrodo avanzados para pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs). Trabajo de grado Doctor en Química. Valencia, España: Universitat Politècnica de València. Departamento de Química. Instituto de Tecnología Química, 2011. 394 p.

[12] DORASWAMI, U., SHEARING, P., DROUSHIOTIS, N., LI, K., BRANDON, N. P. & KELSALL, G. H. Modelling the effects of measured anode triple-phase boundary densities on the performance of micro-tubular hollow fiber SOFCs. En: Solid State Ionics. 2011. vol. 192. no. p. 494-500.

[13] GEFFROY, P. M., FOULETIER, J., RICHET, N. & CHARTIER, T. Rational selection of MIEC materials in energy production processes. En: Chemical Engineering Science. 2013. vol. 87. no. p. 408-433.

[14] GAO, P., CHEN, Z., TYSON, T. A., WU, T., AHN, K. H., LIU, Z., TAPPERO, R., KIM, S. B. & CHEONG, S.-W. High pressure structural stability of multiferroic hexagonal REMnO_3 . En: Physical Review B. Junio, 2011. vol. 83. no. 22. p. 224113-224141.

[15] BOS, J.-W. G., VAN AKEN, B. B. & PALSTRA, T. T. M. Disorder induced hexagonal-orthorhombic transition in $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$. En: Chemistry of Materials. Febrero, 2008. vol. 13. no. 12. p. 4804-4808.

[16] GIBBS, A. S., KNIGHT, K. S. & LIGHTFOOT, P. High-temperature phase transitions of hexagonal YMnO_3 . En: Physical Review B. 2011. vol. 83. no. p. 094111-094120.

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

[18] SMITH, A. E., SLEIGHT, A. W. & SUBRAMANIAN, M. A. Synthesis and properties of solid solutions of hexagonal $YCu_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ with YMO_3 (M=Mn, Cr, Fe, Al, Ga, and In). En: Materials Research Bulletin. 2011. vol. 46. no. p. 1-5.

[19] KOOP SANTA, C. I. & 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. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014. 90 p.

[20] MELO DOMÍNGUEZ, X. P. & 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. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015. 76 p.

[21] ARRIVÉ, C., DELAHAYE, T., JOUBERT, O. & GAUTHIER, G. Exsolution of nickel nanoparticles at the surface of a conducting titanate as potential hydrogen electrode material for solid oxide electrochemical cells. En: Journal of Power Sources. 2013. vol. 223. no. p. 341-348.

[22] GUTIÉRREZ, D., PEÑA, O., DURAN, P. & MOURE, C. Crystal structure, electrical conductivity and Seebeck coefficient of $Y(Mn,Ni)O_3$ solid solution. En: Journal of the European Ceramic Society. 2002. vol. 22. no. p. 567-572.

[23] GUTIÉRREZ, D., MOURE, C., FERNÁNDEZ, J. F. & PEÑA, O. Estructura cristalina y propiedades eléctricas de soluciones sólidas $YCuxMn_{1-x}O_3$. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2001. vol. 40. no. 3. p. 211-214.

[24] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Recent developments of the program FULLPROF. En: Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter. 2001. vol. 26. no. p. 12-19.

[25] TOMCZYK, M., SENOS, A. M. O. R., REANEY, I. M. & VILARINHO, P. M. Reduction of microcracking in $YMnO_3$ ceramics by Ti substitution. En: Scripta Materialia. 2012. vol. 67. no. p. 427-430.

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

[27] MALO, S. & MAIGNAN, A. Co-substitution at the Mn-site in $YMnO_3$: Structural stability and physical properties. En: Materials Research Bulletin. Enero, 2012. vol. 47. no. p. 974-979.

[28] SMITH, A. E. Functional Transition Metal Oxides: Structure-property Relationships. Doctor of Philosophy in Chemistry. Oregon: Oregon State University. 2010. 258 p.

[29] JEUVREY, L., PEÑA, O., MOURE, A. & MOURE, C. Synthesis and magnetic properties of hexagonal $Y(Mn,Cu)O_3$ multiferroic materials. En: Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2012. vol. 324. no. p. 717-722.

[30] ATOMISTIC SIMULATION GROUP. Database of Ionic Radii [En línea]. <<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>> [citado en 14 de Octubre 2015].

[31] TRAQUEIA, L. S. M., PAGNIER, T. & MARQUES, F. M. B. Structural and Electrical Characterization of Titania-Doped Y SZ. En: Journal of the European Ceramic Society. 1997. vol. 17. no. p. 1019-1026.

[32] FILAL, M., PETOT, C., MOKCHAH, M., CHATEAU, C. & CARPENTIER, J. L. Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the "composite effect". En: Solid State Ionics. 1995. vol. 80. no. p. 27-35.

[33] KUO, C.-W., LEE, Y.-H., FUNG, K.-Z. & WANG, M.-C. Effect of Y_2O_3 addition on the phase transition and growth of YSZ nanocrystallites prepared by a sol-gel process. En: Journal of Non-Crystalline Solids. 2005. vol. 351. no. p. 304-311.

[34] ISHIZAWA, N., MATSUSHIMA, Y., HAYASHI, M. & UEKI, M. Synchrotron radiation study of yttria-stabilized zirconia, $Zr_{0.758}Y_{0.242}O_{1.789}$. En: Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 1999. vol. B55. no. p. 726-735.

- [35] LAMAS, D. G. & WALSÖE DE RECA, N. E. X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders. En: Journal of Materials Science. 2000. vol. 35. no. p. 5563-5567.
- [36] CHEN, M., HALLSTEDT, B. & GAUCKLER, L. J. Thermodynamic modeling of phase equilibria in the Mn–Y–Zr–O system. En: Solid State Ionics. 2005. vol. 176. no. p. 1457-1464.
- [37] AKTAŞ, B. Microstructure, Mechanical and Electrical Properties of CuO Doped 8YSZ. En: High Temperature Materials and Processes. 2013. vol. 32. no. p. 551-556.
- [38] RUIZ MORALES, J. C., CANALES VÁZQUEZ, J., MARRERO LÓPEZ, D., PEÑA MARTÍNEZ, J., TARANCÓN, A., IRVINE, J. T. S. & NÚÑEZ, P. Is YSZ stable in the presence of Cu? En: Journal of Materials Chemistry. 2008. vol. 18. no. p. 5072.
- [39] GEORGE, A., SOLOMON, S., THOMAS, J. K. & JOHN, A. Characterizations and electrical properties of ZrTiO₄ ceramic. En: Materials Research Bulletin. 2012. vol. 47. no. p. 3141-3147.
- [40] PETRICK CASAGRANDE, S. & CASTILLO BLANCO, R. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Universidad Nacional de Ingeniería. Facultad de Ciencias. Laboratorio de Datación, 2004. p.
- [41] CULLITY, B. D. Elements of X-RAY DIFFRACTION. University of Nôtre Dame. Reading, Massachusetts. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956. 531 p.
- [42] PINILLA, J. Implementación de los metodos RIR y Rietveld para análisis cuantitativo de fases cristalizadas con y sin presencia de material amorfo por difracción de Rayos-X de muestras policristalinas. Trabajo de grado Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química, 2005. 151 p.

BIBLIOGRAFÍA

AKTAŞ, B. Microstructure, Mechanical and Electrical Properties of CuO Doped 8YSZ. En: High Temperature Materials and Processes. 2013. vol. 32. no. p. 551-556.

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

ARRIVÉ, C., DELAHAYE, T., JOUBERT, O. & GAUTHIER, G. Exsolution of nickel nanoparticles at the surface of a conducting titanate as potential hydrogen electrode material for solid oxide electrochemical cells. En: Journal of Power Sources. 2013. vol. 223. no. p. 341-348.

