

SÍNTESIS Y ESTUDIO DE MATERIALES (Y,Zr)(Mn,M)O_{3-δ} CON M=Ti, Al COMO
MATERIAL DE ELECTRODO PARA CELDAS SOFC

CONSTANZA IBETH KOOP SANTA
FERNANDO VELA ROJAS

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

2014

SÍNTESIS Y ESTUDIO DE MATERIALES (Y,Zr)(Mn,M)O_{3-δ} CON M=Ti, Al COMO
MATERIAL DE ELECTRODO PARA CELDAS SOFC

CONSTANZA IBETH KOOP SANTA
FERNANDO VELA ROJAS

Trabajo de Grado para optar el título de
Ingeniero Químico

Director

Dr. Gilles H. Gauthier

Co-directora

Ing. Zulma Liliana Moreno Botello

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

2014

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	17
1. METODOLOGÍA.....	25
1.2 PRUEBA DE REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ.....	26
1.3 PRUEBA EN ATMOSFERA REDUCTORA (H ₂ /N ₂ /H ₂ O).....	26
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	27
2.2 PRUEBA DE REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ.....	32
2.3 PRUEBA EN ATMÓSFERA REDUCTORA (H ₂ /N ₂ /H ₂ O).....	37
3. CONCLUSIONES.....	44
4. RECOMENDACIONES.....	45
CITAS BIBLIOGRAFICA.....	46
BIBLIOGRAFÍA.....	51
ANEXOS.....	52

LISTA DE FIGURAS

pág.

- Figura 1.** Celda de combustible de óxido sólido (SOFC). 18
- Figura 2.** Estructura ABO_3 ($YMnO_3$) hexagonal con grupo espacial $P6_3cm$ 22
- Figura 3.** Difractogramas de RX de las familias de compuestos $YMn_{1-y}M_xO_3$ ($M=Ti, Al$). Las flechas indican los dos picos característicos del grupo espacial $P6_3cm$...28
- Figura 4.** Difractogramas de RX de las familias de compuestos $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ ($x=0; 0,05; 0,10; 0,15$). Las flechas indican los dos picos característicos del grupo espacial $P6_3cm$29
- Figura 5.** Evolución de los parámetros de red a y c , así como del volumen de celda V , en la familia de compuestos $YMn_{1-y}M_xO_3$ ($M=Ti, Al$) y $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ con los diferentes contenidos x en dopantes.30
- Figura 6.** Comparación entre la estructura de $YMnO_3$ de grupo espacial a) $P6_3cm$ y b) $P6_3/mmc$31
- Figura 7.** Diagramas de DRX de la mezcla $YMn_{0,9}Al_{0,1}O_3/YSZ$ antes y después de ser tratada a $1100^\circ C$ por 24h.....33
- Figura 8.** Mezcla de $YMn_{0,8}Al_{0,2}O_3/YSZ$ antes y después de ser tratada térmicamente.34

Figura 9. Diagramas de DRX antes y después de la prueba de reactividad de la mezcla $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3/YSZ$	36
Figura 10. Diagramas de DRX antes y después de la prueba de reactividad de la mezcla $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3/YSZ$	37
Figura 11. Difractogramas de RX después de las pruebas de reducción de $YMnO_3$ (500°C, 800°C).....	38
Figura 12. Difractogramas de RX de la familia de compuestos $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ reducidos a 500°C.	39
Figura 13. Difractogramas de RX de la familia de compuestos $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ reducidos a 800°C.	40
Figura 14. Difractogramas de RX del compuesto matriz $YMnO_3$ y las familias de compuestos $YMn_{1-x}Al_xO_3$ y $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ reducidos a 500°C.	41
Figura 15. Difractogramas de RX del compuesto matriz $YMnO_3$ y las familias de compuestos $YMn_{1-x}Al_xO_3$ y $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ reducidos a 800°C	42

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Parámetros de red de YMnO_3 después de los ensayos de reducibilidad a 500°C y 800°C	38
Tabla 2. Parámetros de red del compuesto matriz YMnO_3 y $\text{YMn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$ reducidos a 800°C	43
Tabla 3. Parámetros de red refinados del compuesto YMnO_3	59
Tabla 4. Parámetros de red refinados del compuesto $\text{YMn}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_3$	60
Tabla 5. Parámetros de red refinados del compuesto $\text{YMn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$	61
Tabla 6. Parámetros de red refinados del compuesto $\text{YMn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$	62
Tabla 7. Parámetros de red refinados del compuesto $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$	63
Tabla 8. Parámetros de red refinados del compuesto $\text{Y}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{MnO}_3$	64
Tabla 9. Parámetros de red refinados del compuesto $\text{Y}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{MnO}_3$	65
Tabla 10. Parámetros de red refinados del compuesto $\text{Y}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{MnO}_3$	66
Tabla 11. Parámetros de red refinados de la mezcla $\text{YMn}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_3/\text{YSZ}$ antes de la calcinación.	67

