

SÍNTESIS Y ESTUDIO DEL COMPUESTO YMnO_3 PURO Y DOPADO COMO
MATERIALES DE ÁNODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE SOFC

ZULMA LILIANA MORENO BOTELLO

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

2012

SÍNTESIS Y ESTUDIO DEL COMPUESTO YMnO_3 PURO Y DOPADO COMO
MATERIALES DE ÁNODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE SOFC

ZULMA LILIANA MORENO BOTELLO

Trabajo de Grado Presentado como requisito para
Optar por el título de Ingeniero Químico

Directores

Ph.D. GILLES HENRI GAUTHIER
, Ph. D. ALBERTO CANEIRO

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

2012

A mi hermanita...

Gracias por cada lección de vida y porque confías en mí en todo momento.

Sé que en estos momentos te sientes decaída, pero quiero que sepas que yo estaré siempre aquí, hasta que vuelvas a sonreír.

También sé que no puedo hacer que dejes de sentir temor algún día de tu vida, no obstante yo estaré ahí para que me cuentes todas tus tristezas y desilusiones.

No puedo evitar que caigas, pero te ofrezco mi mano y mi hombro para que te sujetes, y no vuelvas a tropezar. No juzgaré las decisiones que tomes en un futuro, sólo te apoyaré.

Sé que cuando estés lejos no podré evitar que sufras si te parten el corazón, pero quiero que sepas que ahí estaré para llorar contigo y armarlo de nuevo para que vuelvas a amar. Sé que no puedo decirte quién eres, ni quién deberías ser, sólo puedo quererte como eres y ser tu amiga.

Sé que no puedo impedir que te alejes de mí, pero desearé que seas feliz, y esperaré que vuelvas algún día...

Te amo con toda mi alma.

AGRADECIMIENTOS

Por llevarme caminando de su mano por la vida agradezco especialmente a mis papás, también a my Andrew por creer que yo puedo lograr absolutamente todo, por las palabras de aliento durante toda mi vida, y porque los tres me aman más que a nada.

Al profe Gilles por ser mi mentor, mi amigo, por exigirme al máximo para aprender a hacer las cosas como se debe, por la confianza y por ser el mejor director de proyecto que una “pupila” pueda tener. A la profe Paola por ser mi mejor amiga durante seis meses y una guía durante toda mi carrera. Al profe Fernando por siempre tener las puertas abiertas y por darnos más de tres segundos de charla cuando los necesitábamos.

A mis fieles, queridos y locos amigos de todos estos años: Juan Sebastián, José Julián, Liliana y Liseth, por estar en las buenas y en las malas, y por darme la seguridad de que seremos amigos hasta envejecer. A mis niñas lindas: Mili, Vitty, Nanita, Kely y Mafe por ser mis cómplices, mis hermanitas y mis compañeras de mil aventuras. A mis laboratoristas Oscar y Aracely (en el tono que ya saben) por los jueves mexicanos y por compartir las alegrías, tristezas y avances en el grupo GIQUE.

Gracias también a Paola Dager, Liliana Moggi, Jesús Vega, Alejandra Montenegro, Diana Garcés, César Sobrero, Juan Basbus y Silvina Pugliese por la colaboración, las enseñanzas y la amistad allá en el fin del mundo. Y finalmente, mi mayor gratitud al Centro Atómico de Bariloche (San Carlos de Bariloche, Argentina) en la persona del Dr. Alberto Caneiro, por darme la oportunidad de vivir esa gran experiencia, y por haberme permitido acceder a tantos recursos tecnológicos para llevar a buen término este proyecto.

CONTENIDO

	pág.
1. INTRODUCCIÓN	15
1.1 FUNCIONAMIENTO DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE SOFC	16
1.2 CARACTERÍSTICAS DEL ÁNODO EN UNA SOFC	18
1.3 MATERIALES REMnO_3 (RE=TIERRA RARA) CON ESTRUCTURAS PEROVSKITA O HEXAGONAL LAMINAR	20
2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA	24
2.1 SÍNTESIS POR REACCIÓN AL ESTADO SÓLIDO DE LOS COMPUESTOS $\text{Y}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ CON $\text{A} = \text{Zr}^{4+}, \text{Ca}^{2+}$	24
2.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG) EN ATMÓSFERA REDUCTORA (Ar/H ₂ /H ₂ O)	24
2.3 ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ	25
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	26
3.1 SÍNTESIS POR REACCIÓN AL ESTADO SÓLIDO DE LOS COMPUESTOS $\text{Y}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ CON $\text{A} = \text{Zr}^{4+}, \text{Ca}^{2+}$	26

3.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG) EN ATMÓSFERA REDUCTORA (Ar/H ₂ /H ₂ O)	31
3.3 ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ	34
4. CONCLUSIONES	39
5. RECOMENDACIONES	40
BIBLIOGRAFÍA	41
ANEXOS	46

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Ajuste de los parámetros estructurales del patrón de DRX de los compuestos $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ $x=0; 0,05; 0,1$.

27

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Funcionamiento de la celda de combustible SOFC.	17
Figura 2. Puntos activos para las reacciones de electrodo, dependiendo de las propiedades eléctricas del mismo (conducción electrónica únicamente o mixta tipo MIEC).	20
Figura 3. Esquema de a) Estructura tipo $YMnO_3$ de simetría hexagonal y b) Estructura tipo perovskita. Ambas con estequiometría ABO_3 donde A es una Tierra Rara y B un metal de transición.	17
Figura 4. Comparación de los patrones de difracción de los compuestos $YMnO_3$, $Y_{0,95}Zr_{0,05}MnO_3$ y $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$.	27
Figura 5. Ajuste de los parámetros estructurales del patrón de DRX del Compuesto $YMnO_3$.	28
Figura 6. Volumen de Celda y parámetros de red de los compuestos $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ con $x=0; 0,05; 0,1$	29
Figura 7. Patrones de Difracción de los compuestos $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ con $x=0; 0,05; 0,1; 0,15$.	30
Figura 8. Cantidad de vacancias generadas en función de la variación de la pO_2 a $500^\circ C$ en el $YMnO_3$.	32

- Figura 9.** pO_2 de equilibrio vs contenido de oxígeno en el $YMnO_{3-\delta}$ a temperaturas de 500°C y 600°C. 32
- Figura 10.** Diagrama de DRX de la descomposición del compuesto $YMnO_3$ después del ensayo en la termobalanza. 33
- Figura 11.** pO_2 de equilibrio vs contenido de oxígeno en el $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_{3-\delta}$ a 500°C. 34
- Figura 12.** Diagrama de DRX después del ensayo de reactividad de $YMnO_3$ con YSZ (T=1300°C-8 horas). 35
- Figura 13.** Diagrama de DRX después del ensayo de reactividad de $Y_{0,95}Zr_{0,05}MnO_3$ con YSZ (T=1300°C-8 horas). 36
- Figura 14.** Diagrama de DRX después del ensayo de reactividad de $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$ con YSZ (T=1300°C-8 horas). 37
- Figura 15.** Difusión cruzada de Y^{3+} y Zr^{4+} a la interfaz entre $YMnO_3$ y 8YSZ. 38

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Pesos Atómicos utilizados para los cálculos composicionales durante la síntesis.	46
Anexo B. Ajuste de los patrones de difracción por el método Rietveld de los compuestos sintetizados	47
Anexo C. Ajuste de los parámetros estructurales del patrón de DRX de la reactividad de los compuestos. $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ $x=0,1; 0,2; 0,3$	49
Anexo D. Cálculos para el Análisis Termogravimétrico (ATG) en atmósfera reductora (Ar/H ₂ /H ₂ O).	50
Anexo E. Datos registrados en el Análisis Termogravimétrico	49
Anexo F. Generalidades del programa FULLPROF.	54
Anexo G. Ajuste de los patrones de difracción por el método Rietveld de la mezcla de los compuestos sintetizados y el YSZ.	61
Anexo H. Ajuste de los parámetros estructurales del patrón de DRX de la reactividad de los compuestos $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ $x=0; 0,05; 0,1$ con el YSZ.	63

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y ESTUDIO DEL COMPUESTO $YMnO_3$, PURO Y DOPADO COMO MATERIALES DE ÁNODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE SOFC¹

AUTOR: ZULMA LILIANA MORENO BOTELLO²

Palabras clave: Ánodo, Celdas de Combustible de óxido sólido, Manganita de Ytrio, Estructura hexagonal.

Con base en el reciente interés en materiales de aplicación tecnológica, específicamente en el campo de energías alternativas, se estudió la familia de compuestos $Y_{1-x}A_xMnO_3$ ($A=Zr, Ca$) como posibles ánodos en Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC). Estos materiales presentan una estructura laminar de simetría hexagonal en la que el manganeso ocupa una coordinación de tipo bipirámide trigonal de átomos de oxígeno. Los compuestos se prepararon mediante el método de reacción al estado sólido, empleando reactivos Y_2O_3 , MnO_2 , ZrO_2 y $CaCO_3$ de alta pureza, que se mezclaron, prensaron y calcinaron sobre alúmina a $1400^\circ C$ y $1450^\circ C$ en aire. Luego se analizaron por medio de DRXP (Bruker D8, Bragg Brentano, $Cu-K\alpha_{1,2}$) y se observó que con $A=Zr^{4+}$, se obtienen fases puras para las composiciones $x=0,0; 0,05; 0,1$. Sin embargo, cuando $x>0,1$, se forma también una fase de tipo YSZ. Cuando $A=Ca^{2+}$, se consigue una mezcla de la fases hexagonal y perovskita. Los ensayos térmicos demostraron que $YMnO_3$ y $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$ no son estables en atmósfera de $Ar/H_2/H_2O$ para $T>500^\circ C$, lo que prohíbe su uso como ánodo en celdas SOFC. No obstante, estudios de reactividad a alta temperatura ($T=1300^\circ C$) entre $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ ($x=0,0; 0,05$ y $0,1$) y el electrolito 8YSZ (zirconia dopada con 8% de Y_2O_3) mostraron compatibilidad entre ellos, pues no se forma una fase aislante eléctrica. Además, el refinamiento usando el método Rietveld, sugiere un proceso de difusión cruzada de iones Y^{3+} y Zr^{4+} hacia la interfaz que separa los dos materiales, lo cual podría permitir un mejoramiento de la adhesión entre las fases incrementando sus propiedades electroquímicas como cátodo.

¹ Tesis de Grado.

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Dr. Gilles Henri Gauthier, Dr. Alberto Caneiro.

ABSTRACT

TÍTULO: SYNTHESIS AND STUDY OF PURE AND DOPED $YMnO_3$ COMPOUNDS FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS (SOFC) ANODE³

AUTHOR: ZULMA LILIANA MORENO BOTELLO⁴

Keywords: Anode, Solid Oxide Fuel Cells, Yttrium manganite, Hexagonal structure.

There has been a resurgence of the interest in materials for technological applications, specifically in the alternative energy field; therefore the family of $Y_{1-x}A_xMnO_3$ ($A=Zr, Ca$) compounds is studied as anode in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). These materials adopt a laminar structure of hexagonal symmetry with manganese cations in trigonal bipyramidal coordination of oxygen atoms. Samples were prepared by solid state reaction of high purity reagents Y_2O_3 , MnO_2 , ZrO_2 and $CaCO_3$, that were mixed, pressed and heat-treated on alumina at 1400 and 1450°C in air. Then there were analyzed by DRXP (Bruker D8, Bragg Brentano, $Cu-K\alpha_{1,2}$), what allowed to confirm that for $A=Zr^{4+}$, pure phases are obtained in for $x=0,0; 0,05; 0,1$. When $x>0,1$ a YSZ phase is formed. When $A=Ca^{2+}$, a mixture of the hexagonal and perovskita phases is obtained. Thermogravimetric study demonstrates that $YMnO_3$ and $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$ are not stable in $Ar/H_2/H_2O$ atmosphere in $T>500^\circ C$, what prohibits their use as anode in SOFC. Nevertheless, reactivity studies at high temperature ($T=1300^\circ C$) between $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ ($x=0,0; 0,05; \text{and } 0,1$) with 8YSZ electrolyte (doped zirconia with 8% of Y_2O_3) showed compatibility with no electrically insulating phase formation. Rietveld refinements suggest a process of crossed diffusion of Y^{3+} and Zr^{4+} toward the interface between both materials, that could allow an improvement of the adhesion between them increasing the electrochemical properties as cathode.

³ Thesis

⁴ Chemical Engineering Department Advisors. Ph.D. Gilles Henri Gauthier, Ph.D. Alberto Caneiro.

1. INTRODUCCIÓN

Con el pasar de los años, las necesidades del hombre han ido evolucionando y la naturaleza usada para satisfacerlas, ha cambiado paulatinamente. Una de las acciones que más ha influido en esta variación es el uso exhaustivo de combustibles fósiles para la generación de energía, ya que provoca altos niveles de contaminación. Por tanto, resulta importante buscar con inmediatez nuevas formas de producción energética, que además de ser accesibles económicamente y de alta eficiencia, sean menos nocivas con el entorno.