ATKINSON, A., BARNETT, S., GORTE, R. J., IRVINE, J. T. S., MCEVOY, A. J., MOGENSEN, M., SINGHAL, S. C. & VOHS, J. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. En: Nature materials. Enero, 2004. vol. 3. no. p. 17-27.

ATOMISTIC SIMULATION GROUP. Database of Ionic Radii [En línea]. <<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>> [citado en 14 de Octubre 2015].

BOS, J.-W. G., VAN AKEN, B. B. & PALSTRA, T. T. M. Disorder induced hexagonal-orthorhombic transition in $Y_{1-x} + 3Gd_x + 3MnO_3$. En: Chemistry of Materials. Febrero, 2008. vol. 13. no. 12. p. 4804-4808.

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

CHEN, M., HALLSTEDT, B. & GAUCKLER, L. J. Thermodynamic modeling of phase equilibria in the Mn–Y–Zr–O system. En: Solid State Ionics. 2005. vol. 176. no. p. 1457-1464.

CINTI, G. & DESIDERI, U. SOFC fuelled with reformed urea. En: Applied Energy. Mayo, 2015. vol. 154. no. 1. p. 242-253.

CULLITY, B. D. Elements of X-RAY DIFFRACTION. University of Nôtre Dame. Reading, Massachusetts. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956. 531 p.
DORASWAMI, U., SHEARING, P., DROUSHIOTIS, N., LI, K., BRANDON, N. P. & KELSALL, G. H. Modelling the effects of measured anode triple-phase boundary densities on the performance of micro-tubular hollow fiber SOFCs. En: Solid State Ionics. 2011. vol. 192. no. p. 494-500.

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

FILAL, M., PETOT, C., MOKCHAH, M., CHATEAU, C. & CARPENTIER, J. L. Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the "composite effect". En: Solid State Ionics. 1995. vol. 80. no. p. 27-35.

GAO, P., CHEN, Z., TYSON, T. A., WU, T., AHN, K. H., LIU, Z., TAPPERO, R., KIM, S. B. & CHEONG, S.-W. High pressure structural stability of multiferroic hexagonal $REMnO_3$. En: Physical Review B. Junio, 2011. vol. 83. no. 22. p. 224113-224141.

GEFFROY, P. M., FOULETIER, J., RICHET, N. & CHARTIER, T. Rational selection of MIEC materials in energy production processes. En: Chemical Engineering Science. 2013. vol. 87. no. p. 408-433.

GEORGE, A., SOLOMON, S., THOMAS, J. K. & JOHN, A. Characterizations and electrical properties of $ZrTiO_4$ ceramic. En: Materials Research Bulletin. 2012. vol. 47. no. p. 3141-3147.

GIBBS, A. S., KNIGHT, K. S. & LIGHTFOOT, P. High-temperature phase transitions of hexagonal $YMnO_3$. En: Physical Review B. 2011. vol. 83. no. p. 094111-094120.

GUTIÉRREZ, D., MOURE, C., FERNÁNDEZ, J. F. & PEÑA, O. Estructura cristalina y propiedades eléctricas de soluciones sólidas $YCu_xMn_{1-x}O_3$. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2001. vol. 40. no. 3. p. 211-214.

GUTIÉRREZ, D., PEÑA, O., DURAN, P. & MOURE, C. Crystal structure, electrical conductivity and Seebeck coefficient of $Y(Mn,Ni)O_3$ solid solution. En: Journal of the European Ceramic Society. 2002. vol. 22. no. p. 567-572.

ISHIZAWA, N., MATSUSHIMA, Y., HAYASHI, M. & UEKI, M. Synchrotron radiation study of yttria-stabilized zirconia, $Zr_{0.758}Y_{0.242}O_{1.789}$. En: Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 1999. vol. B55. no. p. 726-735.

JEUVREY, L., PEÑA, O., MOURE, A. & MOURE, C. Synthesis and magnetic properties of hexagonal $Y(Mn,Cu)O_3$ multiferroic materials. En: Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2012. vol. 324. no. p. 717-722.

KOIDE, H., SOMEYA, Y., YOSHIDA, T. & MARUYAMA, T. Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC. En: Solid State Ionics. 2000. vol. 132. no. p. 253-260.

KOOP SANTA, C. I. & 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. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014. 90 p.

KUO, C.-W., LEE, Y.-H., FUNG, K.-Z. & WANG, M.-C. Effect of Y_2O_3 addition on the phase transition and growth of YSZ nanocrystallites prepared by a sol-gel process. En: Journal of Non-Crystalline Solids. 2005. vol. 351. no. p. 304-311.

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

MALO, S. & MAIGNAN, A. Co-substitution at the Mn-site in YMnO_3 : Structural stability and physical properties. En: Materials Research Bulletin. Enero, 2012. vol. 47. no. p. 974-979.

MAYÉN-MONDRAGÓN, R. Celdas de combustible de óxido sólido.....¿Una de las soluciones al problema energético? En: Ide@s CONCYTEG. Junio, 2011. vol. 6. no. 72. p. 647-661.

MEKHILEF, S., SAIDUR, R. & SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. Octubre, 2012. vol. 16. no. 1. p. 981-989.

MELO DOMÍNGUEZ, X. P. & 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. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015. 76 p.

MINH, N. Q. Solid oxide fuel cell technology-features and applications. En: Solid State Ionics. 2004. vol. 174. no. 1. p. 271-277.

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

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

RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Recent developments of the program FULLPROF. En: Comission on Powder Difrraction (IUCr) Newsletter. 2001. vol. 26. no. p. 12-19.

RUIZ MORALES, J. C., CANALES VÁZQUEZ, J., MARRERO LÓPEZ, D., PEÑA MARTÍNEZ, J., TARANCÓN, A., IRVINE, J. T. S. & NÚÑEZ, P. Is YSZ stable in the presence of Cu? En: Journal of Materials Chemistry. 2008. vol. 18. no. p. 5072.

SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. En: Solid State Ionics. 2000. vol. 135. no. p. 305-313.

SMITH, A. E. Functional Transition Metal Oxides: Structure-property Relationships. Doctor of Philosophy in Chemistry. Oregon: Oregon State University. 2010. 258 p.

SMITH, A. E., SLEIGHT, A. W. & SUBRAMANIAN, M. A. Synthesis and properties of solid solutions of hexagonal $YCu_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ with YMO_3 (M=Mn, Cr, Fe, Al, Ga, and In). En: Materials Research Bulletin. 2011. vol. 46. no. p. 1-5.

TOMCZYK, M., SENOS, A. M. O. R., REANEY, I. M. & VILARINHO, P. M. Reduction of microcracking in $YMnO_3$ ceramics by Ti substitution. En: Scripta Materialia. 2012. vol. 67. no. p. 427-430.

TRAQUEIA, L. S. M., PAGNIER, T. & MARQUES, F. M. B. Structural and Electrical Characterization of Titania-Doped YSZ. En: Journal of the European Ceramic Society. 1997. vol. 17. no. p. 1019-1026.

VERT BELENGUER, V. B. ElectrodoS avanzados para pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs). Trabajo de grado Doctor en Química. Valencia, España: Universitat Politècnica de València. Departamento de Química. Instituto de Tecnología Química, 2011. 394 p.

VIERA DE BARROS, E. A matriz energética mundial e a competitividade das nações: bases de uma nova geopolítica. En: Engevista. Junio, 2007. vol. 9. no. 1. p. 47-56.

ZHU, W. Z. & DEEVI, S. C. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. En: Materials Science and Engineering: A. 2003. vol. 362. no. p. 228-239.