Tabla 12. Parámetros de red refinados de la mezcla $YMn_{0,9}Al_{0,1}O_3/YSZ$ después de la calcinación.	68
Tabla 13. Parámetros de red refinados de la mezcla $YMn_{0,8}Al_{0,2}O_3/YSZ$ antes de la calcinación.	69
Tabla 14. Parámetros de red refinados de la mezcla $YMn_{0,8}Al_{0,2}O_3/YSZ$ después de la calcinación.	70
Tabla 15. Parámetros de red refinados de la mezcla $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3/YSZ$ antes de la calcinación.	71
Tabla 16. Parámetros de red refinados de la mezcla $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3/YSZ$ después de la calcinación.	72
Tabla 17. Parámetros de red refinados de la mezcla $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3/YSZ$ antes de la calcinación.	73
Tabla 18. Parámetros de red refinados de la mezcla $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3/YSZ$ Después de la calcinación.	74
Tabla 19. Parámetros de red de $YMn_{0,9}Al_{0,1}O_3$ después de la prueba de reducibilidad a 500°C.....	76
Tabla 20. Parámetros de red de $YMn_{0,9}Al_{0,1}O_3$ después de la prueba de reducibilidad a 800°C.....	77
Tabla 21. Parámetros de red de $YMn_{0,8}Al_{0,2}O_3$ después de la prueba de reducibilidad a 500°C.....	78

Tabla 22. Parámetros de red de $\text{YMn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$ después de la prueba de reducibilidad a 500°C	80
Tabla 23. Parámetros de red de $\text{YMn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$ después de la prueba de reducibilidad a 800°C	81
Tabla 24. Parámetros de red de $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ después de la prueba de reducibilidad a 500°C	82
Tabla 25. Parámetros de red de $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ después de la prueba de reducibilidad a 800°C	83
Tabla 26. Parámetros de red de $\text{Y}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{MnO}_3$ después de la prueba de reducibilidad a 500°C	84
Tabla 27. Parámetros de red de $\text{Y}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{MnO}_3$ después de la prueba de reducibilidad a 800°C	85
Tabla 28. Parámetros de red de $\text{Y}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{MnO}_3$ después de la prueba de reducibilidad a 500°C	86
Tabla 29. Parámetros de red de $\text{Y}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{MnO}_3$ después de la prueba de reducibilidad a 800°C	87
Tabla 30. Parámetros de red de $\text{Y}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{MnO}_3$ después de la prueba de reducibilidad a 500°C	88
Tabla 31. Parámetros de red de $\text{Y}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{MnO}_3$ después de la prueba de reducibilidad a 500°C	89

Tabla 32. Parámetros de red de $\text{YMn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$ de la prueba de reducibilidad.90

Tabla 33. Parámetros de red de $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ de la prueba de reducibilidad.....90

LISTA DE ANEXOS

Pág.

ANEXOS	A.	Generalidades del programa FULLPROF	
.....		43	
ANEXOS B.		Refinamientos Rietveld usando los datos de DRX de la estructura de los compuestos $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ ($x=0; 0,05; 0,10; 0,15$), $YMn_{1-x}Al_xO_3$ ($x=0,1; 0,2$) e $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) después de la síntesis.....	49
ANEXOS C.		Refinamientos Rietveld usando los datos de DRX de la estructura de los compuestos $YMn_{1-x}Al_xO_3$ ($x=0,1; 0,2$), $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) e $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ ($x=0; 0,05; 0,10; 0,15$), antes y después de la prueba de reactividad con YSZ.....	57
ANEXOS D.		Refinamientos Rietveld compuestos $YMn_{1-x}Al_xO_3$ ($x=0,1; 0,2$), $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) e $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ ($x=0; 0,05; 0,10; 0,15$) después de la prueba de reducción a $500^\circ C$ y $800^\circ C$	65
ANEXOS E.		Comparación de los parámetros de red refinados de los compuestos $ymn_{1-y}ti_xo_3$ de la prueba de reducibilidad con los parámetros de la fase inicial.....	79

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y ESTUDIO DE MATERIALES (Y,Zr) (Mn,M)O_{3-δ} CON M=Ti, Al COMO MATERIAL DE ELECTRODO PARA CELDAS SOFC*

AUTOR: CONSTANZA IBETH KOOP SANTA, FERNANDO VELA ROJAS**

PALABRAS CLAVE: SOFC, YMnO₃, manganita, hexagonal, reducción, ánodo, estado sólido, síntesis.