Para tales fines, se plantea una alternativa que pretende no sólo contribuir con la disminución de las emisiones tóxicas sino propender a su erradicación total. Se trata de la implementación de las celdas de combustible de óxido sólido o SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Éstas emplean hidrógeno, o teóricamente casi cualquier combustible fósil para la obtención de energía eléctrica, produciendo en el proceso cero emisiones de CO₂ o cantidades aceptables de éste, respectivamente [TU, H., y STIMMING, 2004, pág. 284]. Estos dispositivos son capaces de convertir energía química directamente a eléctrica [ECOPROCESSES, M. S., pág. 346] y constan principalmente de dos electrodos y un electrolito que se encuentra en medio de ellos. Por lo general, el electrolito se constituye de Zirconia estabilizada con Ytrio (YSZ) [SINGHAL S.C., pág 9899], como cátodo se emplean metales nobles u óxidos, muchos de estructura perovskita (ABO₃), y el ánodo es una mezcla de cerámica y metal (cermet) como Ni/YSZ o Cu/CGO (CGO=Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}) [FAGG, D., MATHER, G. y FRADE, J, 2003], entre otros. Sin embargo, los materiales usados para fabricar estas tres partes no han resultado totalmente satisfactorios en cuanto a la eficiencia y durabilidad que le proveen a la celda SOFC [EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004, pág. 1-14]. En particular, los ánodos empleados suelen tener muchos problemas cuando la celda SOFC se utiliza a alta temperatura, puesto que se da lugar a reacciones indeseadas (craqueo catalítico, por ejemplo, cuando es usado metano seco [SINGHAL S.C y

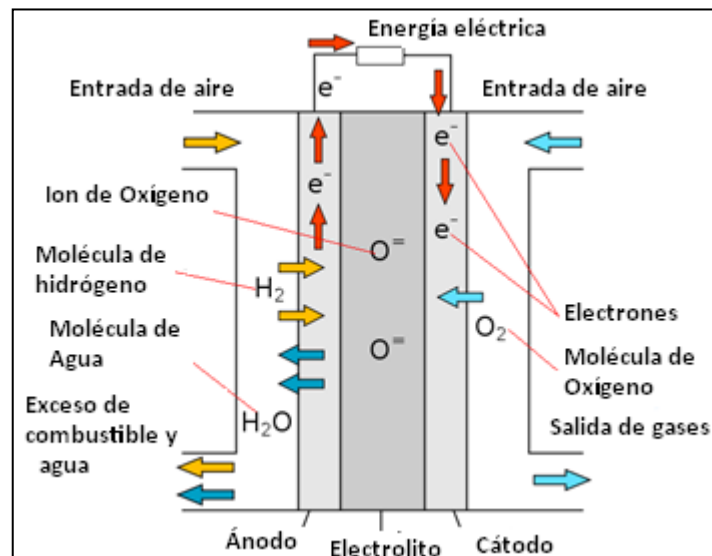
KENDALL, K., 2003. pág.9] se posibilita el envenenamiento con sustancias como azufre que acompañan a los combustibles fósiles [SINGHAL S.C y KENDALL, K. H., 2003, pág.152], y no poseen una óptima estabilidad ante los ciclos térmicos o redox [ATKINSON, A. *et al.*, 2004]. Es por ello que, en la actualidad, se pretende encontrar materiales para la fabricación de ánodos que tengan mayor tolerancia a la oxidación-reducción y al envenenamiento, que logren mayor oxidación del combustible sin formación de coque y que a su vez, sean eficientes, duraderos, fiables y viables económicamente. Tomando un rumbo diferente al de la mayoría de las investigaciones que se realizan en esta área, enfocadas en compuestos de estructura perovskita, se estudian materiales para ánodo que aunque tienen la misma estequiometría ABO_3 de éstas, forman un sistema hexagonal, lo cual, es posible dado que A es una Tierra Rara pequeña, como Y, y B es un metal de transición que adopta una coordinación poco usual (bipiramidal trigonal). Todo lo anterior encaminado a conocer el efecto de la particularidad de la estructura sobre las características anódicas cuando se encuentra en estado puro o dopado en el sitio A con cationes Ca^{2+} o Zr^{4+} .

1.1 FUNCIONAMIENTO DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE SOFC

Una celda de combustible está constituida por un electrolito denso situado entre dos electrodos porosos [SINGHAL S.C., 2007, pág. 41]. En ella se lleva a cabo la producción continua de electricidad por medio de la conversión de energía química de los reactivos, si éstos siguen siendo introducidos, y puede operarse a bajas o altas temperaturas, en función de las propiedades físicas, químicas y termomecánicas de los materiales con que se elabore. Todas las celdas de combustible tienen el mismo funcionamiento; sin embargo, las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en los electrodos son determinadas por el combustible utilizado para alimentarlas y el tipo de electrolito [EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004, p 1-2]. Por su parte, las SOFC se caracterizan por su electrolito

cerámico denso que conduce iones a alta temperatura ($T > 600$) [SINGHAL S.C y KENDALL, K., 2003,pág 9] e impide la mezcla directa de los gases de reacción por la promoción de la oxidación del combustible en dos reacciones. De este modo, como muestra la Figura 1, el cátodo es alimentado con oxígeno que se reduce a iones O^{2-} en la interfaz cátodo-electrolito, gracias a los electrones que vienen por el circuito eléctrico externo. Éstos aniones se difunden selectivamente a través del electrolito hasta llegar al ánodo; allí encuentran el hidrógeno y reaccionan catalíticamente, produciendo agua, calor y electrones, proceso que se resume con las ecuaciones (1), (2) y (3) [EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004, pág. 7-20].

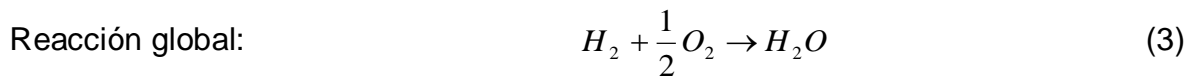
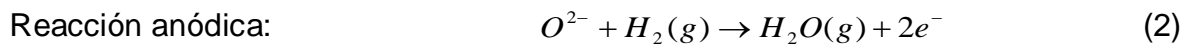
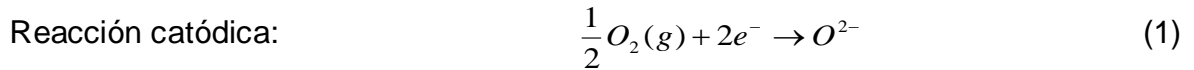
Figura 1. Funcionamiento de la celda de combustible SOFC.



Adaptada de: U.S Department of energy: "Energy efficiency & Renewable energy", 27 de agosto de 2012.

Los electrones se transportan por el circuito externo, proporcionando energía eléctrica [EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004, pág. 1-22 a 1-23]. El oxígeno

usado se capta del aire, y el hidrógeno es conseguido por electrólisis del agua, o por reformado externo o interno de algún combustible [EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004, pág. 1-2].



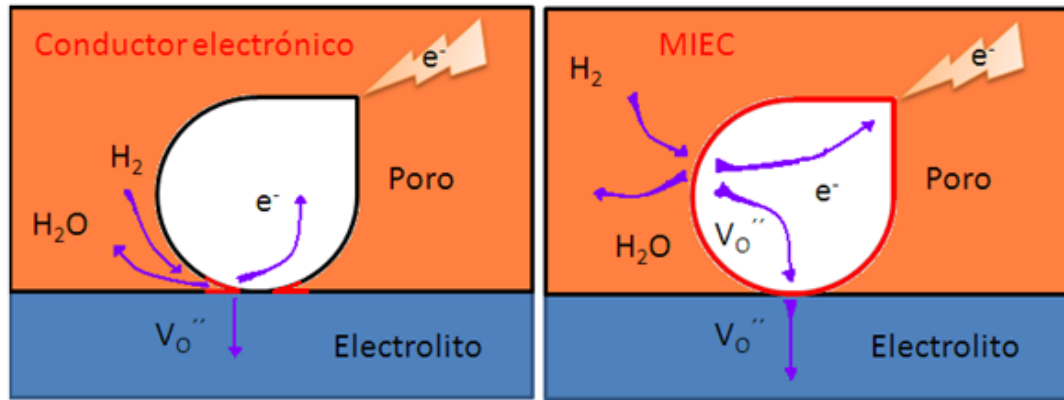
1.2 CARACTERÍSTICAS DEL ÁNODO EN UNA CELDA SOFC

Durante varios años se han fabricado ánodos de Ni/YSZ para SOFC. Sin embargo, el uso de este cermet con combustibles hidrocarbonados presenta problemas de estabilidad debido a que cataliza la formación de carbón y causa obstrucción de la porosidad a alta temperatura[SINGHAL S.C y KENDALL, K, 2003, pág. 9]. Se trató de reemplazar Ni por Cu, puesto que ambos son conductores electrónicos, y resultó ser más estable en presencia de combustibles hidrocarbonados y tener mayor tolerancia al azufre [GORTE, R., VOHS, J., y MCINTOSH, S., 2004, pág. 1]. No obstante, el desempeño de la celda se tornó deficiente, y fue preciso la incorporación de Ceria (CeO_2) para mejorar la oxidación del combustible en el punto triple donde ocurren las reacciones electroquímicas y se ponen en contacto electrodo/electrolito/gas al mismo tiempo, porque este material es capaz conducir tanto electrones como iones [GORTE, R., VOHS, J., & MCINTOSH, S., 2004, pág. 1]. Lo anterior ha llevado a que se prueben diversas combinaciones de cermet como Ni/CGO o Cu/Ceria/YSZ para intentar mejorar las características anódicas y evitar ante todo el craqueo catalítico [JIANG, S. P., y

CHAN, S. H, 2004, pág. 4405-4439]. Recientemente, se ha conocido que una de las propiedades a fortalecer en celdas SOFC es la capacidad de presentar conducción mixta (electrónica y aniónica) en los materiales de electrodos. Las primeras aproximaciones a este comportamiento se han conseguido con fluoritas deficientes en oxígeno y algunas perovskitas que permiten la movilidad de los iones O^{2-} por toda la superficie del óxido, tienen un mejor desempeño catalítico y evitan la formación de carbón. A pesar de los progresos, este tipo de estructuras son propensas a la formación de fases intermedias entre el ánodo y el electrolito (fases aislantes) que obstruyen el transporte aniónico, y ninguna de ellas ha logrado superar la buena actividad catalítica de Ni/YSZ [GOODENOUGH J.B., 2007, pág. 1-10]. Así, con las dificultades más críticas del ánodo presentes, se vislumbra que el paso a seguir es el de descubrir otros materiales que sean MIEC's (Mixed Ionic Electronic Conductors) para reemplazar los cermets. Por tal razón, el presente estudio propone electrodos hechos a base de óxidos complejos que se cree podrían tener este comportamiento, logrando:

- Alta actividad catalítica y buen rendimiento en aplicaciones al estado sólido al posibilitar que la oxidación anódica ocurra sobre toda la superficie del electrodo y no sólo en los puntos de contacto triple (Figura 2.). Esta posibilidad de tener más puntos catalíticos le permite al ánodo mayor oxidación del combustible, reacciones limpias y rápidas [HOLTALPPELS, P., VERBRAEKEN, M., BLANK, D., y BOUKAMP, B., 2005, pág. 230].
- Coeficiente de expansión térmica afín con el del electrolito para mantener la estabilidad mecánica y dimensional de la celda [SINGHAL, S. C., 2007, pág. 41].
- Estabilidad bajo condiciones altamente reductoras y cuando se somete a los ciclos redox (entre H_2 y aire a alta temperatura) [SINGHAL, S. C., 2007, pág. 42].

Figura 2. Puntos activos para las reacciones de electrodo, dependiendo de las propiedades eléctricas del mismo (conducción electrónica únicamente o mixta tipo MIEC).

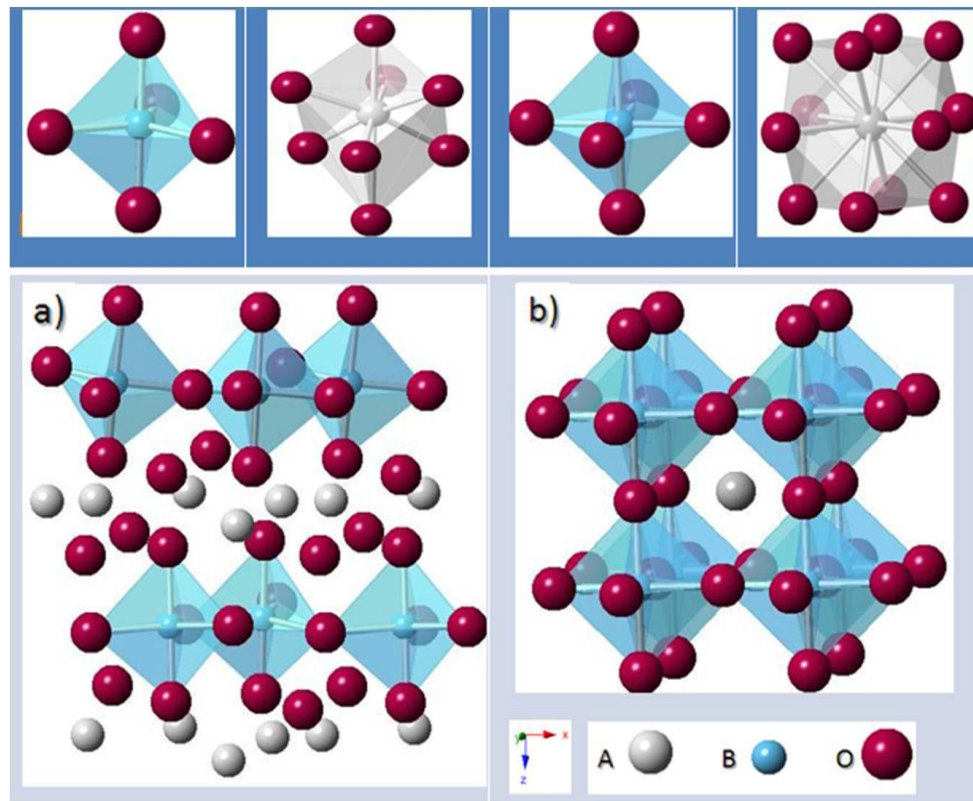


1.3 MATERIALES $REMO_3$ (RE=TIERRA RARA) CON ESTRUCTURAS PEROVSKITA O HEXAGONAL LAMINAR

Los óxidos de fórmula química $REMO_3$ pueden cristalizar en dos formas distintas en función del tamaño del ión RE (tierra rara) con respecto al ion Mn^{3+} : cuando el radio iónico es grande (La, Ce-Dy) se obtiene una estructura de tipo perovskita, pero si es pequeño (Ho-Lu; Y, Sc) aparece una estructura laminar de simetría hexagonal [VAN AKEN, B. B., MEETSMA, A., y PALSTRA, T. T., 2000, pág. 230]. La perovskita perfecta ABO_3 es un tipo de estructura cúbica, de grupo espacial $Pm-3m$ y puede visualizarse como una red tridimensional de octaedros BO_6 que comparten sus vértices; los cationes B se encuentran en el centro de los octaedros, mientras que los cationes A se localizan en el interior del hueco de coordinación 12 dejado entre los mismo (Figura 3b)). Aunque parece que casi cualquier elemento de la tabla puede adoptar esta estructura, se han encontrado gran parte de esos óxidos con el sitio A es ocupado por Tierras Raras, y metales de transición en los sitios B [GARCÍA, J., 2007], dado que en algunas ocasiones presentan conductividad mixta por mecanismos de saltos electrónicos (mecanismo

de pequeño polarón, que corresponde a una deformación en la red que se extiende una distancia menor, o del mismo orden del parámetro de red [SOLÍS D., 2007, pág. 11] y por la existencia de vacancias de oxígeno, respectivamente, estos óxidos se han usado desde hace varios años para fabricar cátodos, y con menos frecuencia, ánodos de SOFC.