ANEXOS

Anexo A. Generalidades del programa FULLPROF

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

El método de Rietveld

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

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

Los algoritmos implementados al método de Rietveld usan toda la información contenida en el difractograma, incluida la que se encuentra fuera de los picos de difracción, algunas de estas variables de gran utilidad son [40, 41].

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

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

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

Donde;

$$w_i = 1/y_i$$

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

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

Dónde:

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

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

S representa el factor de escala de la fase f ,

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

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

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

A es el factor de absorción y fenómenos asociados.

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

Parámetros de pico

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

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

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

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

Criterios de ajuste

Para lograr un ajuste preciso de las intensidades medidas, es necesario que el modelo utilizado tenga en cuenta la totalidad de factores que intervienen en la

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Aunque se han mencionado 6 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de éste puede obtenerse durante el experimento, es decir, mediante la inspección visual de la curva y_i vs. 2θ cuando es representada junto con la curva y_{ci} vs. 2θ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar, la curva de diferencia de intensidades $(y_i - y_{ci})$ vs. 2θ (Interfase grafica WinPLOTR). En ésta última, es muy sencillo detectar errores en el ajuste de la intensidad, la forma del pico, el background, etc., en regiones puntuales del perfil de difracción que poco afectan a los parámetros globales del ajuste. Por lo tanto, todos los programas de refinamiento de Rietveld cuentan con interfase gráfica que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática [42].¹

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

Anexo B. Refinamientos Rietveld/Le Bail usando los datos de DRX de las estructuras de los compuestos $Y(Mn_{1-x}In_x)_{1-y}(M_{1-z}Ti_z)_yO_3$ donde $M = Ni^{2+}$ o Cu^{2+} y con $x/z = 0$ ó $0,5$ e $y = 0,1 ; 0,25$ ó $0,5$

YMnO₃

Figura B1. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld/Le Bail del compuesto YMnO₃

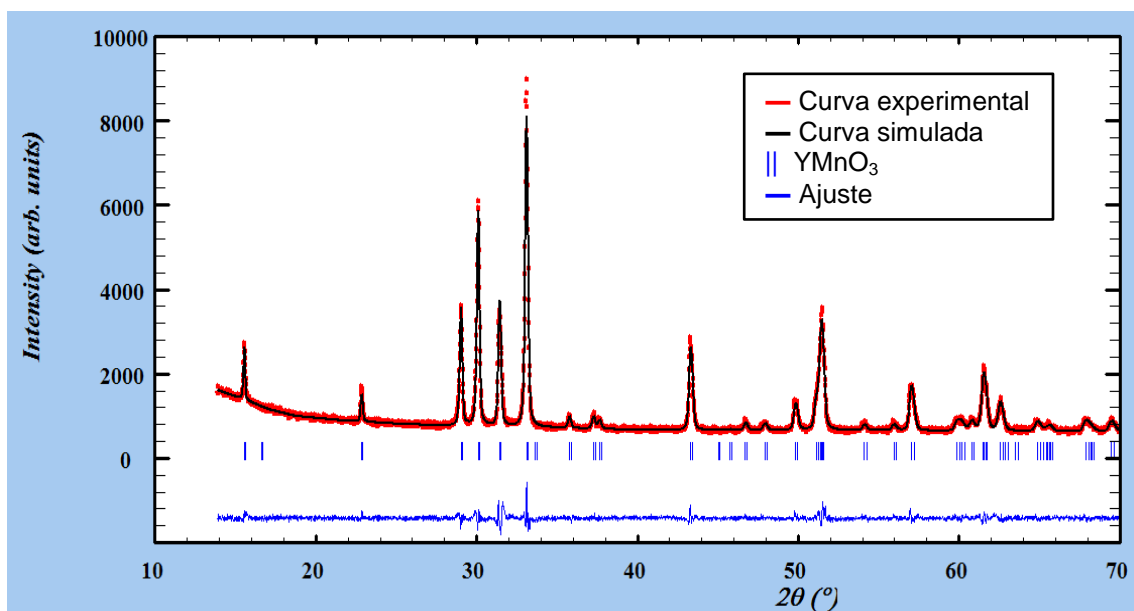


Tabla B1. Parámetros de red refinados del compuesto YMnO₃.

	YMnO₃ <i>P6₃cm</i>	
a (Å)	6,1464(1)	
c (Å)	11,3721(1)	
V (Å³)	372,062(82)	
Factores de ajuste	R_p (%)	R_{wp} (%)
	3,46	4,52
	R_{exp} (%)	χ²
	3,26	1,91

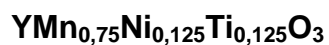


Figura B2. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld/Le Bail del compuesto $\text{YMn}_{0,75}\text{Ni}_{0,125}\text{Ti}_{0,125}\text{O}_3$.

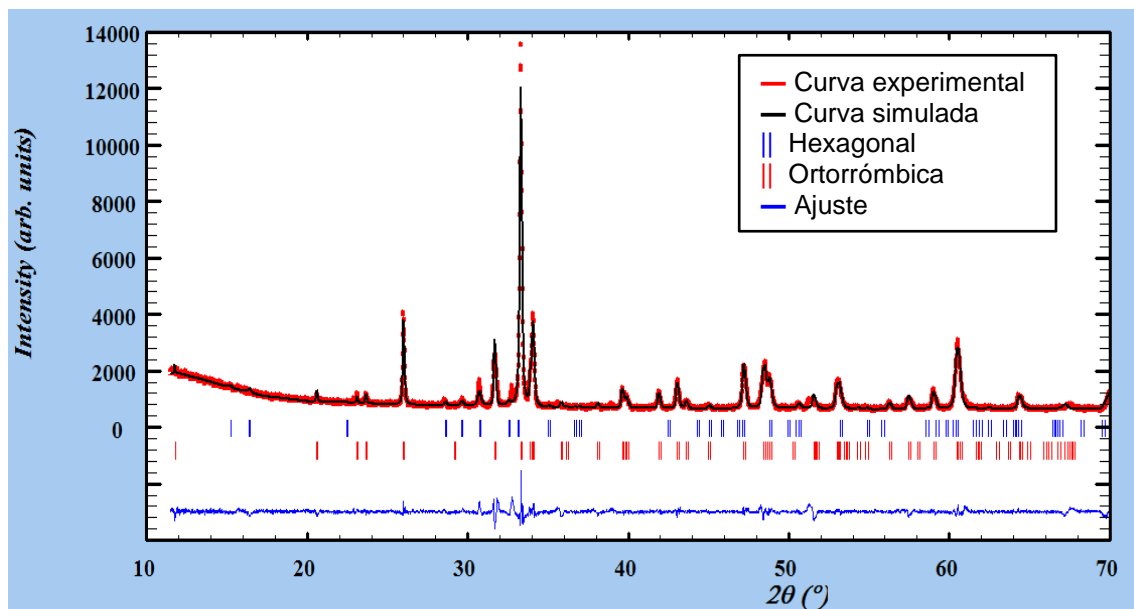


Tabla B2. Parámetros de red refinados del compuesto $\text{YMn}_{0,75}\text{Ni}_{0,125}\text{Ti}_{0,125}\text{O}_3$.

$\text{YMn}_{0,75}\text{Ni}_{0,125}\text{Ti}_{0,125}\text{O}_3$	Hexagonal $P6_3cm$		Ortorrómbica $Pbmn$	
	a (Å)	6,2384(1)		5,2584(8)
b (Å)	-----		5,6435(9)	
c (Å)	11,6308(5)		7,5153(1)	
V (Å ³)	391,995(219)		223,021(60)	
Factores de ajuste	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
	4,41	6,41	3,21	3,97

YMn_{0.5}Ni_{0.25}Ti_{0.25}O₃

Figura B3. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld/Le Bail del compuesto YMn_{0.5}Ni_{0.25}Ti_{0.25}O₃.