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo, se estudió la manganita YMnO₃ de estructura hexagonal dopada con Zr en el sitio Y, o con Al o Ti en el sitio Mn para su potencial uso como electrodo en celdas de combustibles SOFC. La familia de compuestos Y_{1-x}Zr_xMnO₃ (x=0,05; 0,10; 0,15) se obtiene pura para x=0,05; para el resto de composiciones, la fase hexagonal es acompañada por una fase secundaria correspondiente a YSZ. La familia de compuestos YMn_{1-x}Al_xO₃ (x=0,10; 0,20) es monofásica cuando x=0,10 y bifásica cuando x= 0,20, siendo la otra fase Y₂O₃. Por su parte, la familia de composiciones YMn_{1-y}Ti_yO₃ (y=0,2; 0,27; x= 0,1; 0,2) siempre contiene un cantidad muy pequeña de Y₂O₃ como impureza. Para evaluar su posible desempeño como ánodo, se realiza la prueba de reactividad con el electrolito YSZ y se expone cada material a una atmosfera reductora compuesta por una mezcla de 3%H₂/N₂ húmeda (pH₂O~0,02 atm) a 500°C y 800°C. Todas las familias resultan ser compatibles con el electrolito excepto la familia del titanio ya que la fase principal se mantiene pero se forman otras fases que aún no están perfectamente identificadas. De los ensayos de reducibilidad, se concluye que los dopajes en el sitio del manganeso, particularmente en el caso del titanio, le otorgan mayor estabilidad al material bajo un ambiente reductor puesto que la fase hexagonal se mantiene a pesar de que se forman pequeñas cantidades Y₂O₃ y MnO.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Gilles H. Gauthier. Codirectora: Ing. Zulma Liliana Moreno Botello

ABSTRACT

TÍTULO: SYNTHESIS AND STUDY OF MATERIALS $(Y,Zr)(Mn,M)O_{3-\delta}$ WITH $M=Ti, Al$ AS ELECTRODE MATERIAL FOR SOFC CELLS*

AUTHOR: CONSTANZA IBETH KOOP SANTA, FERNANDO VELA ROJAS**

KEYWORDS: SOFC, $YMnO_3$, manganite, hexagonal, reduction, anode, solid state, synthesis.

DESCRIPTION:

In the present work, hexagonal manganite $YMnO_3$ doped with Zr at the Y site or Al, Ti at the Mn site have been studied, in order to determine their potential as electrode materials in Solid Oxide Fuel Cells. Zr-doped manganites $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ ($x=0.05; 0.10; 0.15$) form a single phase when $x=0.05$; for all other compositions, a hexagonal phase is accompanied for an impurity corresponding to YSZ. Al-doped manganites $YMn_{1-x}Al_xO_3$ ($x=0,10; 0,20$) are monophasic when $x=0.1$ and contains Y_2O_3 as secondary phase for $x=0.2$. Meanwhile, Ti-doped manganites $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2; 0,27; x= 0,1; 0,2$) contain a small amount of Y_2O_3 too. To evaluate the performance of these materials as anodes in an SOFC, two different tests were carried out: the reactivity test with the most common electrolyte YSZ and reduction test with a wet gas mixture of 3% H_2/N_2 ($p_{H_2O}\sim 0,02$ atm) at 500°C and 800°C. All materials were found compatible with the electrolyte although this issue is not perfectly clear in the case of Ti-containing samples because there are unidentified phases. On the other hand, the samples in which Mn is partially substituted, provide greater stability to the manganite under reducing atmosphere, particularly Ti-doped compounds, despite the fact that Y_2O_3 and MnO are present as impurities but in small quantities.

*Thesis

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

INTRODUCCIÓN

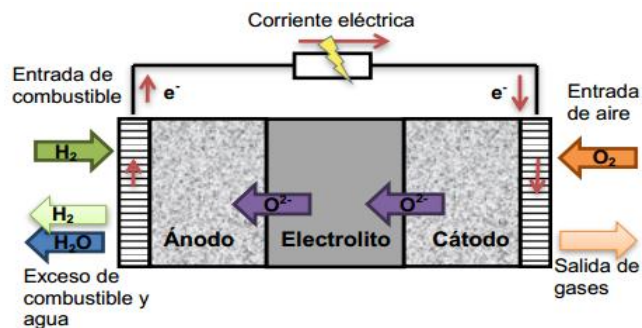
Los sistemas tradicionales para la generación de energía, además de causar un impacto negativo sobre el medio ambiente, presentan un porcentaje muy bajo de conversión de la energía en trabajo útil y funcionan con recursos limitados como el petróleo, carbón y gas natural. En vista de que la demanda energética se hará cada vez mayor, es urgente buscar alternativas que sean ecológicas, duraderas y fiables para afrontar la preocupación global del agotamiento de las fuentes de energía de origen fósil. Es por ello que se ha venido trabajando en el desarrollo de la tecnología de las celdas de combustibles, en particular las celdas de óxido sólido, las cuales presentan un excelente rendimiento con una mínima generación de contaminación [1].