Figura 3. Esquema de a) Estructura tipo $YMnO_3$ de simetría hexagonal y b) Estructura tipo perovskita. Ambas con estequiometría ABO_3 donde A es una Tierra Rara y B un metal de transición.



La estructura ABO_3 de tipo hexagonal pertenece al grupo espacial $P6_3cm$ [ZHOU, H., DENYSZY, J.C, y GOODENOUGH J.B., 2005, pág. 224401-2]. Se construye de bipirámides trigonales BO_5 que comparten sus vértices con tres más, formando

láminas, estas están separadas por capas de cationes A localizados entre los iones oxígeno que enlazan los primeros (Figura 3a)). Las bipirámides se forman cuando tres iones O^{2-} rodean a un ión B en el plano perpendicular al eje c, y otros dos se ubican debajo y encima de él según el mismo eje. De la unión de estas figuras se forma un hoyo triangular que es ocupado por las bipirámides de la siguiente capa. En este caso los iones A tienen un número de coordinación de ocho (en lugar de doce como en la perovskita): seis iones oxígenos ecuatoriales y dos apicales [GIBBS, A. S., KNIGHT, K. S., y LIGHTFOOT, P., 2011, pág. 094111-1]. En la posición B se encuentran cationes de metales de transición como Mn.

La estabilidad de la estructura con respecto a la perovskita está sujeta a dos condiciones: en primer lugar un valor bajo ($t < 0,85$ [VAN AKEN B., BOS J., DE GROOT R., & PALSTRA T.T, 2001]) del factor de tolerancia $t = (r_A + r_O) / ((r_B + r_O) * \sqrt{2})$ donde r_A es el radio del sitio A, r_B el radio del sitio B y r_O el radio del anión del oxígeno. Esto implica que cuando el factor de tolerancia cae a un determinado valor, por ejemplo porque el catión de A es pequeño, la estructura hexagonal es más estable que la perovskita. En segunda instancia, se encuentra la gran capacidad que tienen los cationes Mn^{3+} (configuración d^4) del tipo Jahn-Teller para adoptar una coordinación bipiramidal trigonal en lugar de formar un octaedro. La combinación de ambos efectos lleva a la aparición de la estructura hexagonal [MOURE, C. *et al*, 1999, pág. 417-420].

En este punto cabe señalar que para un valor intermedio del radio iónico las tierras raras (como es en realidad el caso del Y^{3+}), algunos autores reportan la posible estabilización de cualquiera de los dos tipos de estructuras descritas anteriormente [VAN AKEN, B. B., MEETSMA, A., y PALSTRA, T. T., 2000, pág. 230]. Sin embargo, nuestro enfoque es únicamente estudiar el $YMnO_3$ hexagonal, el cual puede obtenerse cuando la síntesis en estado sólido se hace en aire a presión ambiente y una temperatura de alta (típicamente $1400^\circ C$) [GIBBS, A. S., KNIGHT, K. S., y LIGHTFOOT, P., 2011, pág. 094111-1].

La matriz hexagonal de YMnO_3 puede aceptar iones de otros elementos, modificando sus propiedades pero no su estructura, dependiendo también del factor de tolerancia t . Así, se ha encontrado que el catión Y^{3+} puede ser sustituido por Zr^{4+} formando una solución sólida $\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{MnO}_3$ hexagonal para las composiciones $x < 0,3$, ya que la diferencia entre sus radios iónicos no es muy grande y el factor de tolerancia se encuentra en el intervalo $0,85 > t > 0,82$ para las composiciones hasta $x = 0,3$. Este tipo de compuestos se preparan por el método de síntesis al estado sólido en temperaturas entre 1073-1673 K, y se comprobó su existencia con la técnica de Difracción de Rayos X. El dopado con Zr^{4+} permite la presencia de valencia mixta $\text{Mn}^{2+}\text{-Mn}^{3+}$ en lugar de la acostumbrada $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$, y hace que los parámetros de red a y c decrezcan al aumentar la cantidad del catión tetravalente [VAN AKEN B, BOS J., DE GROOT R y PALSTRA T.T., 2001)]. No obstante lo anterior, otro trabajo indica que no es posible obtener la monofase hexagonal en concentraciones mayores a $x = 0,1$ ya que se precipita ZrO_2 [KATSUFUJI, T. *et al*, 2002, pág. 134434-2].

Por otro lado, algunos autores indican que también es posible sustituir cationes Ca^{2+} en el sitio Y^{3+} en el compuesto YMnO_3 , conservando la estructura, siempre que la composición tenga $x < 0,22$ [MOURE, C. *et al*, 1999, pág. 418]. En este caso, se tiene una valencia mixta de $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ que le provee un estado de mayor conducción a la estructura, que cuando se dopa con Zr [VAN AKEN B., BOS J., DE GROOT R., y PALSTRA T.T., 2001, pág. 125127-3]. Los compuestos $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ han sido sintetizados en aire por el método de estado sólido a temperaturas de 1300 a 1400°C [MOURE, C. *et al*, 1999, pág. 418]. Sin embargo, otros estudios afirman que para todo $x \neq 0$ en $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ se obtiene una mezcla de fases hexagonal y ortorrómbica, o únicamente una fase ortorrómbica tipo perovskita [VEGA, D. *et al*, 2001, pág. 458-463]. Hace parte de este trabajo aclarar la posibilidad de dopar el sitio A de la estructura por un ion aliovalente, para permitir un aumento de la conductividad eléctrica en el material.

2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

2.1 SÍNTESIS POR REACCIÓN AL ESTADO SÓLIDO DE LOS COMPUESTOS $Y_{1-x}A_xMnO_3$ CON $A = Zr^{4+}, Ca^{2+}$

El compuesto $YMnO_3$ se preparó con los reactivos Y_2O_3 (Alfa Aesar, 99.9%, precalcinado a $1000^\circ C$ por 3 horas) y MnO_2 Alfa Aesar, 99.9%, secado a $150^\circ C$ por 3 horas). Las cantidades estequiométricas apropiadas de estos precursores se mezclaron en un mortero, se prensaron en pastillas de 8 mm de diámetro con 100 kg/cm^2 , y posteriormente, se trataron térmicamente sobre una placa de alúmina a $1400^\circ C$ durante 12 horas, en aire y a presión normal. Para obtener los compuestos de la serie $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3$ se usó ZrO_2 (calcinado a $1000^\circ C$ por 3 horas) y los reactivos mencionados anteriormente. Las pastillas se trataron térmicamente en botes de alúmina y sobre laminas de platino, para las mayores composiciones (ya que reaccionaban fuertemente con la alúmina), a $1400^\circ C$, $1450^\circ C$ y $1500^\circ C$, en períodos de 12 horas, en aire y a presión normal, con remolidas intermedias. Se sintetizaron compuestos de estequiometría $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ $x = 0,1; 0,2; 0,3$ con el precursor $CaCO_3$ (Alfa Aesar, 99,5%, calcinado a $500^\circ C$) en lugar de ZrO_2 . El tratamiento térmico de las pastillas se hizo a $1400^\circ C$ sobre botes de alúmina. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento en cada paso fueron de $4^\circ C/\text{min}$ para todos los casos. La caracterización de las muestras se hizo mediante análisis por DRXP (Difracción de Rayos X, Bruker D8, Bragg Bentano, $Cu-K\alpha_{1,2}$).

2.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG) EN ATMÓSFERA REDUCTORA ($Ar/H_2/H_2O$)

Una cantidad de 500 mg de polvo de cada material puro se sometió a un ATG en una termobalanza de alta precisión ($\pm 10 \mu g$ a $1100^\circ C$). Este dispositivo se

encuentra conformado por una microbalanza, un horno de temperatura controlada y un sistema para registro. La microbalanza posee dos brazos, en cada uno de los cuales se coloca un crisol de alúmina de 10mm de alto y 3 mm de diámetro, uno contiene la muestra y el otro una sustancia de referencia. Cuando la muestra y la referencia son calentadas a una velocidad constante, las diferencias de temperatura y masa entre la referencia y la muestra son registradas por los sensores, por lo tanto puede cuantificarse [TOBIA, D., 2011].

El experimento se realiza a temperatura constante de 500°C, en una atmósfera reductora húmeda formada con dos flujos: uno de 80 ml/min de Ar (pureza $\geq 99.998\%$), y otro de 20 ml/min de una mezcla de 10% H_2 /Ar; por lo que al final se tiene una concentración de 2% H_2 . Además, existe un sistema electroquímico de bomba-sensor de oxígeno acoplado a la termobalanza. Por medio de éste, se controla la presión parcial de oxígeno (pO_2) variando la intensidad de la corriente en el sistema electroquímico. A altas temperaturas, la fácil difusión de iones O^{2-} dentro de la muestra permite alcanzar el equilibrio termodinámico entre una atmósfera con una pO_2 determinada y la muestra. Debido a esto un cambio en la pO_2 , provoca una disminución en el contenido de oxígeno del material, reflejado en una disminución de la masa de la muestra. De esta manera, se tiene un control preciso del contenido de oxígeno, registrando (i) el voltaje resultante cuando se aplica una intensidad de corriente y calculando los valores de las presiones parciales con la Ley de Nernst (Ver Anexo D), (ii) y también el valor de masa en la cual el sistema es estable (no presenta cambio en el tiempo).

2.3 ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ

En un mortero de ágata se mezclaron cantidades iguales en masa de cada uno de los compuestos sintetizados con el electrolito de composición 8% Y_2O_3 en ZrO_2 (TZ-8Y, Tosoh Corporation), cuyo grupo espacial es cúbico ($Fm-3m$). La

distribución de las dos fases en el polvo resultante se analizó por medio de la técnica de DRX. Luego, se hicieron pastillas que fueron sinterizadas a 1300°C durante 8 horas. Finalmente, se hizo un estudio por difracción de rayos X para observar eventuales cambios de la mezcla después del tratamiento térmico.

3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 SÍNTESIS POR REACCIÓN AL ESTADO SÓLIDO DE LOS COMPUESTOS

$Y_{1-x}A_xMnO_3$ CON $A= Zr^{4+}, Ca^{2+}$

El análisis de los diagramas de difracción usando el programa Crystallographica Searchmatch (Versión 2,0; 3,1, Oxford Cryosystems, www.oxcryo.com) permite identificar una forma monofásica con la estructura hexagonal laminar $P6_3cm$ deseada, para los compuestos de la serie $Y_{1-x}A_xMnO_3$ con $A= Zr^{4+}$ para $x=0; 0,05; 0,1$, siendo necesarios varios ciclos de calcinación y una temperatura de 1450°C para síntesis de las manganitas dopadas, mientras que sólo se fue requerido un tratamiento térmico durante 8 horas a 1400°C, para obtener $YMnO_3$. Estos hechos refutan los resultados obtenidos por Van Aken B., De Groot R., y Palstra T.T., 2001, que afirmaban la obtención de una fase para todas las composiciones con $x<0,3$. Por otro lado, en comparación con el del $YMnO_3$, los patrones de difracción de los compuestos que contienen Zr presentan desplazamiento de la mayoría de los picos hacia ángulos altos a medida que aumenta la cantidad de elemento sustituido, aunque picos como los que aparecen en $2\theta=29,06^\circ$ y $2\theta=30,12^\circ$ permanecen inalterados (Figura 4). Lo anterior, sugiere una contracción en la celda con el ascenso del valor de x , que es consecuente con la disminución del parámetro de red c . El refinamiento por el método Rietveld de los parámetros estructurales utilizando los datos de DRX [RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J., 2001] permite determinar con alta precisión los parámetros de red de cada una de las muestras (Tabla 1).

Figura 4. Comparación de los patrones de difracción de los compuestos YMnO_3 , $\text{Y}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{MnO}_3$ y $\text{Y}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{MnO}_3$

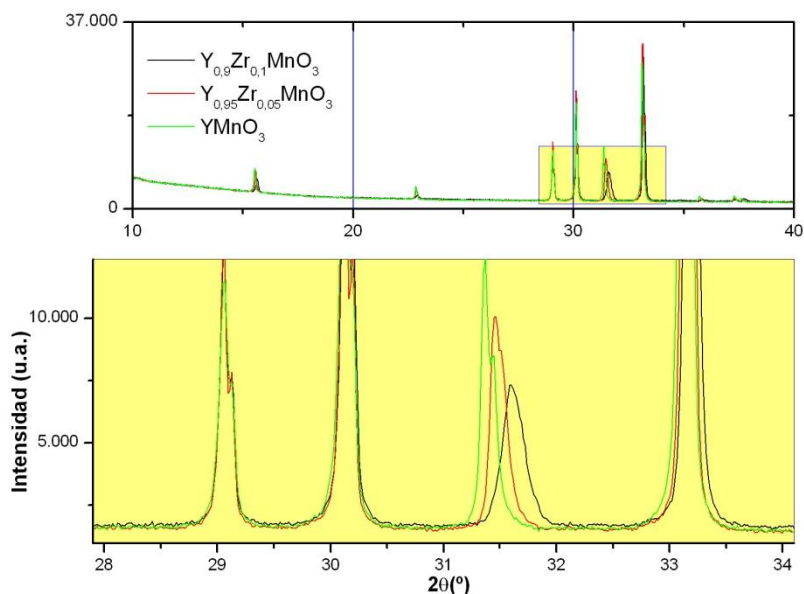


Tabla 1. Ajuste de los parámetros estructurales del patrón de DRX de los compuestos $\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{MnO}_3$ $x=0; 0,05; 0,1$.