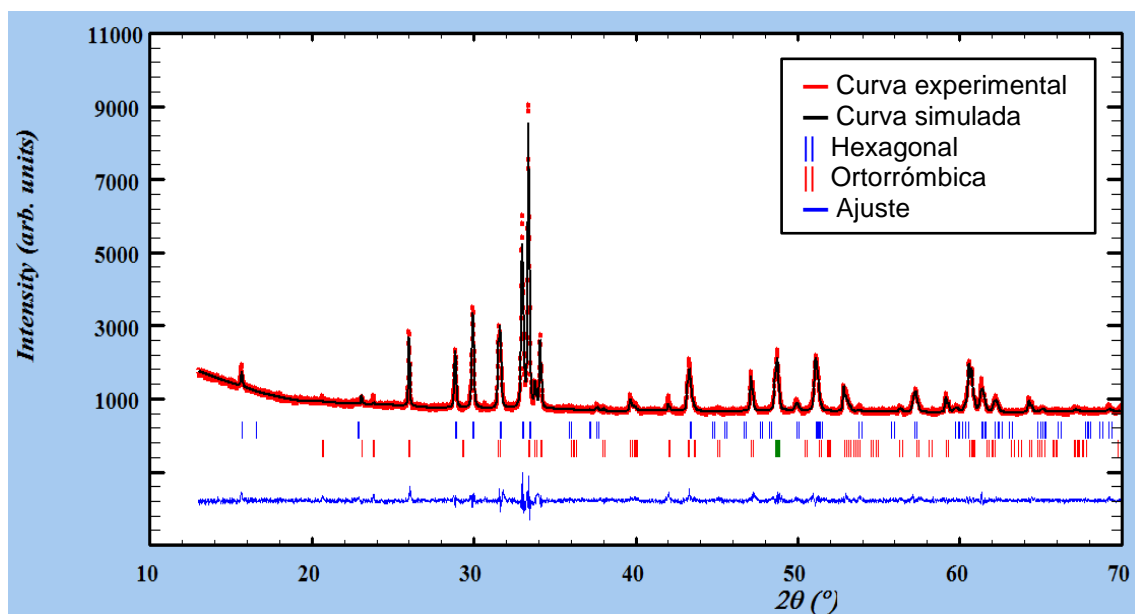


Tabla B3. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0.5}Ni_{0.25}Ti_{0.25}O₃.

YMn _{0.75} Ni _{0.125} Ti _{0.125} O ₃	Hexagonal <i>P6₃cm</i>		Ortorrónica <i>Pbmn</i>	
<i>a</i> (Å)	6,1855(4)		5,2535(3)	
<i>b</i> (Å)	-----		5,6711(4)	
<i>c</i> (Å)	11,3050(1)		7,4746(6)	
<i>V</i> (Å ³)	374,586(58)		222,694(32)	
Factores de ajuste	<i>R_p</i> (%)	<i>R_{wp}</i> (%)	<i>R_{exp}</i> (%)	<i>χ</i> ²
	3,93	5,09	3,33	2,34



Figura B4. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld/Le Bail del compuesto $\text{YMn}_{0,45}\text{Ni}_{0,1}\text{In}_{0,45}\text{O}_3$.

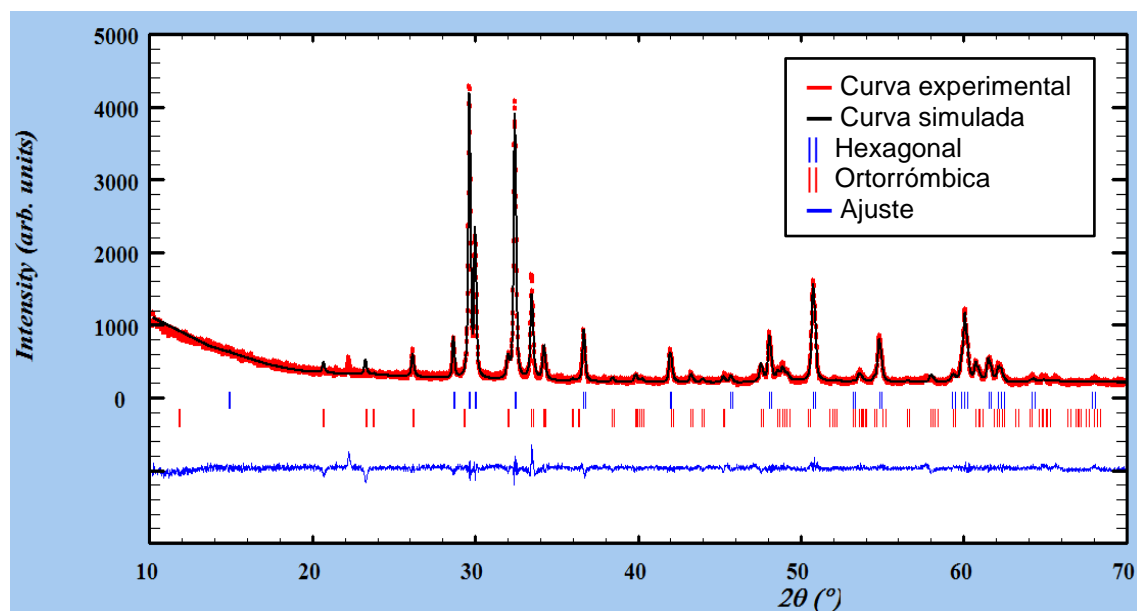


Tabla B4. Parámetros de red refinados del compuesto $\text{YMn}_{0,45}\text{Ni}_{0,1}\text{In}_{0,45}\text{O}_3$.

$\text{YMn}_{0,45}\text{Ni}_{0,1}\text{In}_{0,45}\text{O}_3$	Hexagonal $P6_3/mmc$		Ortorrómbica $Pbmn$	
a (Å)	3,5950(4)		5,2393(2)	
b (Å)	-----		5,5891(1)	
c (Å)	11,9080(1)		7,4921(2)	
V (Å ³)	133,280(31)		219,390(133)	
Factores de ajuste	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
	5,69	7,81	5,05	2,39



Figura B5. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld/Le Bail del compuesto $\text{YMn}_{0,75}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,125}\text{O}_3$.

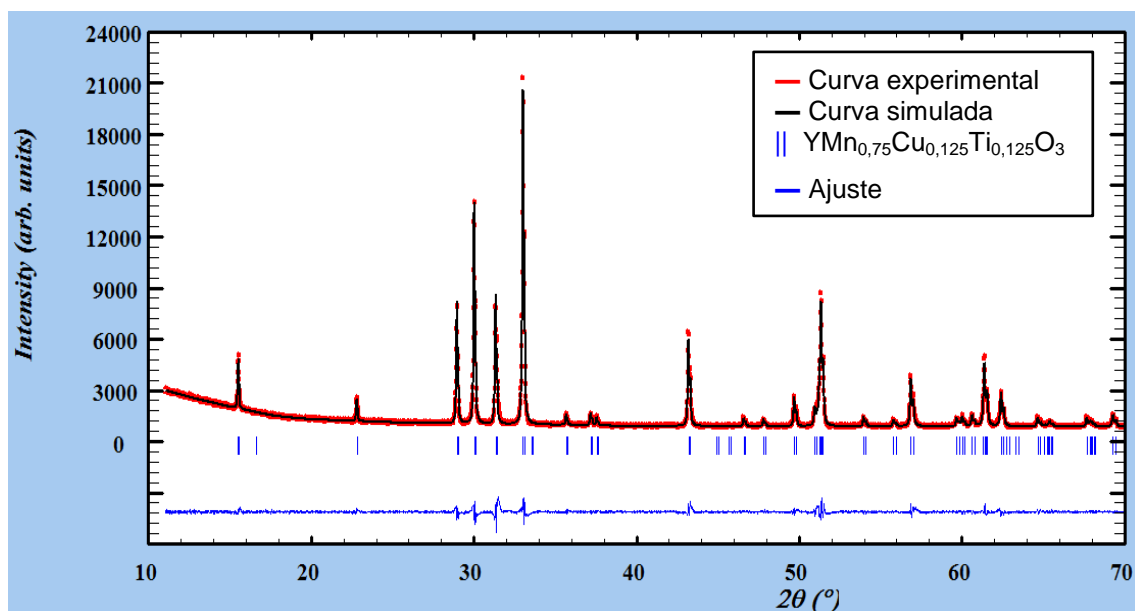


Tabla B5. Parámetros de red refinados del compuesto $\text{YMn}_{0,75}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,125}\text{O}_3$.