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) se conocen desde hace más de un siglo cuando Nernst (1864-1941) descubrió el material que se usa como electrolito en esas celdas, conocido como zirconia estabilizada con itria (YSZ). Estos dispositivos poseen una eficiencia cercana al 60% que puede ser aumentada a más del 80% si se acopla a un sistema de cogeneración (calor/electricidad); estos valores resultan ser muy superiores a los de una planta típica de generación de energía térmica a partir de carbón que tiene una eficiencia cercana al 30%. Además de lo anterior, las celdas son versátiles en cuanto al combustible, puesto que aparte de hidrógeno, también pueden usar metano, propano, butano y gas de síntesis ya que su alta temperatura de operación ($T > 600^{\circ}\text{C}$) permite el reformado interno de combustibles hidrocarbonados [2, 3].

CARACTERÍSTICAS DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

Una celda de combustible de óxido sólido está compuesta por dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito como se muestra en la Figura 1. El electrolito es denso y tiene una buena conducción de iones O^{2-} . Los electrodos son porosos, deben presentar una buena conductividad electrónica y preferiblemente también una buena conductividad iónica a la temperatura de funcionamiento de la celda. Específicamente, en el ánodo (electrodo de combustible), el combustible gaseoso se oxida y los electrones perdidos fluyen a través del circuito eléctrico externo produciéndose así una corriente eléctrica. En el cátodo (electrodo de aire), el oxígeno se reduce de O_2 a O^{2-} debido a los electrones que ingresan por el circuito externo. Los iones oxígeno migran a través del electrolito y reaccionan con el hidrógeno en el lado del ánodo; esta reacción da como producto agua y calor. Todas estas reacciones electroquímicas ocurren en los llamados puntos triples (TPB), es decir, los sitios donde el electrodo, el electrolito y la fase de gas están en contacto [4, 5].

Figura 1. Celda de combustible de óxido sólido (SOFC).



Fuente: [6]

Generalmente, se emplea como material de cátodo un óxido con estructura perovskita, ABO_3 , como $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM). Esta manganita fue la primera que se propuso y sigue siendo usada actualmente [7]. El electrolito más comúnmente usado es la zirconia (ZrO_2) estabilizada con Y_2O_3 a 8%mol (8YSZ), que se desempeña como conductor de iones O^{2-} [8]. El ánodo está hecho de un cermet (mezcla de un material cerámico y un metal) como Ni/YSZ [7]. Particularmente, los materiales de electrodo deben cumplir con ciertos requerimientos como ser estables en la atmosfera de uso (oxidante para el cátodo y reductora para el ánodo), no deben reaccionar con el electrolito en las condiciones de operación (temperatura y presión parcial de oxígeno), para evitar la posible formación de fases secundarias en las interfaces que pueden producir caídas óhmicas en la pila. Además, la microestructura no debe evolucionar con el tiempo a la temperatura de trabajo; de lo contrario, se produciría una variación de la respuesta de la pila durante su funcionamiento.

Por otro lado, los materiales deben presentar coeficientes de expansión térmica semejantes para minimizar roturas o separación de los mismos por fatiga mecánica. Finalmente, es deseable que los componentes sean baratos y que su procesado sea sencillo de cara a su producción a gran escala y bajo costo [3]. Sin embargo, lograr las anteriores propiedades ha resultado difícil y las celdas SOFC presentan problemas que afectan la efectividad y durabilidad, por lo cual aún deben mejorarse para lograr ser comercializadas. En particular, el ánodo Ni/YSZ posee desventajas puesto que se contamina fácilmente con el azufre presente en pequeñas cantidades en los combustibles; además, el favorece el coquizado cuyo producto obstruye la operación normal de la celda y es afectado con la muy alta temperatura, la cual degrada las propiedades mecánicas de los materiales [2, 9]. Así, es importante el estudio de nuevos materiales empleados para la fabricación del ánodo debido a que el rendimiento de la celda depende fuertemente de él [10, 11].

ESTADO DE ARTE DE LOS MATERIALES DE ÁNODO EN UNA CELDA SOFC

Típicamente, los materiales que se usan para fabricar el ánodo son una combinación entre un cerámico y un metal (cermet); el más común es Ni/YSZ, el cual es de bajo costo, químicamente estable en atmósferas reductoras a altas temperaturas, su coeficiente de expansión térmica es cercano a la del electrolito YSZ y tiene una resistencia de transferencia de carga intrínseca bastante baja en la interfase entre los granos de Ni y YSZ [10].