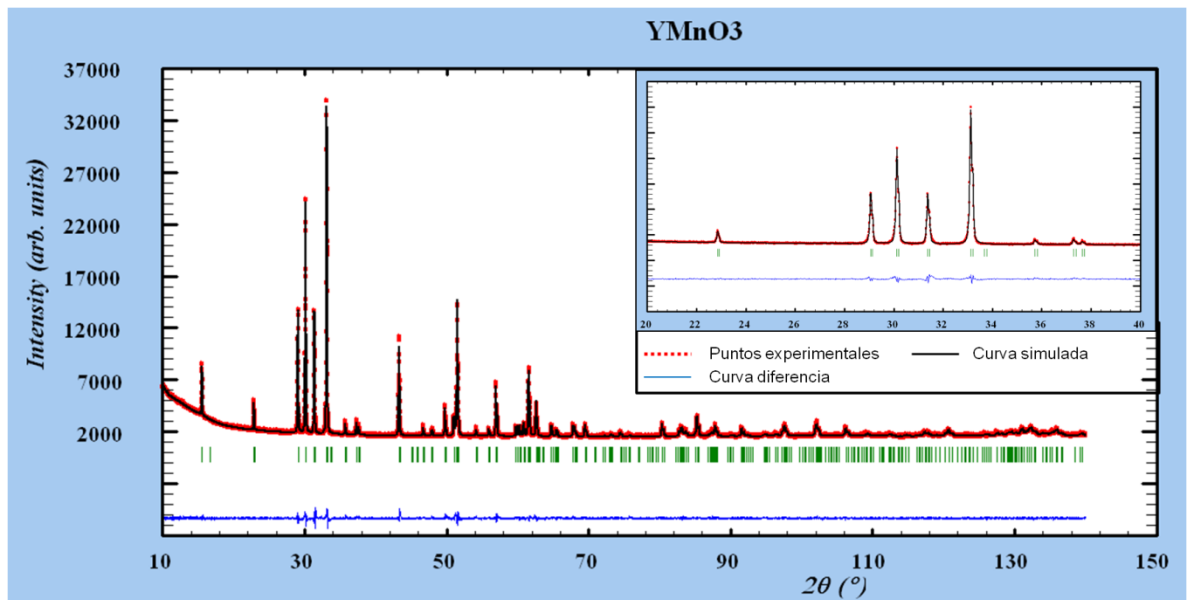
$\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{MnO}_3$	a (Å)	c(Å)	V(Å ³)	Factores de ajuste			
				R_p (%)	χ^2 (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)
x=0	6,14031(12)	11,3952(3)	372,077(14)	R_p (%)	2,54	χ^2 (%)	1,62
				R_{wp} (%)	3,40	R_{exp} (%)	2,67
x=0,05	6,14060(13)	11,3637(3)	370,084(15)	R_p (%)	2,90	χ^2 (%)	2,42
				R_{wp} (%)	4,23	R_{exp} (%)	2,72
x=0,1	6,14118(18)	11,3179(5)	369,658(20)	R_p (%)	3,30	χ^2 (%)	4,11
				R_{wp} (%)	5,16	R_{exp} (%)	2,54

R_p : Residuo del factor de Bragg R_{wp} : Residuo del patrón pesado R_{exp} : Valor esperado χ^2 : Ajuste de bondad

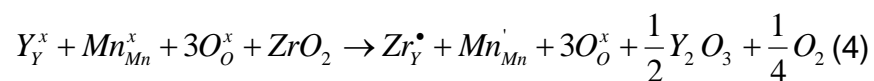
Un ejemplo de ello, se muestra en la Figura 5. En la Figura 6 están representadas las evoluciones de los parámetros de red a y c en función de la composición x.

Globalmente, el volumen de la celda disminuye cuando x aumenta, lo que es consecuente con el valor del radio iónico de Zr^{4+} ($r_{Zr^{4+}}=0,84 \text{ \AA}$) menor que el radio iónico del Y^{3+} ($r_{Y^{3+}}=1,019 \text{ \AA}$) [SHANNON, R., 1976, pág. 753].

Figura 5. Ajuste de los parámetros estructurales del patrón de DRX del Compuesto $YMnO_3$.

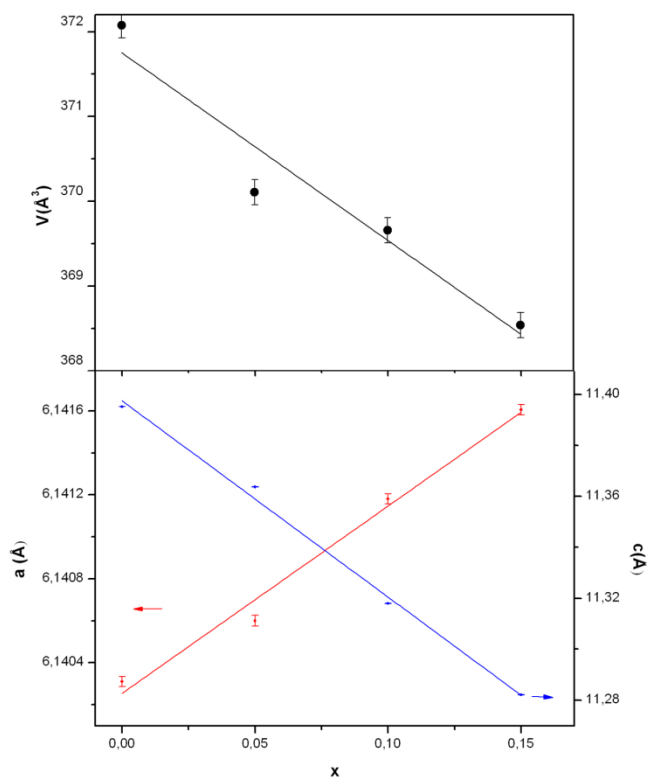


Detalladamente, se observa que el parámetro a aumenta ligeramente mientras que c disminuye fuertemente, lo que corresponde a una disminución de la deformación de la estructura según el eje c que resulta en un descenso del volumen de celda. Una posible explicación sería el cambio de número de oxidación del manganeso, típicamente de $Mn^{3+}(d^4)$ a $Mn^{2+}(d^5)$ para compensar la incorporación de Zr^{4+} en lugar de Y^{3+} según la reacción que sigue:



Al contrario de $Mn^{3+}(d^4)$, el ion $Mn^{2+}(d^5)$ no es un ion Jahn-Teller así que su presencia debe probablemente disminuir la deformación de las bipirámides, y por ende de la celda según c . Un análisis más detallado incluyendo el refinamiento de las posiciones atómicas (que no se realizó) podría confirmar esta hipótesis, pero cabe anotarse que la intensidad relativa de varios picos, en particular los que aparecen a 2θ de $22,95^\circ$ y $31,4^\circ$, cambia con el aumento en el contenido de x , lo que significa una redistribución de la posición de los átomos en la celda.

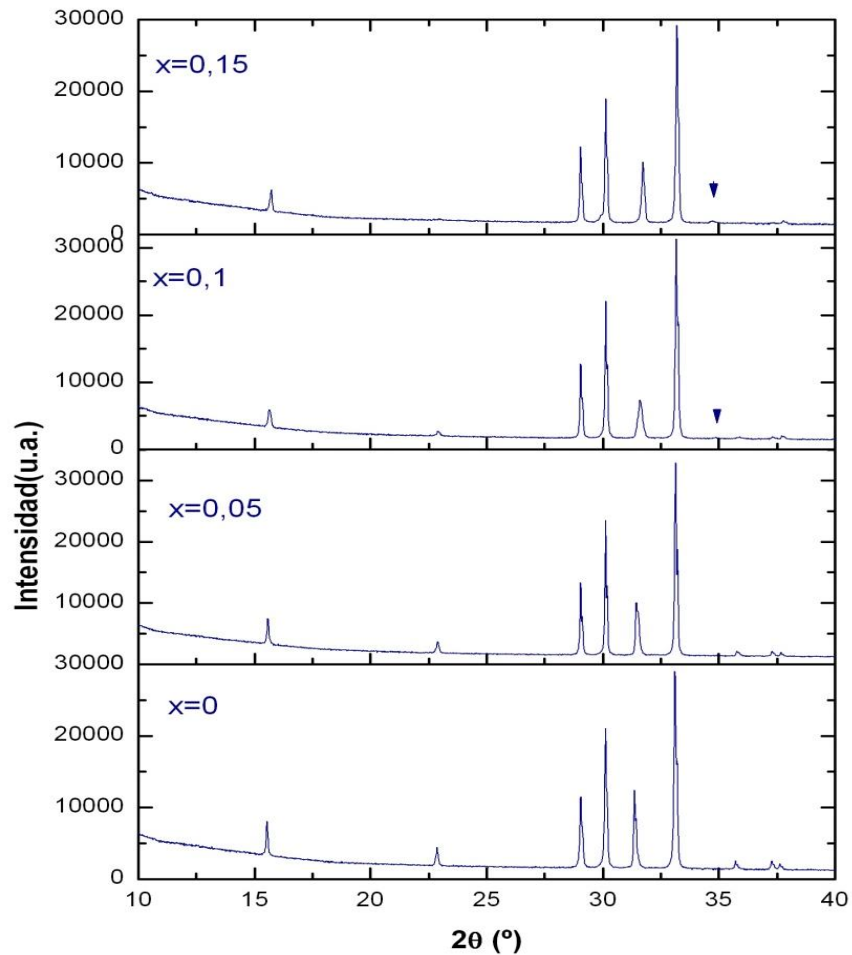
Figura 6. Volumen de Celda y parámetros de red de los compuestos $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ con $x=0; 0,05; 0,1$



Por su parte, los materiales sintetizados con $x=0,15; 0,2; 0,3$ exhiben la fase hexagonal esperada, y un porcentaje de una fase cúbica del tipo YSZ, que es casi imperceptible para la composición $x=0,1$ en el pico $2\theta=34,9^\circ$ pero que se torna

más intenso desde $x=0,15$ (Figura 7), reafirmando las aseveraciones de KATSUFUJI (2002).

Figura 7. Patrones de Difracción de los compuestos $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ con $x=0$; 0,05; 0,1; 0,15.



Cabe resaltar que la presencia de la fase YSZ para las composiciones $x>0,1$ no resulta problemática y de hecho puede resultar beneficiosa para la conductividad y compatibilidad con el electrolito usado más comúnmente, en la potencial aplicación de estos materiales como ánodo de SOFC. Pero de manera formal, es

posible afirmar que se haya llegado al límite de solubilidad del catión Zr^{4+} en la matriz hexagonal $YMnO_3$ en $x \approx 0,1$.

En contraste con lo anterior, los difractogramas de los compuestos $Y_{1-x}A_xMnO_3$ con $A = Ca^{2+}$ para $x = 0,1; 0,2; 0,3$ evidencian que no es factible obtener un material monofásico para cualquier valor de x cuando el tratamiento térmico se realiza a condiciones normales, porque siempre se observan las estructuras hexagonal y una fase de tipo perovskita de grupo espacial $Pnma$ como afirma VEGA (2011). A pesar de esto, un refinamiento de los parámetros de red de las estructuras (Anexo C) demuestra que se logra incorporar un pequeño porcentaje de Ca en la matriz hexagonal, puesto que los valores de a y c de los compuestos dopados son ligeramente mayores a los del $YMnO_3$ puro. De esa forma se obtienen las fases $P6_3cm$ y $Pnma$ ambas con un porcentaje de Ca para los contenidos $x = 0,1; 0,2$ y una fase ortorrómbica pura para $x = 0,2$.

3.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG) EN ATMÓSFERA REDUCTORA (Ar/H₂/H₂O)

El compuesto $YMnO_3$ sometido a una atmósfera reductora a una temperatura de $500^\circ C$, se estabiliza en diversos valores de pO_2 . El material se convierte en $YMnO_{3-\delta}$, un óxido no estequiométrico y es capaz de generar portadores de acuerdo a la expresión (20) del Anexo D, como se observa en la Figura 8. Este valor de la pendiente $0,15469 \approx 0,1667$, demuestra que en estas condiciones la generación de electrones se compensa formando principalmente vacancias de oxígeno doblemente ionizadas.

No obstante, con el aumento de la temperatura, disminuye la estabilidad del $YMnO_{3-\delta}$, puesto que a $500^\circ C$ se equilibra en un rango de $0,249 < (pH_2/pH_2O) < 19,852$ y en uno más estrecho en órdenes de magnitud de

$0,232 < (p_{H_2}/p_{H_2O}) < 1,381$ a $T=600^\circ\text{C}$, como lo muestra la Figura 9 donde luego de la línea horizontal no se puede determinar un punto de equilibrio.

Figura 8. Cantidad de vacancias generadas en función de la variación de la pO_2 a 500°C en $YMnO_3$.