	$\text{YMn}_{0,75}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,125}\text{O}_3$ <i>P6₃cm</i>	
<i>a</i> (Å)	6,1595(2)	
<i>c</i> (Å)	11,4050(3)	
<i>V</i> (Å ³)	374,738(19)	
Factores de ajuste	<i>R_p</i> (%)	<i>R_{wp}</i> (%)
	3,12	4,25
	<i>R_{exp}</i> (%)	χ^2
	10,76	2,05

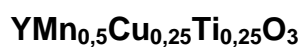


Figura B6. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld/Le Bail del compuesto $\text{YMn}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$.

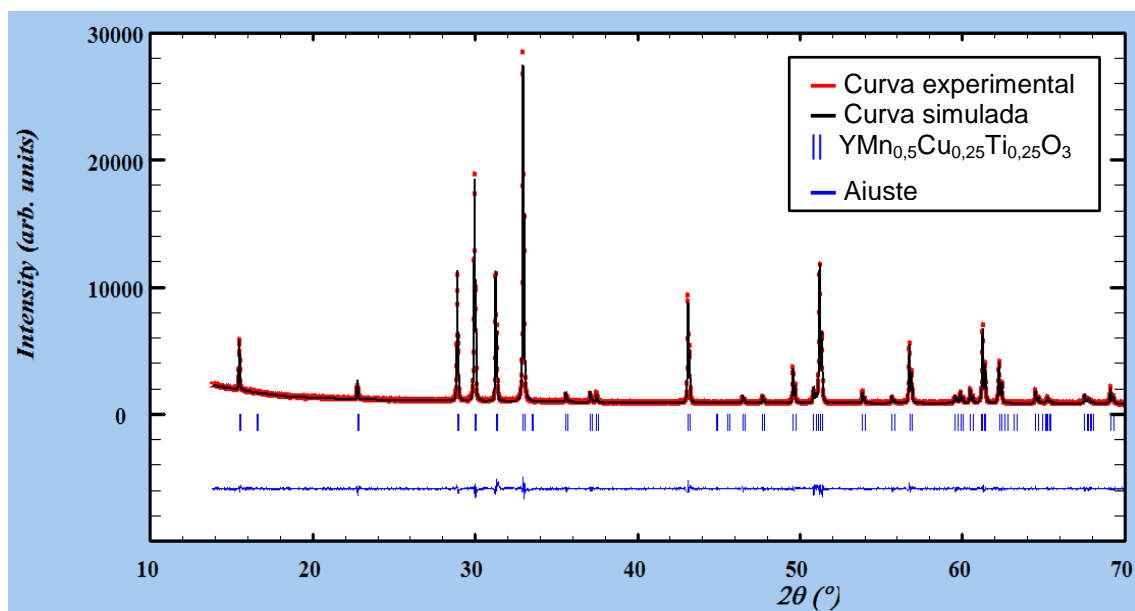


Tabla B6. Parámetros de red refinados del compuesto $\text{YMn}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$.

	$\text{YMn}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$ $P6_3cm$	
a (Å)	6,1712(4)	
c (Å)	11,4271(9)	
V (Å ³)	376,889(3)	
Factores de ajuste	R_p (%)	R_{wp} (%)
	3,10	4,10
	R_{exp} (%)	χ^2
	3,07	1,78

Anexo C. Refinamientos Rietveld/Le Bail usando los datos de DRX de las estructuras de los compuestos $YMn_{1-x}(Cu_{0,5}Ti_{0,5})_xO_3$ ($x = 0,25$ ó $0,5$) antes y después de las pruebas de reactividad con el electrolito YSZ

$YMn_{0,75}Cu_{0,125}Ti_{0,125}O_3$ antes de la prueba de reactividad con YSZ

Figura C1. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld/Le Bail del compuesto $YMn_{0,75}Cu_{0,125}Ti_{0,125}O_3$ antes de la prueba de reactividad con YSZ.

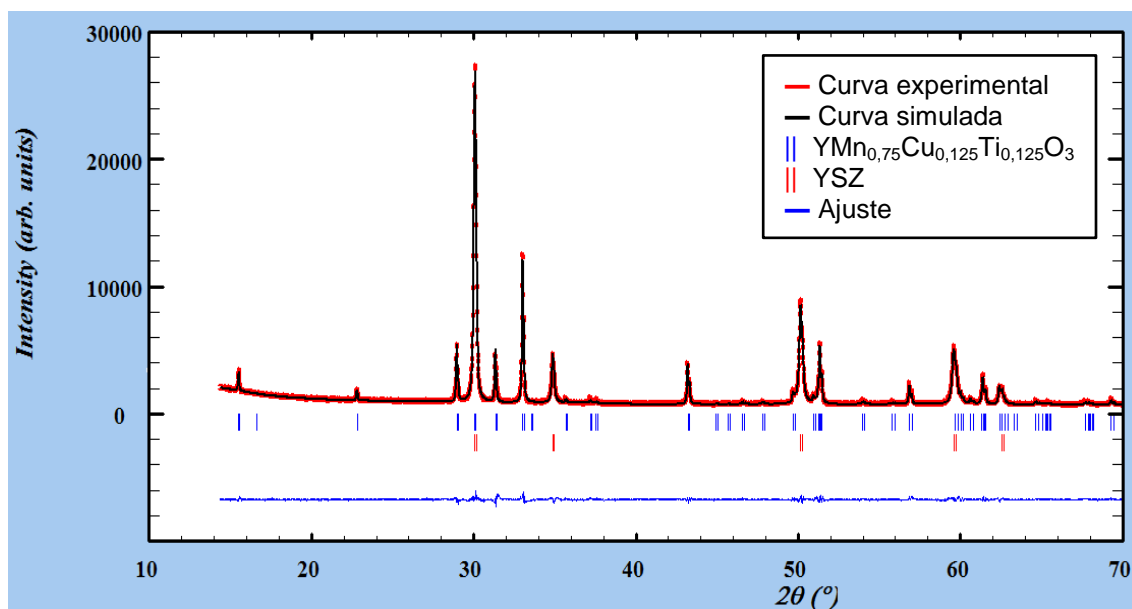


Tabla C1. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,75}Cu_{0,125}Ti_{0,125}O_3$ antes de la prueba de reactividad con YSZ.