A pesar de todas las cualidades, este cermet muestra desventajas cuando es usado con combustibles hidrocarbonados. Debido a esto, se ha optado por la investigación de cermets alternativos, en los que el rol del Ni es llevado a cabo por cobre y CeO_2 dentro de una matriz de YSZ, donde el cobre actúa únicamente como colector de corriente, mientras que CeO_2 proporciona sitios activos para la oxidación del combustible [3, 12]. No obstante lo anterior, los candidatos ideales para reemplazar al cermet Ni/YSZ son materiales de tipo óxidos mixtos ya que son más estables a cambios redox y tienen menores dificultades con los combustibles hidrocarbonados. Dentro de los óxidos que han sido estudiados para este propósito, se encuentran generalmente los que pertenecen a la familia de estructura cristalina perovskita ABO_3 de la cual resalta $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ [13, 14] o los titanatos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ [15, 16].

Estos compuestos presentan únicamente la desventaja de tener pobre actividad electrocatalítica a altas temperaturas [17]. Para solucionar esta dificultad, se buscan materiales monofásicos que sean conductores mixtos (MIEC, Mixed Ionic Electronic Conductors), ya que permiten que la actividad electrocatalítica sea alta y que haya un mejor rendimiento al promover mayor oxidación del combustible, todo sin usar cermets. Teniendo en mente lo anterior, se hace necesario buscar compuestos que reemplacen los ánodos existentes, por unos que logren ser

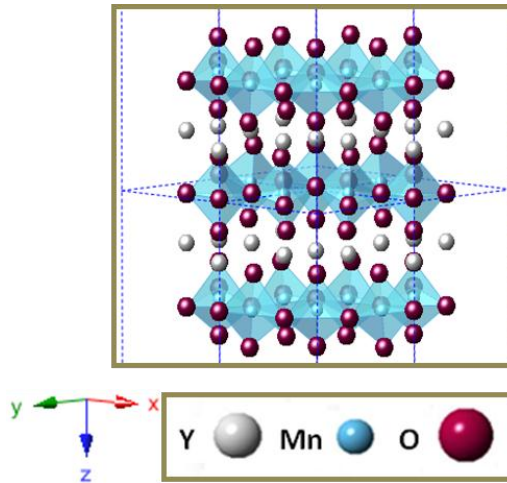
compatibles con el electrolito más comúnmente usado (YSZ) y que sean estables en atmósfera reductora a las temperaturas de funcionamiento de las SOFC.

Así, siguiendo un estudio preliminar hecho en la UIS en 2012 [18], en el presente trabajo se estudia la familia de materiales de estructura hexagonal $Y_{1-x}A_xMn_{1-y}M_yO_3$ dopados con materiales que tienen cationes inertes respecto a la reducción $A=Zr$, $M=Ti$, Al ; para comprobar su potencialidad como ánodo dada su estructura laminar y las sustituciones propuestas.

DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES DEL PRESENTE ESTUDIO

En los últimos años ha surgido un gran interés en los materiales $REMnO_3$ (RE= Tierra Rara) por sus propiedades eléctricas, magnéticas y multiferroicas. Estos compuestos pueden cristalizar en dos estructuras distintas: perovskita o una fase de tipo hexagonal, dependiendo del tamaño del catión tierra rara. Cuando el catión es de gran tamaño resulta la fase perovskita mientras que, si RE es pequeño, se favorece la fase hexagonal. En el caso de un tamaño mediano como el de Y^{3+} se puede dar lugar a cualquiera de las dos fases pero la perovskita suele aparecer sólo cuando se usan altas presiones en la síntesis y se visualiza como octaedros formados con átomos de oxígeno que rodean al átomo de manganeso mientras que el catión tierra rara tiene una coordinación 12 (sitios cuboctaédricos). La estructura hexagonal, por su parte, es de tipo laminar con el catión B en bipirámides trigonales que se alternan con capas de cationes tierra rara (Figura 2). Ambas estructuras tienen la estequiometría ABO_3 [19, 18].

Figura 2. Estructura ABO_3 ($YMnO_3$) hexagonal con grupo espacial $P6_3cm$



De todas las manganitas de tierra rara, la fase hexagonal $YMnO_3$ es la más conocida y se obtiene a presión atmosférica mediante síntesis al estado sólido. El grupo espacial de este compuesto es $P6_3cm$ con parámetros $a = 6.14151 \text{ \AA}$ y $c = 11.4013 \text{ \AA}$ [20]. La matriz $YMnO_3$ acepta una gran variedad de sustituyentes tanto en el sitio Y como Mn. Hasta el momento, la influencia de los dopajes ha sido estudiada para modificar las propiedades magnéticas y eléctricas y entender la relación que existe entre ellas y su estructura.