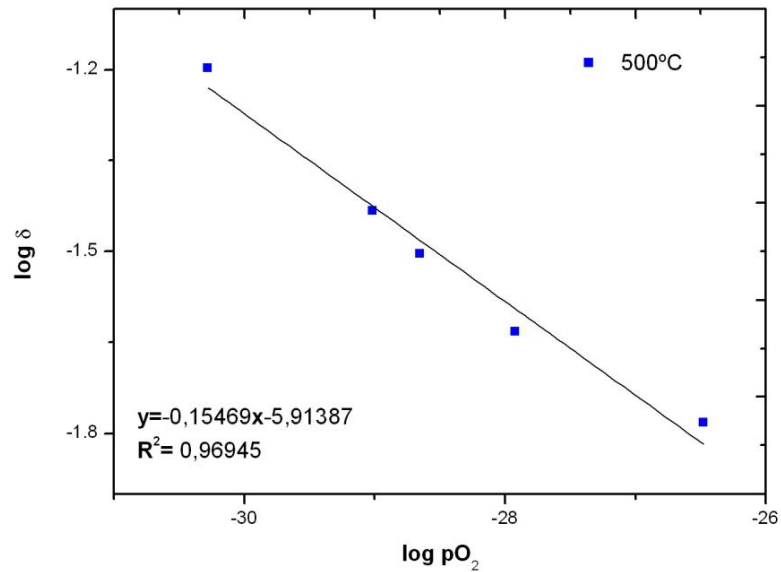
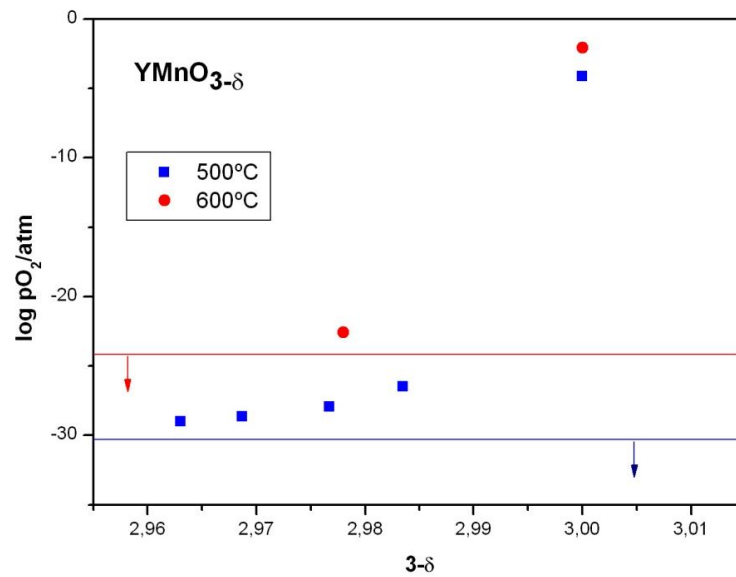


Figura 9. pO_2 de equilibrio vs contenido de oxígeno en el $YMnO_{3-\delta}$ a temperaturas de 500°C y 600°C .



A 600°C y pO_2 menores a $2,50 \times 10^{-23}$ atm, una cantidad el compuesto $YMnO_3$ se descompone, como lo indica la ausencia de estabilización en el valor de δ . Por medio de la técnica de difracción de rayos X, se puede confirmar la descomposición del material en los óxidos Y_2O_3 y MnO (Figura 10).

Figura 10. Diagrama de DRX de la descomposición del compuesto $YMnO_3$ después del ensayo en la termobalanza.

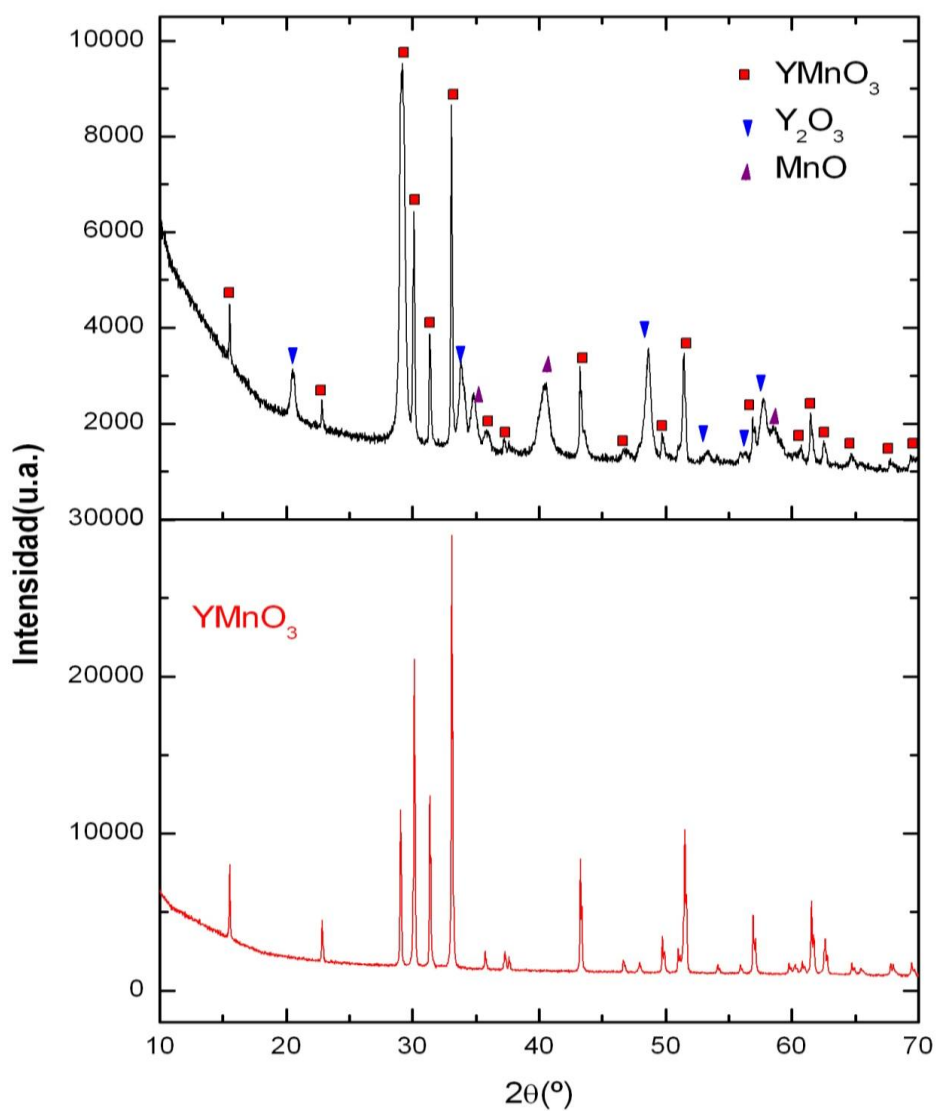
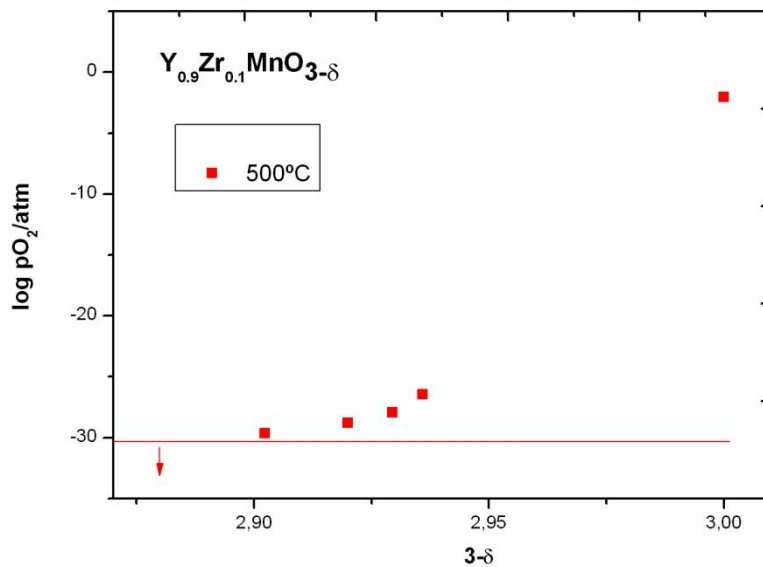


Figura 11. pO_2 de equilibrio vs contenido de oxígeno en $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_{3-\delta}$ a $500^\circ C$.



Por su parte, el $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_{3-\delta}$ se equilibra a $500^\circ C$ en un rango de $0,251 < (pH_2/pH_2O) < 20,586$ (Figura 11), es decir, se llega a un orden de magnitud menor aunque notablemente similar de pO_2 con el compuesto sin dopar a la misma temperatura, lo que significa que la estabilidad del sistema no es mejorada con el dopamiento de la estructura.

3.3 ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ

Las diferentes mezclas que contenían 50wt% de la cantidad de cada uno de los compuestos $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ con $x=0; 0,5; 0,1$ y 50wt% del electrolito YSZ, muestran un interesante comportamiento cuando son tratadas térmicamente a $1300^\circ C$, ya que a las condiciones mencionadas las estructuras hexagonal de los materiales sintetizados y cúbica del YSZ son capaces de convivir y pueden distinguirse fácilmente en el patrón de difracción (Figuras 12 a 14); no se presenta la formación de ninguna otra fase ni la descomposición de las fases ya existentes.

Figura 12. Diagrama de DRX después del ensayo de reactividad de YMnO_3 con YSZ ($T=1300^\circ\text{C}$ -8 horas)

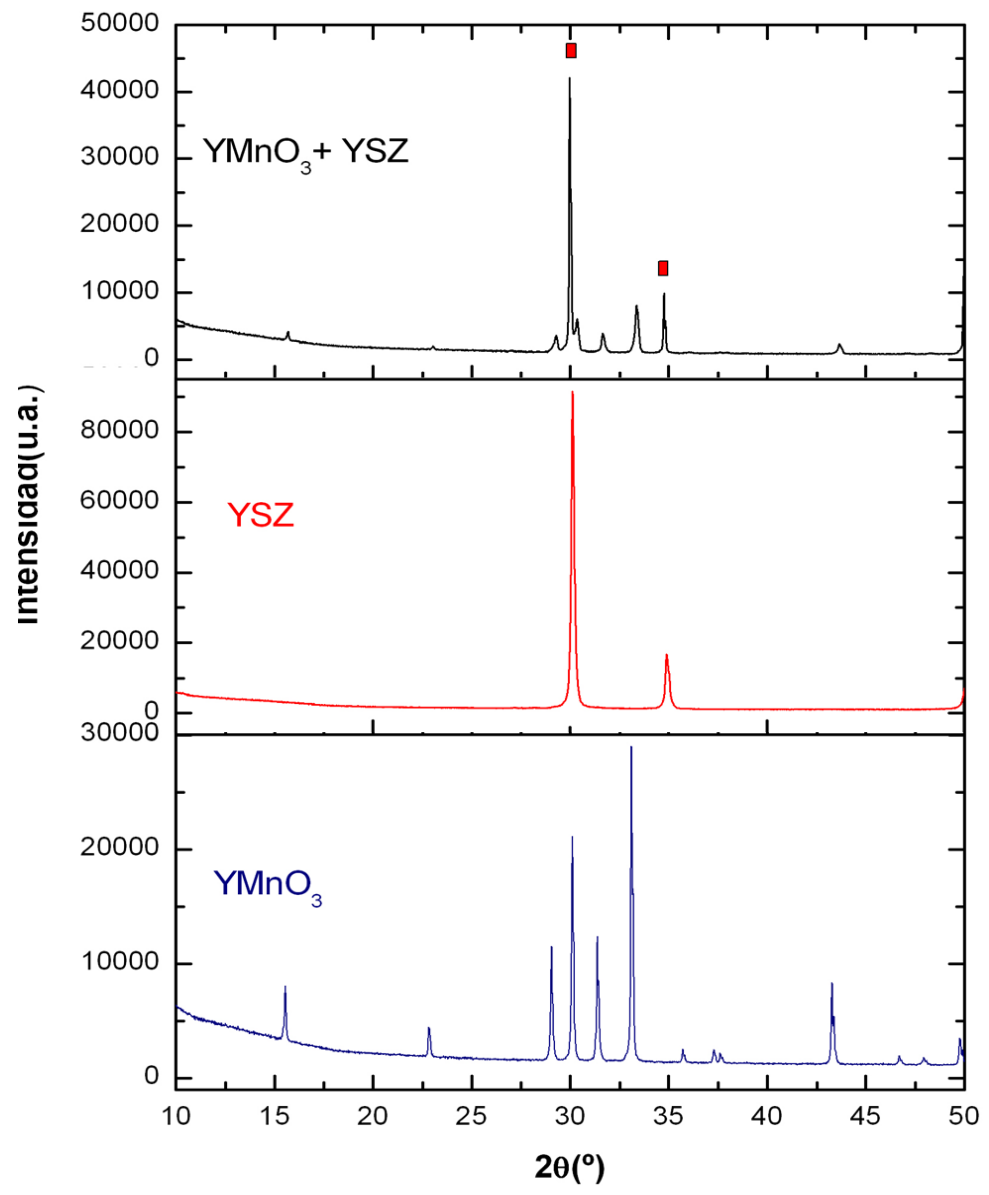


Figura 13. Diagrama de DRX después del ensayo de reactividad de $Y_{0,95}Zr_{0,05}MnO_3$ con YSZ ($T=1300^{\circ}C-8$ horas)