	$YMn_{0,75}Cu_{0,125}Ti_{0,125}O_3$ <i>P6₃cm</i>	YSZ <i>Fm-3m</i>		
<i>a</i> (Å)	6,1596(1)	5,1407(1)		
<i>c</i> (Å)	11,4070(4)	-----		
<i>V</i> (Å ³)	374,806(2)	135,855(6)		
Factores de ajuste	<i>R_p</i> (%)	<i>R_{wp}</i> (%)	<i>R_{exp}</i> (%)	χ^2
	3,22	4,22	3,19	1,75

YMn_{0,75}Cu_{0,125}Ti_{0,125}O₃ después de la prueba de reactividad con YSZ

Figura C2. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld/Le Bail del compuesto YMn_{0,75}Cu_{0,125}Ti_{0,125}O₃ después de la prueba de reactividad con YSZ.

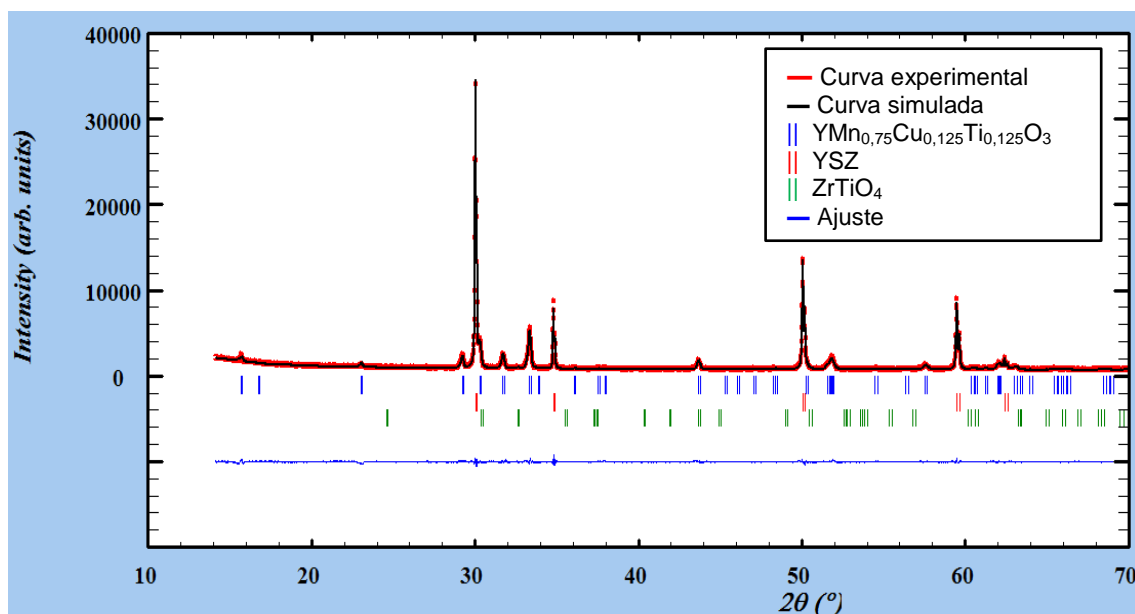


Tabla C2. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,75}Cu_{0,125}Ti_{0,125}O₃ después de la prueba de reactividad con YSZ.

	YMn _{0,75} Cu _{0,125} Ti _{0,125} O ₃ <i>P6₃cm</i>	YSZ <i>Fm-3m</i>	ZrTiO ₄ <i>Pbcn</i>	
a (Å)	6,1070(3)	5,1492(7)	4,8004(1)	
b (Å)	-----	-----	5,4885(1)	
c (Å)	11,2789(8)	-----	5,0497(1)	
V (Å³)	364,291(4)	136,529(2)	133,043(5)	
Factores de ajuste	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ²
	3,19	4,14	3,30	1,58

YMn_{0,5}Cu_{0,25}Ti_{0,25}O₃ antes de la prueba de reactividad con YSZ.

Figura C3. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld/Le Bail del compuesto YMn_{0,5}Cu_{0,25}Ti_{0,25}O₃ antes de la prueba de reactividad con YSZ.

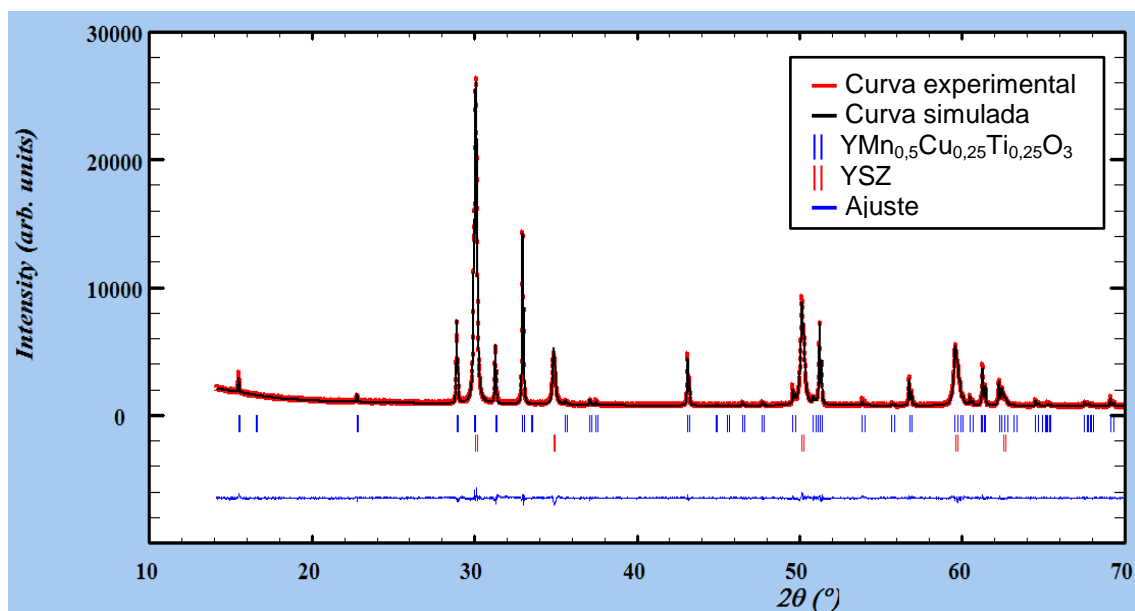


Tabla C3. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,5}Cu_{0,25}Ti_{0,25}O₃ antes de la prueba de reactividad con YSZ.

	YMn _{0,5} Cu _{0,25} Ti _{0,25} O ₃ <i>P6₃cm</i>		YSZ <i>Fm-3m</i>	
a (Å)	6,1713(1)		5,1406(1)	
c (Å)	11,4273(2)		-----	
V (Å³)	376,900(1)		135,845(4)	
Factores de ajuste	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ²
	3,2	4,18	3,19	1,71

YMn_{0,5}Cu_{0,25}Ti_{0,25}O₃ después de la prueba de reactividad con YSZ

Figura C4. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld/Le Bail del compuesto YMn_{0,5}Cu_{0,25}Ti_{0,25}O₃ después de la prueba de reactividad con YSZ.