Así, el manganeso puede ser sustituido con otros metales de transición como Ni, Co, Mo, Fe, Ga, Cu y Cr produciendo una solución sólida hexagonal a bajas concentraciones. La sustitución del sitio B con Fe, Ga y Ti ha mostrado la presencia de la fase perovskita una vez la cantidad de dopante sobrepasa cierto valor umbral; por ejemplo, el sistema $YMn_{1-x}Fe_xO_3$ es hexagonal hasta composiciones de $x=0,20$. No obstante, cuando x está entre $x=0,20-0,50$ el material es bifásico (contiene perovskita), y al sobrepasar $x=0,50$ se obtiene sólo la fase perovskita [21].

Más interesante para la aplicación en celdas de combustible de óxido sólido es el dopaje con Al^{3+} en el sitio B de YMnO_3 en proporciones de 1 a 20%. Los materiales con estas composiciones han sido preparados por el método de estado sólido con un doble tratamiento térmico durante 24 horas, de 900-1000°C y 1300-1400°C. El hecho de que el radio iónico de Al^{3+} sea más pequeño que el de Mn^{3+} hace que disminuyan las constantes de red a y c , así como la relación de c/a a medida que aumenta el contenido de dopante. Además, los patrones de difracción de rayos X de todas las muestras con $x \leq 0,1$ indican la existencia de una sola fase con grupo espacial $P6_3cm$. No obstante, cuando $x > 0,1$ se obtienen dos fases: una hexagonal y una de tipo perovskita ortorrómbica distorsionada [22]. Otros autores obtuvieron una fase única de tipo manganita hexagonal para la composición $\text{YMn}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_3$, sintetizada por el método de estado sólido con una temperatura final de sinterización de 1300°C durante 24 horas con molienda intermedia [23].

Además de lo anterior, los compuestos $\text{YAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 1$, también se han preparado por el método sol-gel a 900°C por 12 horas; sin embargo, para sustituciones de $0,3 \leq x \leq 0,8$ se observa una transición de la fase perovskita a la hexagonal $P6_3cm$. La fase hexagonal con grupo espacial $P6_3cm$ se observa para contenidos de $x > 0,9$. Interesante es anotar que para la composición $x = 0,8$ algunos picos desaparecen formándose una fase hexagonal pero con grupo espacial $P6_3/mmc$ [24]. Por otro lado, los compuestos $\text{YMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0,25$ se han sintetizado por el método de estado sólido a una temperatura de 1573-1673K por 10 horas en aire.

Estos materiales presentan una monofase $P6_3cm$ para las composiciones $x \leq 0,175$ mientras que para $x > 0,175$ se presenta la coexistencia entre la fase hexagonal y una fase perovskita romboédrica $R-3c$ [25, 26]. También, en algunas investigaciones previas, se realizó la síntesis de materiales $\text{YMn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3-\delta}$ con $0,1 \leq x \leq 0,4$, de los cuales la estructura hexagonal $P6_3cm$ está presente para la composición $\text{YMn}_{0,81}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, y para las composiciones $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$,

$\text{YMn}_{0.6}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{YMn}_{0.3}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ se presenta una estructura hexagonal pero con grupo espacial $P6_3/mmc$. Estas sustituciones de Mn por Ti hacen incrementar el parámetro a y decrecer el valor de c [27].

Finalmente, se ha estudiado en nuestro grupo el dopaje de la matriz YMnO_3 con cationes Zr^{4+} para conocer algunas características de su desempeño como ánodo. En esa oportunidad, se sintetizaron los compuestos $\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{MnO}_3$ con composiciones $x=0$; 0,05; 0,1 y 0,15. Esta investigación mostró resultados interesantes en la prueba de reactividad del posible electrodo con el electrolito YSZ, debido a que no presentó formación de ninguna otra fase, ni descomposición de las fases ya existentes [18]. Sin embargo, debe confirmarse la aptitud de esta familia para ser estable en atmosfera reductora porque según las primeras análisis que se hicieron, no indicaban que era el caso; de no serlo, se espera que los posible dopajes con Al o Ti anteriormente descritos permitan conseguir la estabilidad adecuada.

1. METODOLOGÍA

1.1 SÍNTESIS DE LA FAMILIA DE COMPUESTOS $YMn_{1-x}Al_xO_3$ ($x=0,1; 0,2$), $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1; y=0,27$ y $x=0,2$) Y $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ ($x=0; 0,05; 0,10; 0,15$)