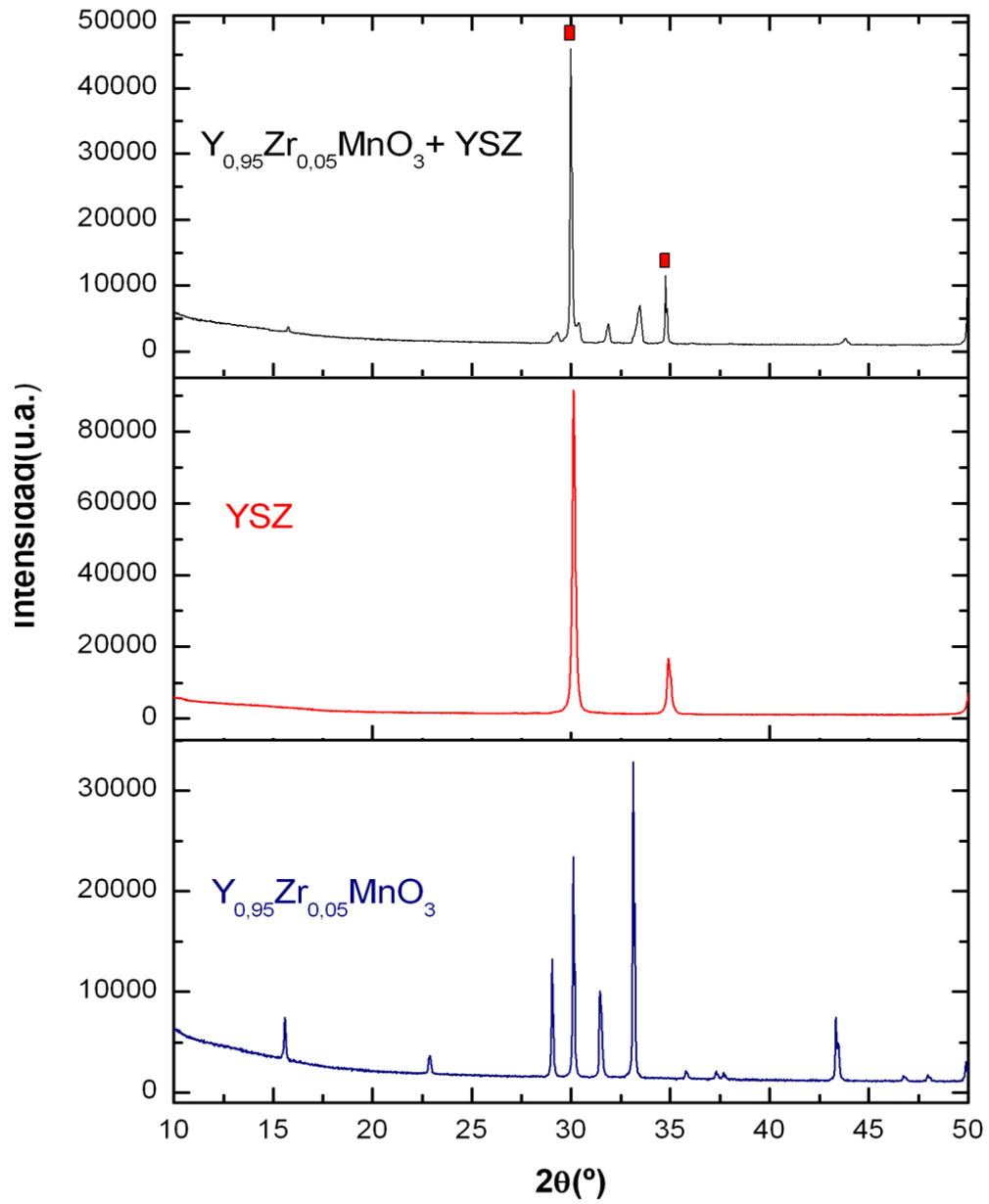
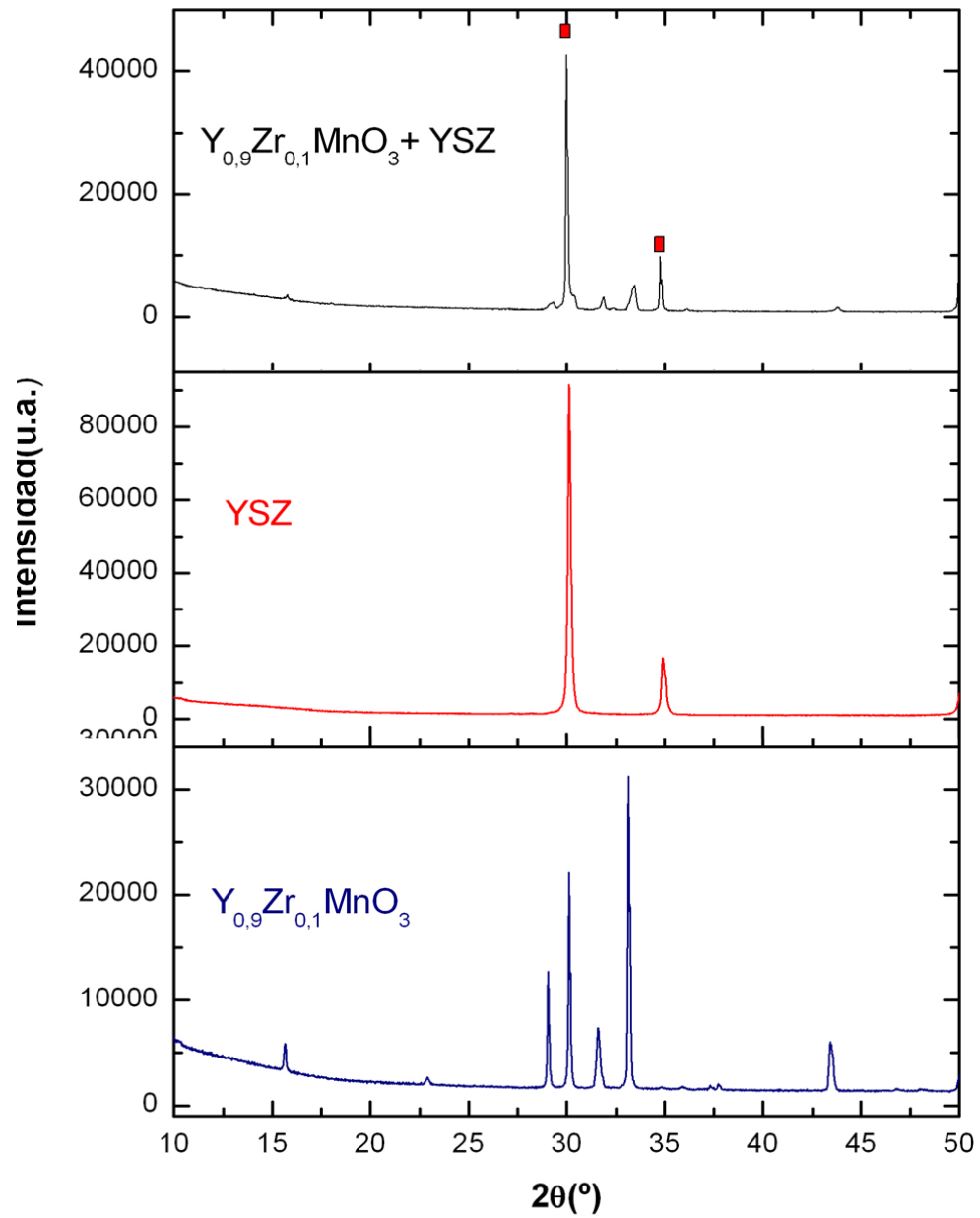


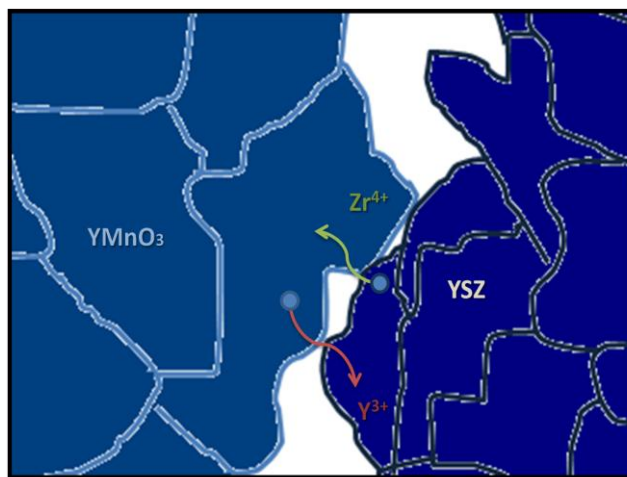
Figura 14. Diagrama de DRX después del ensayo de reactividad de $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$ con YSZ ($T=1300^{\circ}C-8$ horas)



No obstante lo anterior, las estructuras de los compuestos no se mantienen inalteradas, dado que los picos en los difractogramas se mueven a la derecha para la fase hexagonal y por ende los parámetros de red a y c de los materiales

$Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ ($x=0; 0,05; 0,1$) presentan una notable disminución, en comparación con sus valores iniciales anotados en la Tabla 1. Por su parte, el parámetro de red a del YSZ se incrementa en todos los casos. Los parámetros obtenidos del refinamiento Rietveld para las mezclas se observan en el Anexo H. Esto sugiere que a la interfaz entre los granos de de YSZ y $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ se da un fenómeno en el que los iones Y^{3+} , (de radio iónico más grande que los de Zr^{4+}), migran hacia el electrolito, mientras que los cationes Zr^{4+} se mueven hacia la manganita (Figura 15).

Figura 15. Difusión cruzada de Y^{3+} y Zr^{4+} a la interfaz entre $YMnO_3$ y 8YSZ



Esto indica la perfecta compatibilidad entre los compuestos sintetizados y este electrolito. Además, esta difusión cruzada de los iones Zr^{4+} e Y^{3+} sugiere un beneficio en términos de adhesión de las dos fases, al momento de sintetizar una sobre la otra.

4 CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar exitosamente compuestos $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ de fase hexagonal ($P6_3cm$) hasta un contenido de $x \approx 0,1$, y se comprobó que para los materiales $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ con $x \leq 0,3$ se obtenía una mezcla de fases hexagonal y tipo perovskita ($Pnma$).

El hecho de que la solubilidad del ión Zr en la matriz $YMnO_3$ resultara ser de sólo aproximadamente $x \approx 0,1$, no permite un mejoramiento significativo de la estabilidad del compuesto en medio reductor con el aumento del contenido del dopante, por tal razón se podrían probar otras sustituciones de más alta solubilidad.

Este estudio preliminar de los compuestos de la familia $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ de estructura hexagonal, muestra que estos materiales no cumplen con todas las características requeridas para ser utilizados como ánodo en celdas SOFC de alta temperatura. Sin embargo, los resultados de los estudios de su reactividad con el electrolito YSZ, revelan su gran potencial para ser aprovechados como cátodo en los mismos dispositivos.

5. RECOMENDACIONES

Es necesaria la realización de ensayos más profundos como lo son: mediciones eléctricas, estudio de la estabilidad de la estructura a diferentes temperaturas en aire por medio de la técnica Difracción de rayos X (y quizás de neutrones) y la elaboración de celdas electroquímicas, para caracterizar correctamente el material como cátodo.

La particular estructura laminar con bipirámides trigonales de los materiales sintetizados, podría exhibir propiedades electrocatalíticas interesantes incluyendo el favorecimiento de la difusión iónica, por lo tanto, sería conveniente además, del zirconio, intentar otros dopamientos para la matriz YMnO_3 tratando de estabilizarla en medio tanto oxidante como reductor.

BIBLIOGRAFÍA

ATKINSON, A. y otros. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. Nature Publishing Group. 2004.

CAPDEVILA, J. G. Síntesis de cerámicos tecnológicos mediante métodos de combustión con geles de acrilamida. Barcelona, España. 2007.

CRYSTALLOGRAPHICA SEARCHMATCH, Versión 2,0; 3,1, Oxford Cryosystems, www.oxcryo.com

Unit Cell. En I. EG&G Technical Service, Fuel Cell Handbook. Morgantown, West Virginia. 2004. 21-22 p.

Critical function cell components. En I. EG&G Technical Services, Fuel Cell Handbook). Morgantown, West Virginia. 2004). 22-23p.

Ecoprocesses, M. S. Micro solid oxide fuel cell at ARC. 42nd Annual Conference of Metallurgists of CIM, Vancouver, British Columbia, Canada. 346 p.

FAGG, D., MATHER, G. y FRADE, J. Cu-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-d} materials as SOFC electrolyte and anode. Ionics. 2003.

GARCÍA, J. Síntesis de cerámicos tecnológicos mediante métodos de combustión con geles de acrilamida. Barcelona, España. 2007.

GIBBS, A. S., KNIGHT, K. S., y LIGHTFOOT, P. High-temperature phase transitions of hexagonal YMnO₃. Physical Review. 2011.

GOODENOUGH JOHN B., H. Y.-H. Alternative anode materials for solid oxide fuel cells. Journal of power sources ,2007. 1-10 p.

GORTE, R., VOHS, J., & MCINTOSH, S. Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC. Solid State Ionics , 2004. 1-6 p.

HOLTALPPELS, P., VERBRAEKEN, M., BLANK, D., y BOUKAMP, B. The influence of mixed ionic electronic conductivity in the hydrogen electrode reaction in solid state electrochemical cells. 26th Riso International Symposium on Materials Science: Solid State Electrochemistry. Roskilde. 2005. 230 p.

I.H. ISMAILZADE, G. S. X-Ray and Electric Investigations of the Systems $Y(Mn_{1-x}B_x)O_3$ (B=Fe³⁺, Cr³⁺,Al³⁺). Phys. stat. sol , 1971. 83-89 p.

JIANG, S. P., y CHAN, S. H. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. Journal of materials science , 2004. 4405-4439 p.

KATSUFUJI, T. y otros.. Crystal structure and magnetic properties of hexagonal RMnO₃ (R=Y, Lu, and Sc) and the effect of foping. Physical Review B , 2002 134434-2 p.

MOURE, C.,y otros. Phase transitions induced on hexagonal manganites by the incorporation of aliovalent cations on A or B lattice sites. Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio , 1999. 417-420 p.

R.J. GORTE, J. V. Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC. Solid State Ionics , 200). 1-6 p.

RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Recent developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter (2001), 26, 12-19.

SAMAL, S. y otros. Study on the solid solution of $YMn_{1-x}Fe_xO_3$: Structural, magnetic and dielectric properties. Solid State Chemistry, 2007. 62-65 p.

SHANNON, R. Revised Effective Ionic Radii and Systematic of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Crystallographic, Wilmington, Delaware. 1976. 753 p.

SINGHAL, S. C. Solid Oxid Fuel Cells. The Electrochemical Society Interface, 2007.41.

_____ y KENDALL, K. High temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. 2003.

_____ Zirconia Electrolyte-based Solid Oxide Fuel Cells. 9899 p.

SOLÍS D., C. (2007). Películas delgadas epitaxiales de $Sr_4Fe_6O_{13}$ obtenidas mediante PLD: Relación entre microestructura y propiedades de transporte electrónico a alta temperatura. Barcelona.

TOBIA, D. Repositorio Digital Institucional del Centro Atómico de Bariloche e Instituto Balseiro. Recuperado el 7 de Septiembre de 2012, de <http://ricabib.cab.cnea.gov.ar/327/1/1Tobia.pdf>. Marzo de 2011.

TU, H., y STIMMING, U. Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells. Journal of Power Sources, 2004. 284 p.

U.S Department of energy . (s.f.). Recuperado el 27 de Agosto de 2012, de U.S Department of energy: "Energy efficiency & Renewable energy": http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html#oxide

VAN AKEN, B. B., MEETSMA, A., y PALSTRA, T. T. Hexagonal YMnO₃. Crystal Structure Communicatios . 2000.

_____ BOS, J.-W. G., DE GROOT, R. A., y PALSTRA, T. T. Asymmetry of electron and hole doping in YMnO₃. Physical Review B . 2001.

VEGA, D. y otros. Structural Phase Diagram of Ca_{1-x}Y_xMnO₃: Characterization of Phases. Journal of Solid State Chemistry , 2001. 458-463 p.

WebElements. (s.f.). Recuperado el 12 de Agosto de 2012, de www.webelements.com

ZHAN, C., ZHANG, X., SUN, Y., y LIU, S. Atomistic simulation of Y-site substitution in multiferroic h-YMnO₃. Physical review B . 2011.

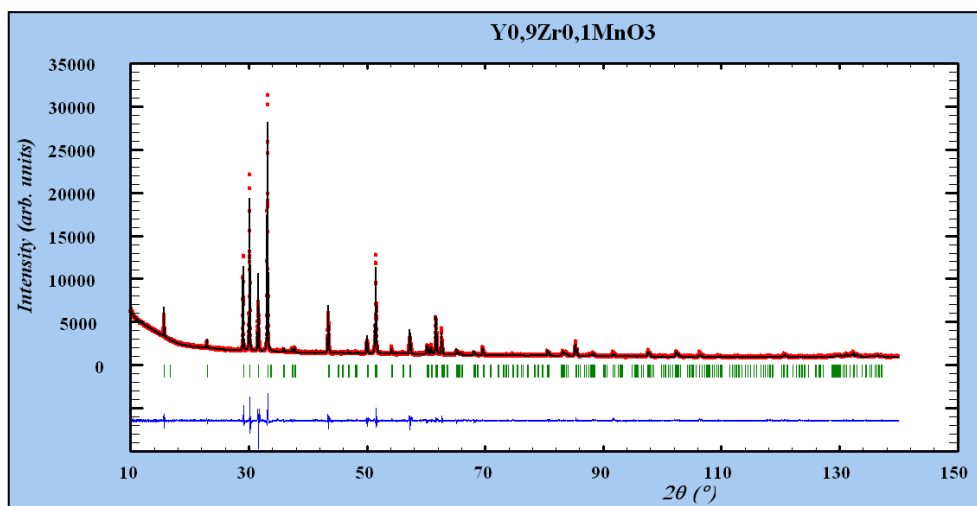
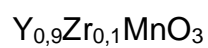
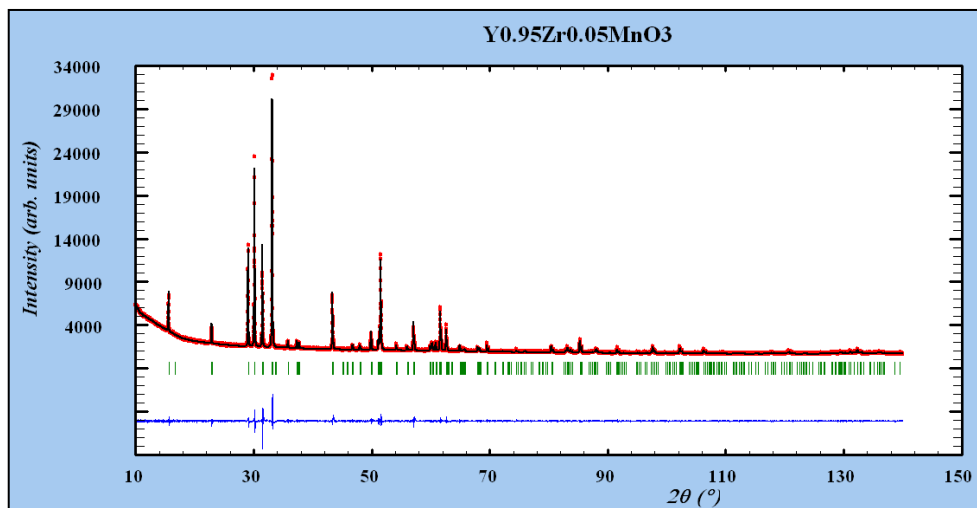
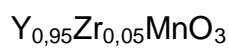
ZHOU, H., J.C, D., y J.B, G. Effect of Ga doping on the multiferroic properties of RMn(1-x)Ga(x)O₃ (R=Ho,Y). Physical Review B . 2005.

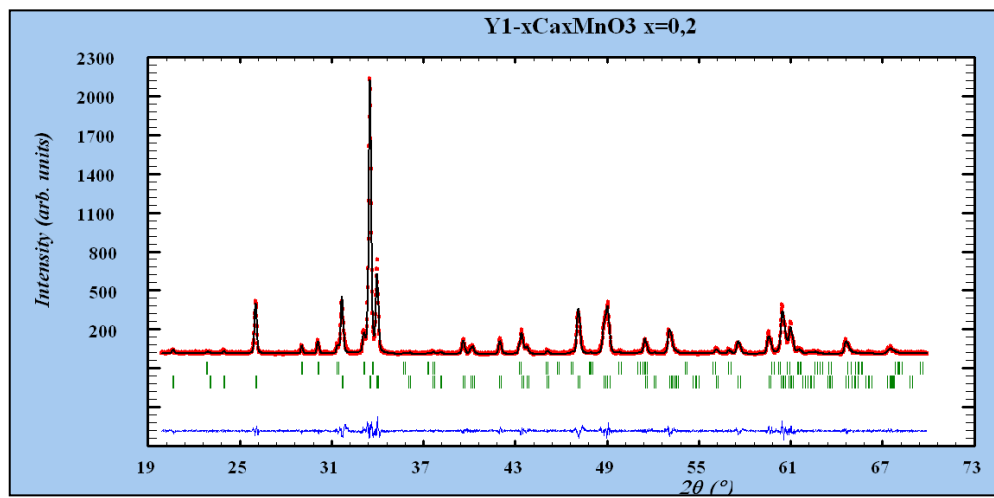
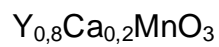
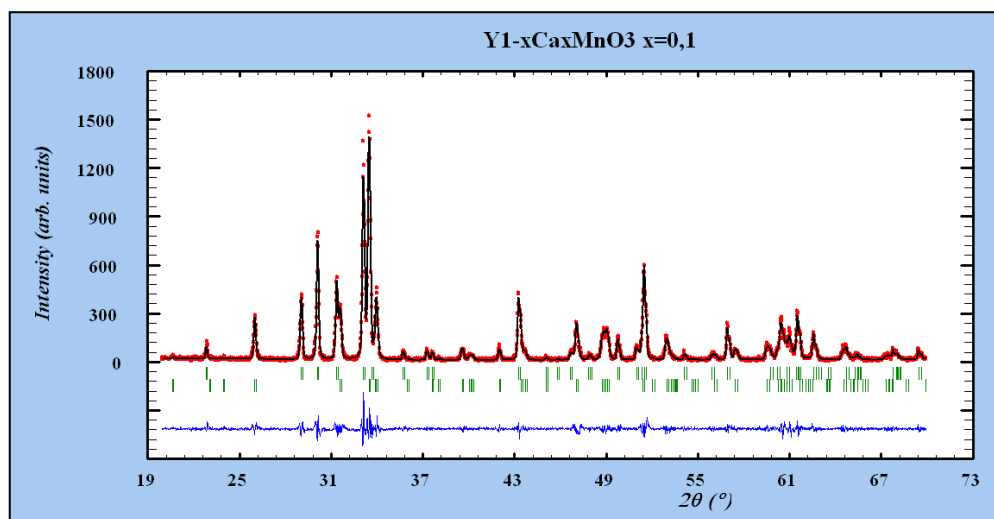
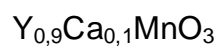
Anexo A. Pesos Atómicos utilizados para los cálculos composicionales durante la síntesis.

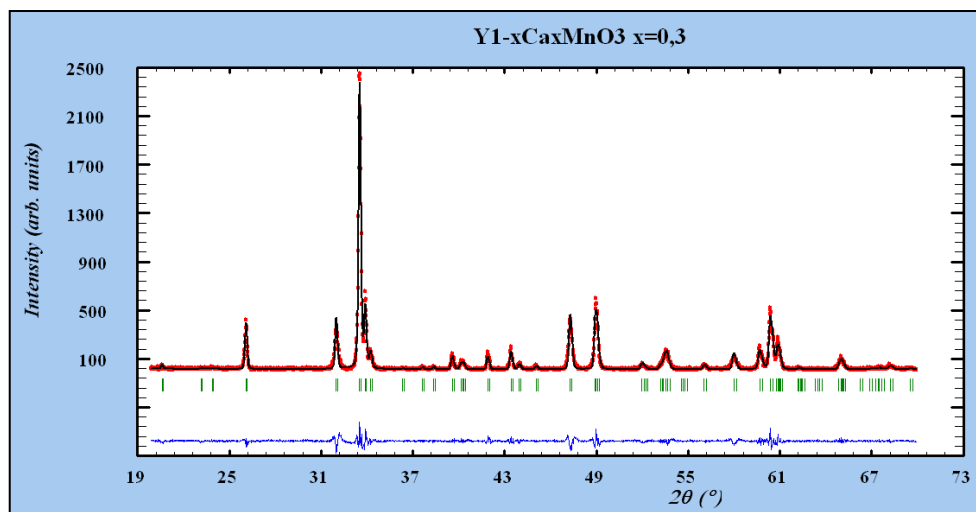
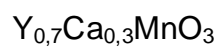
Nombre	Símbolo	Peso Atómicos [g/mol]
Ytrio	Y	88,906
Manganeso	Mn	54,938
Oxígeno	O	15,999
Zirconio	Zr	91,224
Calcio	Ca	40,078

Fuente: (WebElements)

Anexo B. Ajuste de los patrones de difracción por el método Rietveld de los compuestos sintetizados.







Anexo C. Ajuste de los parámetros estructurales del patrón de DRX de la reactividad de los compuestos. $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ $x=0,1; 0,2; 0,3$

$Y_{1-x}Ca_xMnO_3$	a (Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Factores de ajuste			
					$R_p(\%)$	$\chi^2 (\%)$	$R_{wp}(\%)$	$R_{exp}(\%)$
P6₃cm	6,1437(4)	-	11,4009(8)	372,678(4)	$R_p(\%)$	11,9	$\chi^2 (\%)$	1,78
Pnma	5,6606(5)	7,4214(7)	5,2754(5)	221,62(4)	$R_{wp}(\%)$	17,3	$R_{exp}(\%)$	12,93
P6₃cm	6,1458(8)	-	11,396(2)	372,79(9)	$R_p(\%)$	12	$\chi^2 (\%)$	1,54
Pnma	5,6472(5)	7,4239(6)	5,2755(4)	221,17(3)	$R_{wp}(\%)$	17,8	$R_{exp}(\%)$	14,39
P6₃cm	-	-	-	362,54(6)	$R_p(\%)$	13,4	$\chi^2 (\%)$	1,91
Pnma	5,5915(7)	7,4371(9)	5,2872(6)	219,87(5)	$R_{wp}(\%)$	19,6	$R_{exp}(\%)$	14,19

R_p : Residuo del factor de Bragg R_{wp} : Residuo del patrón pesado R_{exp} : Valor esperado χ^2 : Ajuste de bondad **P6₃cm**: Hexagonal **Pnma**: Ortorrómbica

Anexo D. Cálculos para el Análisis Termogravimétrico (ATG) en atmósfera reductora (Ar/H₂/H₂O).