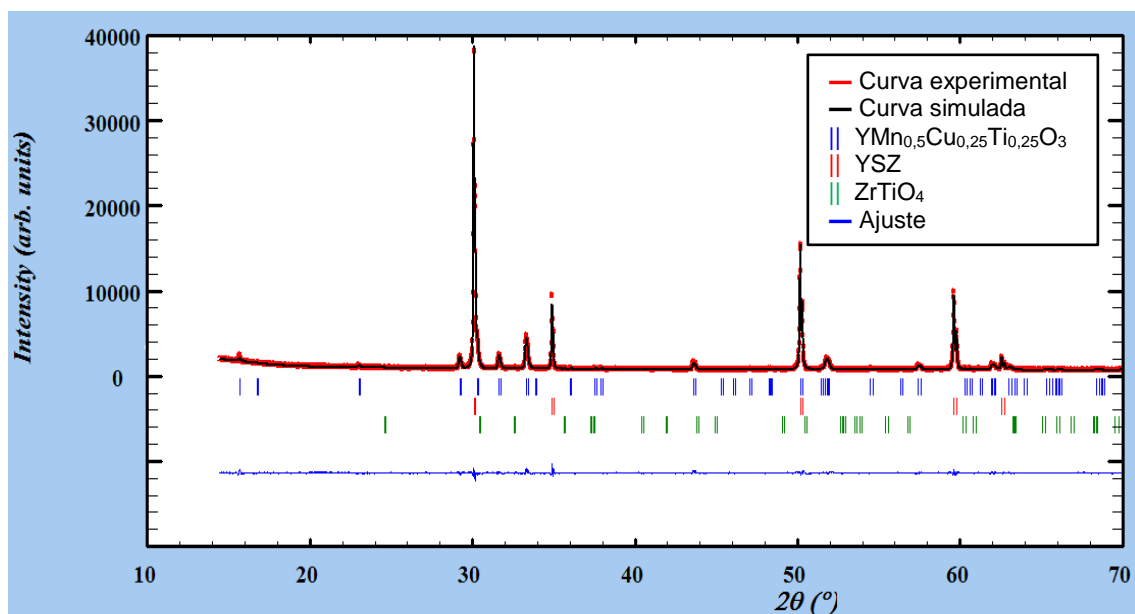


Tabla C4. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,5}Cu_{0,25}Ti_{0,25}O₃ después de la prueba de reactividad con YSZ.

	YMn _{0,5} Cu _{0,25} Ti _{0,25} O ₃ <i>P6₃cm</i>	YSZ <i>Fm-3m</i>	ZrTiO ₄ <i>Pbcn</i>	
a (Å)	6,1069(2)	5,1382(5)	4,8009(2)	
b (Å)	-----	-----	5,4941(5)	
c (Å)	11,3002(7)	-----	5,0348(2)	
V (Å³)	364,975(3)	135,655(1)	132,802(2)	
Factores de ajuste	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ²
	3,21	4,13	3,32	1,55

Anexo D. Refinamientos Rietveld/Le Bail usando los datos de DRX de las estructuras de los compuestos $YMn_{1-x}(Cu_{0,5}Ti_{0,5})_xO_3$ ($x = 0,25$ ó $0,5$) después de las pruebas de exsolución

$YMn_{0,75}Cu_{0,125}Ti_{0,125}O_3$ reducido por 6 horas

Figura D1. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld/Le Bail del compuesto $YMn_{0,75}Cu_{0,125}Ti_{0,125}O_3$ reducido por 6 horas.

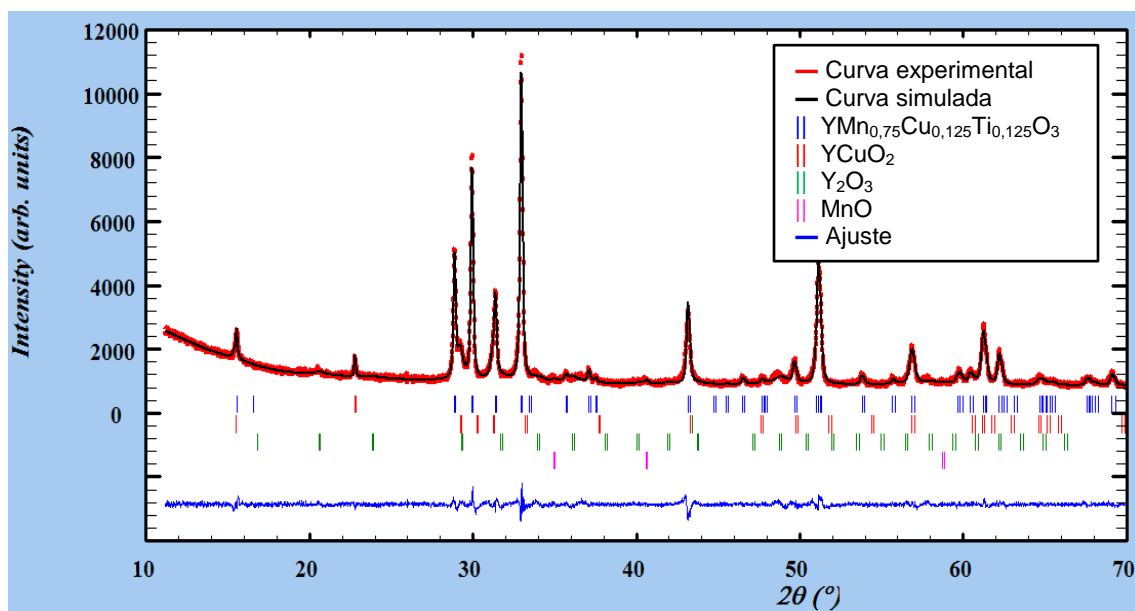


Tabla D1. Parámetros de red refinados del compuesto $YMn_{0,75}Cu_{0,125}Ti_{0,125}O_3$ reducido por 6 horas.

	$YMn_{0,75}Cu_{0,125}Ti_{0,125}O_3$ <i>P6₃cm</i>	$YCuO_2$ <i>P6₃/mmc</i>	Y_2O_3 <i>1a-3</i>	MnO <i>Fm-3m</i>
a (Å)	6,1796(3)	3,5276(3)	10,5512(3)	4,4435(2)
c (Å)	11,3956(8)	11,4456(1)	-----	-----
V (Å³)	376,865(36)	123,352(22)	1174,671(591)	87,736(68)
Factores de ajuste	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ²
	2,94	3,79	3,01	1,58

YMn_{0,75}Cu_{0,125}Ti_{0,125}O₃ reducido por 18 horas

Figura D2. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld/Le Bail del compuesto YMn_{0,75}Cu_{0,125}Ti_{0,125}O₃ reducido por 18 horas.

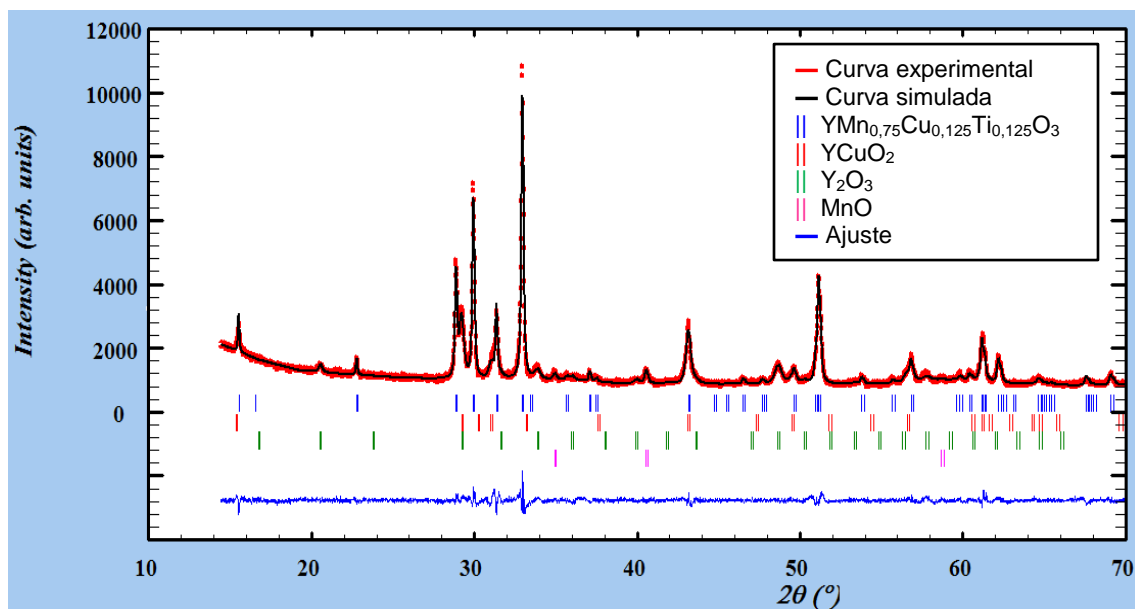


Tabla D2. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,75}Cu_{0,125}Ti_{0,125}O₃ reducido por 18 horas.