La matriz $YMnO_3$ y los demás compuestos de la familia se prepararon siguiendo el método clásico de estado sólido. Se emplearon como precursores Y_2O_3 (99.9% Alfa Aesar), precalcinado a $1000^\circ C$ por 2 horas para eliminar agua y CO_2 adsorbidos; MnO_2 (99.9% Alfa Aesar), secado a $200^\circ C$ por 1 hora; $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Emsure-Merck), calcinado lentamente de temperatura ambiente a $300^\circ C$ y luego hasta $800^\circ C$ por 2 horas para formar Al_2O_3 ; TiO_2 (Merck), secado a $600^\circ C$ por 2 horas y $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (99.9% Alfa Aesar), calcinado a $1000^\circ C$ por 2 horas para formar ZrO_2 . Cantidades estequiométricas de los reactivos fueron mezcladas en un mortero de ágata y se compactaron en pastillas de aproximadamente 2 mm de espesor en una prensa hidráulica (CARVER modelo C, serie 32000-702) con una presión de 7000 psi. Las pastillas fueron calcinadas en temperaturas entre $1300^\circ C$ y $1550^\circ C$, dependiendo del dopaje deseado, en un horno tubular CARBOLITE, en aire y a presión normal en ciclos de 12 horas, con moliendas intermedias. Los materiales obtenidos fueron analizados por Difracción de rayos X. Para esto se utilizó un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinc Bragg Brentano, radiación $CuK\alpha$ (voltaje de aceleración de 40kV e intensidad de corriente de 30 mA).

Una vez obtenidos los difractogramas se compararon con la información que se encuentra en la base de datos del programa SEARCHMATCH (Versión 2.0; 3.1, Oxford Cryosystems, www.oxcryo.com). Estos datos sirven para verificar que la fase cristalina formada en las muestras fuera la esperada. Posteriormente, la determinación de los parámetros de red se llevó a cabo con el programa

FULLPROF (versión 2.05 de julio de 2011) usando el método de Rietveld (Anexo A), el cual consiste en un ajuste teórico del patrón de difracción aplicando un modelo que incluye factores estructurales y experimentales.

1.2 PRUEBA DE REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ

En un mortero de ágata se mezclaron cantidades iguales en masa de cada uno de los compuestos preparados y electrolito YSZ de composición 8% Y_2O_3 en ZrO_2 (YSZ8-TS - Fuel Cell Materials). Las mezclas se compactaron en pastillas de aproximadamente 2 mm de espesor con una presión de 7000 psi. Posteriormente, las pastillas fueron calcinadas a 1100°C durante 24 horas en ciclos de 8 horas, con moliendas intermedias. Las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X antes y después de la calcinación, para observar si se formaban nuevas fases. Finalmente se realizó un refinamiento por el método de Rietveld.

1.3 PRUEBA EN ATMOSFERA REDUCTORA ($H_2/N_2/H_2O$)

Se tomó una pequeña cantidad de cada material (~0.3 g) y se extendió en un crisol de alúmina hasta formar una capa delgada y homogénea. El crisol se puso en un horno tubular (THERMOLYNE tipo 21100) a través del cual se hizo pasar un flujo de 4.42 L/h de la mezcla húmeda de gases 3% H_2/N_2 ($p_{H_2O} \sim 0.02$ atm) a una presión de ~1 bar. Previo a cada ensayo se expulsó el aire dentro del tubo del horno con una corriente de N_2 . La prueba de reducción se realizó a las temperaturas de 500°C y 800°C durante 8 h con una rampa de calentamiento de 5.5 °C/min. Posteriormente, se analizaron las muestras por medio de la técnica de difracción de rayos X para determinar las fases presentes después de la reducción, seguido eventualmente por un análisis por el método de Rietveld.

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1 SÍNTESIS DE LA FAMILIA DE COMPUESTOS $YMn_{1-x}Al_xO_3$ ($x=0,1; 0,2$), $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) Y $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ ($x=0; 0,05; 0,10; 0,15$)

Los compuestos con la sustitución del sitio Mn por Al^{3+} , correspondientes a $YMn_{1-x}Al_xO_3$ ($x=0,1; 0,2$), mostraron la formación de una fase hexagonal pura con grupo espacial $P6_3cm$ para el contenido de $x=0,1$; sin embargo, en el material con la composición $x=0,2$ se obtuvieron dos fases, la deseada hexagonal $P6_3cm$ y, en menores proporciones, una fase cúbica de grupo espacial $la-3$ que corresponde a la impureza Y_2O_3 (Figura 3).