El compuesto de estequiometría YMnO₃ a condiciones normales (ambiente) tiene un valor en masa de:

$$m_0 = nW_i = n(W_Y + W_{Mn} + 3W_O) \quad (5)$$

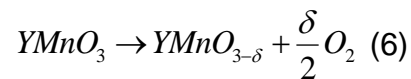
Donde

m_0 = masa inicial de muestra

n = número de moles

W_i = peso molecular del elemento i

Al ser introducido en una atmósfera reductora se comporta de acuerdo a la reacción que sigue:



Siendo δ la cantidad de vacancias de oxígeno en la estructura del óxido. Por lo tanto, la masa del material cambia en el tiempo a una respectiva temperatura, del siguiente modo:

$$m = n(W_Y + W_{Mn} + (3 - \delta)W_O) \quad (7)$$

Donde m = masa real de la muestra en cualquier momento. Si de la expresión (5) se resta la (7), se obtiene:

$$m_0 - m = n(W_Y + W_{Mn} + 3W_O) - n(W_Y + W_{Mn} + (3 - \delta)W_O) \Rightarrow \delta = \frac{m_0 - m}{nW_O} \quad (8)$$

y como $n = \frac{m_0}{W_i}$ (9) se tiene finalmente que el factor de pérdida de O₂ es:

$$\delta = W_i \frac{m_0 - m}{m_0 W_O} \quad (10)$$

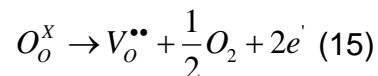
El valor de m puede calcularse porque se conoce la masa registrada m_{med} , y estas cantidades se relacionan:

$$m = m_{ref} - m_{med} \Rightarrow m_{med} = m_{ref} - m \quad (11)$$

Ya que m_{ref} = masa medida en la balanza sin la muestra. Como $m = nW_i$ (12) para este caso $m = n(W_Y + W_{Mn} + (3 - \delta)W_O)$ (13), reemplazando (13) en (11):

$$m_{med} = m_{ref} - n(W_Y + W_{Mn} + (3 - \delta)W_O) \quad (14)$$

En vista de lo anterior, como en atmósfera reductora el δ aumenta, $(3 - \delta)$ disminuye, m disminuye y entonces m_{med} aumenta. Por otro lado, las vacancias generadas en el material, en cualquier valor de pO₂ a temperatura constante:



Donde $V_o^{\bullet\bullet}$ designa una vacancia de oxígeno, en la notación Kroger y Vink. La ley de acción de masas para esta reacción es:

$$k(T) = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}] [e']^2 pO_2^{0,5}}{[O_O^X]} \quad (16)$$

Como $[O_O^X] = 1$ (17) y $2[V_O^{\bullet\bullet}] = [e']$ (18), se tiene:

$$k(T) = 4[V_O^{\bullet\bullet}]^3 pO_2^{0,5} \rightarrow \frac{k(T)}{4} = [V_O^{\bullet\bullet}]^3 pO_2^{0,5} \quad (19)$$

Pasando al logaritmo, se obtiene:

$$\log[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{3} \log k(T) - \frac{1}{3} \log 4 - \frac{1}{6} pO_2 \quad (20)$$

Así a una temperatura constante, se muestra que la relación entre la variación de la presión parcial de oxígeno y la concentración en vacancias generadas, tiene una pendiente de 1/6 ó 0,1667.

Anexo E. Datos registrados en el Análisis Termogravimétrico

YMnO₃ a 500°C

m_{ref} (g)		0,6356		m_{Ar} (g)	0,1558
m_{med} (g)	m (g)	δ	$3 - \delta$	Log δ	Log (pO₂)
0,1558	0,4798	0,0000	3,0000	indeterminado	-4,1310
0,1564	0,4791	0,0165	2,9835	-1,7820	-26,4766
0,1567	0,4789	0,0233	2,9767	-1,6328	-27,9231
0,1570	0,4786	0,0313	2,9687	-1,5043	-28,6522
0,1573	0,4783	0,0369	2,9631	-1,4326	-29,0168
0,1583	0,4773	0,0635	2,9365	-1,1974	-30,2780

YMnO₃ a 600°C

m_{ref} (g)		0,6356		m_{Ar} (g)	0,1558
m_{med} (g)	m (g)	δ	$3 - \delta$	Log δ	Log (pO₂)
0,1558	0,4798	0,0000	3,0000	indeterminado	-2,0618
0,1567	0,4789	0,0220	2,9780	-1,6573	-22,6012
0,1588	0,4768	0,0760	2,9240	-1,1194	-24,1509

Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO₃ a 500°C

m_{ref} (g)		0,6356		m_{Ar} (g)	0,2343
m_{med} (g)	m (g)	δ	$3 - \delta$	Log δ	log(pO₂)
0,2343	0,4013	0,0000	3,0000	indeterminado	-2,0421
0,2364	0,3992	0,0641	2,9359	-1,1933	-26,4806
0,2366	0,3990	0,0705	2,9295	-1,1520	-27,9428
0,2370	0,3987	0,0800	2,9200	-1,0967	-28,7901
0,2375	0,3981	0,0977	2,9023	-1,0100	-29,6907

Anexo F. 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 ^[31]:

- Las características del instrumento (la curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a los desajustes del goniómetro, geometría experimental, características del detector).

- Parámetros estructurales (parámetros de celda unidad, posiciones atómicas, ocupaciones atómicas, vibraciones térmicas).
- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino medio y microtensiones, defectos estructurales).
- Parámetros de la muestra (orientación preferencial, estrés residual, excentricidad, grosor, transparencia, absorción, fracciones de fase).

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

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

Donde; $w_i = 1/y_i$, y_i es la intensidad experimental observada en el paso i -ésimo del difractograma y y_{cal} en la intensidad calculada para el paso i -ésimo. La definición matemática de y_{cal} se muestra en la ecuación 21, la cual incluye todos los datos que determinan la intensidad de una señal y que dependen de los parámetros refinados.

$$y_{cal} = s \sum_i L_{hkl} |F_{(hkl)}|^2 \emptyset (2\theta_i - 2\theta_{(hkl)}) P_{(hkl)} A + y_{bi} \quad (21)$$

Donde:

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

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

s representa el factor de escala.

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

$\emptyset (2\theta_i - 2\theta_{(hkl)})$ 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 de 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, aún contando con un modelo adecuado, los errores experimentales en la medida producen desajustes que no pueden ser evitados. Para asesorarse sobre el grado de ajuste del modelo a los datos, es necesario utilizar una serie de números que indican distintas relaciones entre las intensidades observadas (y_i) y las calculadas (y_{cal}). Esta serie de números reciben el nombre de criterios de ajuste del refinamiento, y se calculan a partir de los valores residuales R_p (R-patrón), R_{wp} (R-patrón pesado), R_e (R-experimental), y el χ^2 cuyas expresiones se muestran a continuación:

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

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

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

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

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

R_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_e . Este valor tiende a 1 cuando el ajuste es perfecto, pero cuando toma valores inferiores a 1 se puede concluir que la calidad de los datos (estadística de conteo en cada punto, número de puntos, etc.) es insuficiente para describir el número de parámetros que se está intentando ajustar. Debe optarse por un modelo más sencillo u obtener un conjunto de datos más adecuado al modelo. Además de los parámetros de ajuste mencionados anteriormente existen otros, como son el R_B (Factor R - Bragg) y el R_F (Factor R –estructura) que se calculan para asesorar al experimentador sobre el ajuste de las intensidades calculadas I_c (mediante integración de la curva ajustada a los máximos experimentales) a las intensidades observadas I_o (determinadas mediante la integración numérica de los picos en la región determinada por el modelo).

$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum |I_o|}$$

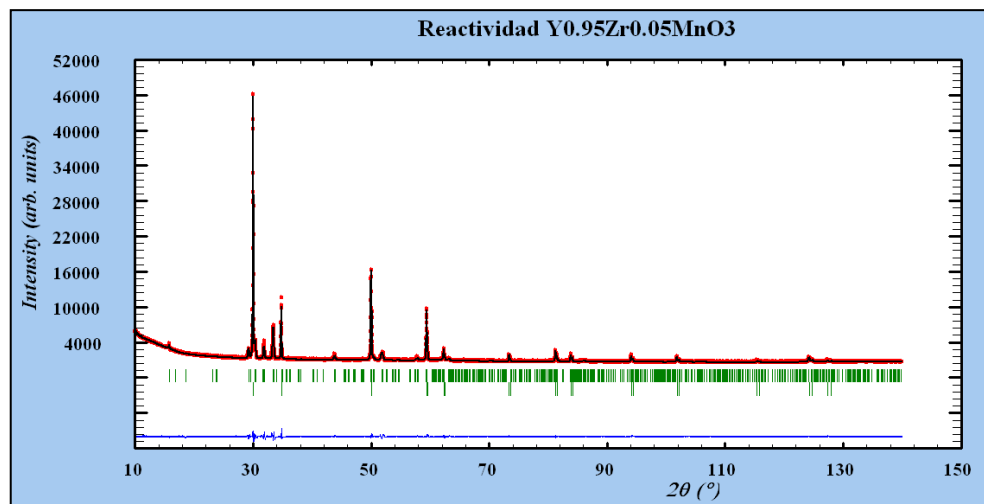
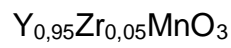
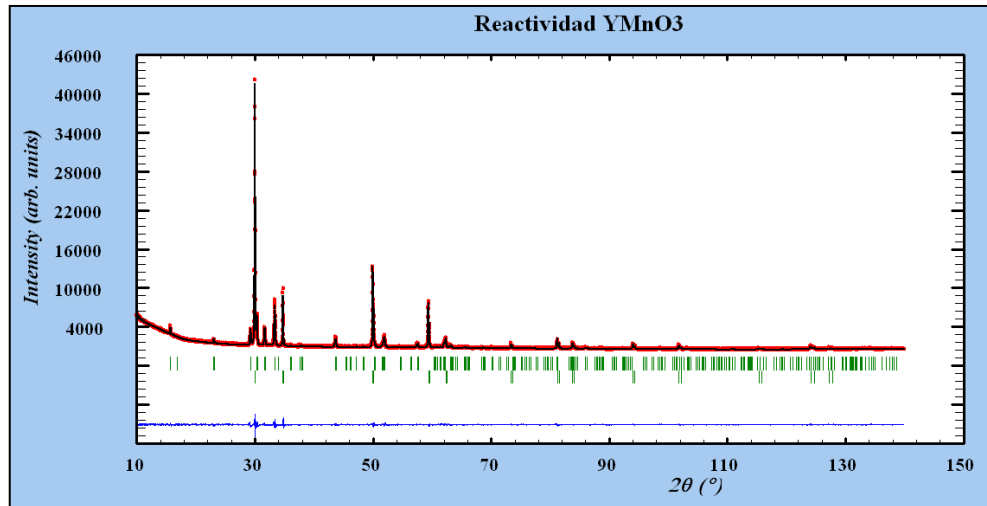
$$R_F = \frac{\sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}|}{\sum |I_o^{1/2}|}$$

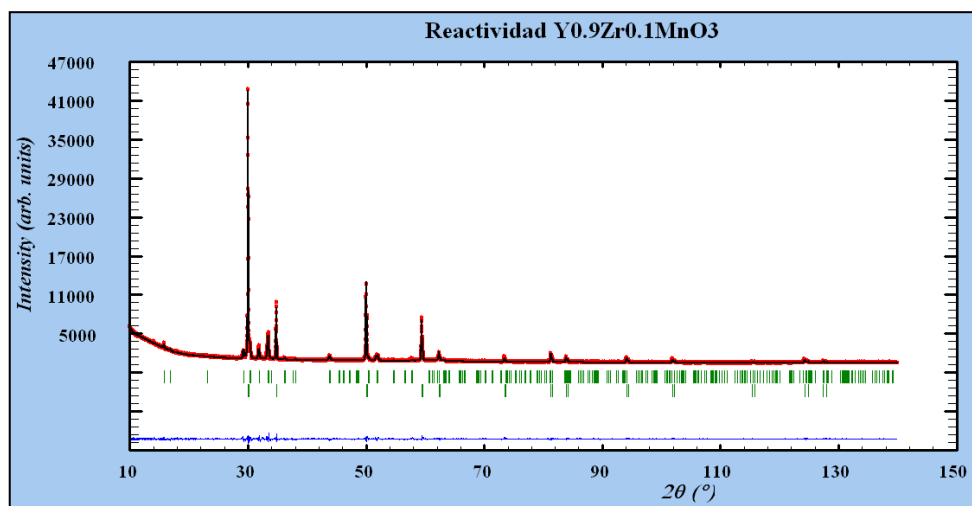
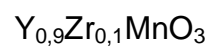
Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura, es decir, da un indicio de si el modelo escogido ha sido el correcto. Cuando el ajuste de los máximos es malo; pero las intensidades medidas y calculadas coinciden, el valor de 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_{cal} vs. 2θ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar además en la misma Figura, la curva de diferencia de intensidades $(y_i - y_{cal})$ vs. 2θ . En ésta última, es muy sencillo detectar errores en el ajuste de la intensidad, la forma del pico, el background, etc., en regiones puntuales del perfil de difracción que poco afectan a los parámetros globales del ajuste. Por lo tanto, todos los programas de refinamiento de Rietveld cuentan con un programa gráfico que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática.⁵

⁵ SANDOVAL, Mónica V., Notas personales (UIS, 2012).

Anexo G. Ajuste de los patrones de difracción por el método Rietveld de la mezcla de los compuestos sintetizados y el YSZ.





Anexo H. Ajuste de los parámetros estructurales del patrón de DRX de la reactividad de los compuestos $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ $x=0; 0,05; 0,1$ con el YSZ.

$Y_{1-x}Zr_xMnO_3$	a (Å)	c(Å)	V(Å ³)	Factores de ajuste			
x=0	6,10143(22)	11,2976(7)	364,24(3)	R_p(%)	3,04	χ^2 (%)	1,81
YSZ	5,15827(6)	-	137,250(2)	R_{wp}(%)	4,09	R_{exp}(%)	3,03
x=0,05	6,1006(4)	11,2319(12)	362,018(5)	R_p(%)	3,15	χ^2 (%)	4,35
YSZ	5,15567(8)	-	137,042(3)	R_{wp}(%)	4,42	R_{exp}(%)	2,88
x=0,1	6,1045(5)	11,2339(14)	362,54(6)	R_p(%)	3,16	χ^2 (%)	2,09
YSZ	5,15486(10)	-	136,978(5)	R_{wp}(%)	4,47	R_{exp}(%)	3,09
R_p : Residuo del factor de Bragg R_{wp} : Residuo del patrón pesado R_{exp} : Valor esperado χ^2 : Ajuste de bondad							