	YMn _{0,75} Cu _{0,125} Ti _{0,125} O ₃ <i>P6₃cm</i>	YCuO ₂ <i>P6₃/mmc</i>	Y ₂ O ₃ <i>Ia-3</i>	MnO <i>Fm-3m</i>
a (Å)	6,1803(2)	3,5277(4)	10,5805(1)	4,4455(9)
c (Å)	11,4017(7)	11,5205(2)	-----	-----
V (Å³)	377,158(34)	124,164(30)	1184,474(297)	87,858(30)
Factores de ajuste	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ²
	3,10	4,00	3,09	1,68

YMn_{0,5}Cu_{0,25}Ti_{0,25}O₃ reducido por 6 horas

Figura D3. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld/Le Bail del compuesto YMn_{0,5}Cu_{0,25}Ti_{0,25}O₃ reducido por 6 horas.

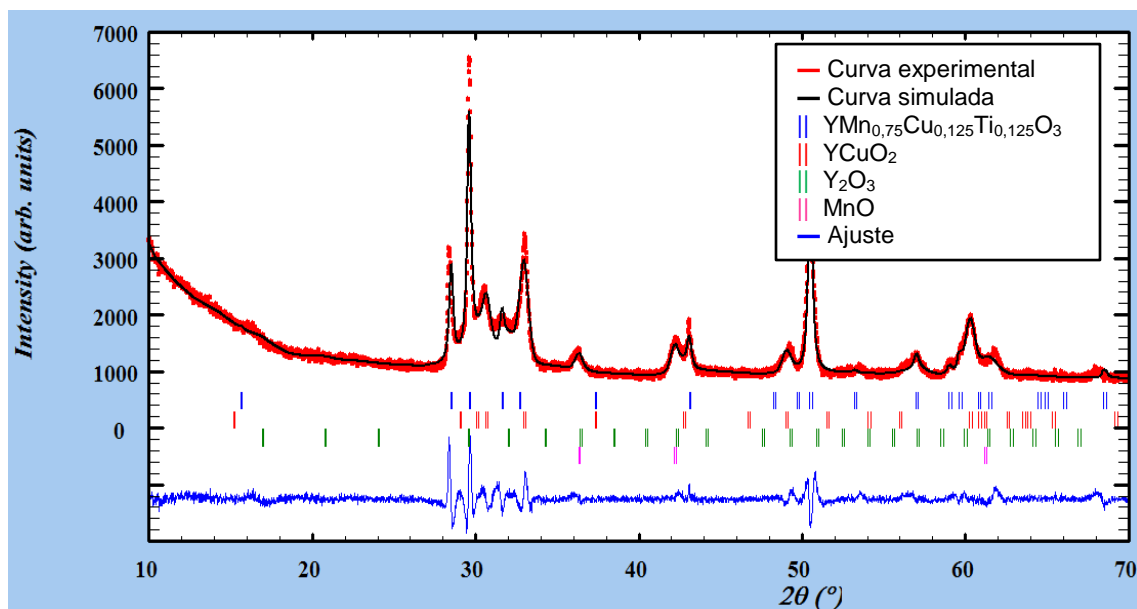


Tabla D3. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,5}Cu_{0,25}Ti_{0,25}O₃ reducido por 18 horas.

	YMn _{0,5} Cu _{0,25} Ti _{0,25} O ₃ <i>P6₃/mmc</i>	YCuO ₂ <i>P6₃/mmc</i>	Y ₂ O ₃ <i>Ia-3</i>	MnO <i>Fm-3m</i>
a (Å)	3,6130(5)	3,5440(8)	10,4601(5)	4,2825(2)
c (Å)	11,3138(4)	11,6583(5)	-----	-----
V (Å³)	127,908(54)	126,815(69)	1144,579(967)	78,542(73)
Factores de ajuste	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ²
	3,52	4,95	2,99	2,75

YMn_{0,5}Cu_{0,25}Ti_{0,25}O₃ reducido por 18 horas

Figura D4. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld/Le Bail del compuesto YMn_{0,5}Cu_{0,25}Ti_{0,25}O₃ reducido por 18 horas.

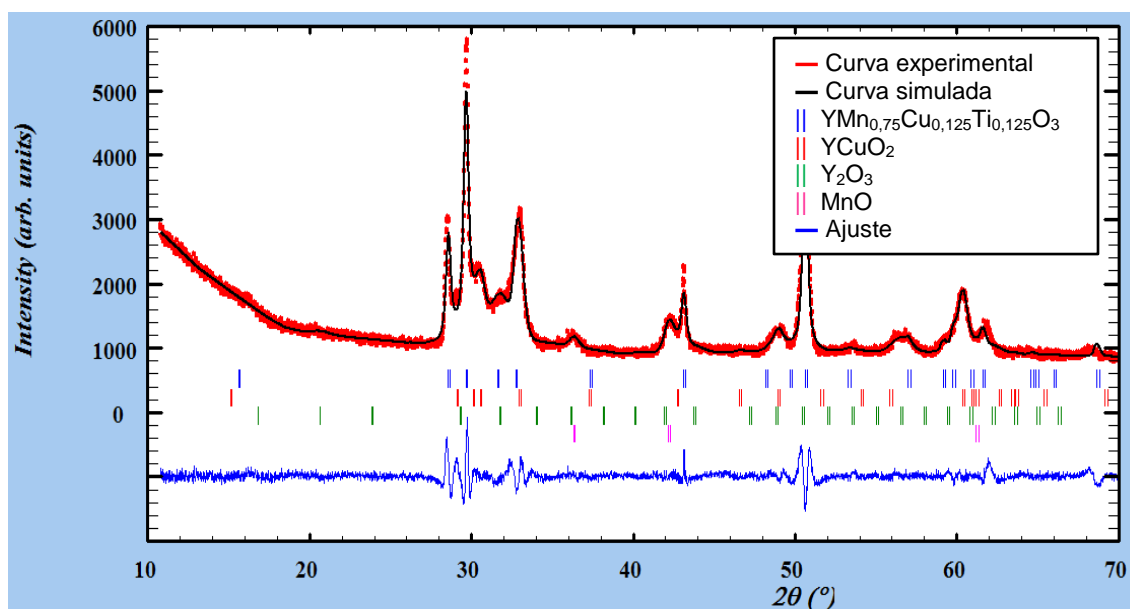


Tabla D4. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,5}Cu_{0,25}Ti_{0,25}O₃ reducido por 18 horas.

	YMn _{0,5} Cu _{0,25} Ti _{0,25} O ₃ <i>P6₃/mmc</i>	YCuO ₂ <i>P6₃/mmc</i>	Y ₂ O ₃ <i>Ia-3</i>	MnO <i>Fm-3m</i>
a (Å)	3,6045(6)	3,5396(8)	10,5444(3)	4,2802(2)
c (Å)	11,3173(4)	11,6926(4)	-----	-----
V (Å³)	127,346(61)	126,874(67)	1172,389(643)	78,415(70)
Factores de ajuste	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ²
	3,27	4,53	3,02	2,25