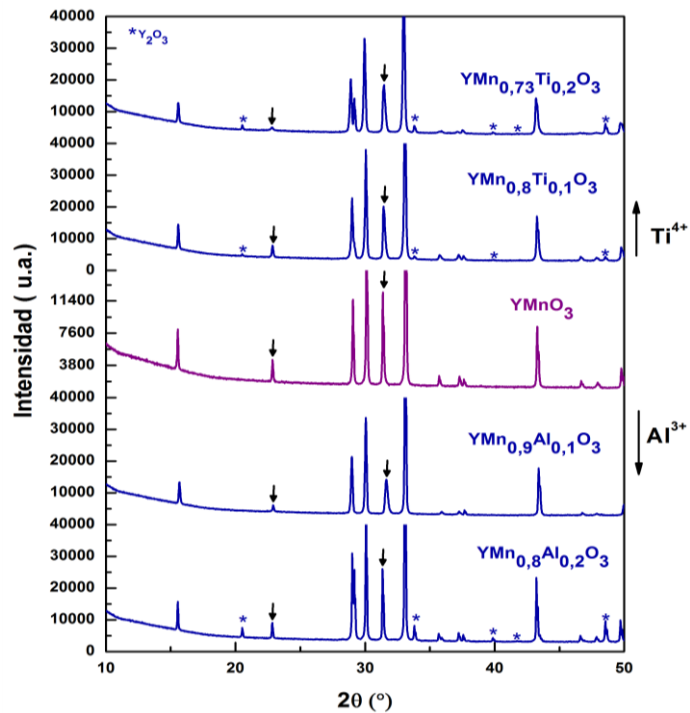
De acuerdo con Smith [24], el límite de solubilidad del Al^{3+} en el material $YMnO_3$ es $x \sim 0,15$, y al sobrepasar esta cantidad ocurre una transición desde la fase de interés (hexagonal) a la perovskita. Este comportamiento también es reportado por A.M. Zhang [22], quienes sostienen además que los parámetros de red a y c disminuyen con el aumento de la cantidad de dopante, debido a que el radio iónico de Al^{3+} ($r_{Al}=0,48\text{Å}$) es menor al de Mn^{3+} ($r_{Mn}=0,58\text{Å}$) [28].

Sin embargo, en el presente trabajo se observó que el aumento en la cantidad de Al^{3+} hace que disminuya gradualmente la intensidad en los picos que aparecen en aproximadamente $2\theta=23^\circ$ y 31° , en comparación con la intensidad de estos mismos en la matriz $YMnO_3$. Lo anterior podría indicar que este dopaje en realidad promueve una transición de grupo espacial $P6_3cm$ hacia $P6_3/mmc$, en la cual el pico ubicado en $2\theta=23^\circ$ desaparece completamente mientras que el pico a $2\theta=31^\circ$ disminuye casi la mitad de su intensidad.

En la Figura 3, se aprecia esta conducta para el compuesto $YMn_{0,9}Al_{0,1}O_3$, pero debido a que la fase Y_2O_3 no se ha incorporado totalmente en $YMn_{0,8}Al_{0,2}O_3$ se observa un menor cambio en comparación con el anterior.

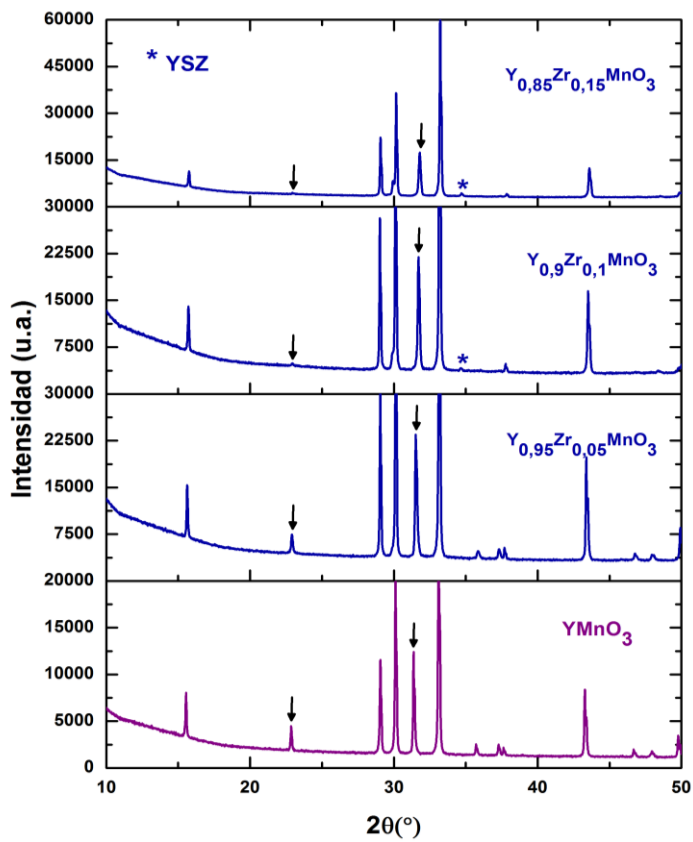
Por su parte, los materiales en los cuales se sustituye Mn^{3+} por Ti^{4+} y que corresponden a las composiciones $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$), mostraron una fase mayoritaria hexagonal $P6_3cm$ y una impureza de grupo espacial $la-3$ que es de nuevo Y_2O_3 . De acuerdo con Peng *et al.* [27], esta sustitución causa una transición hacia la fase $P6_3/mmc$ en contenidos de $x>0,1$; esta afirmación parece estar en concordancia con la actual investigación puesto que en el compuesto con mayor contenido de Ti^{4+} , $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$, el pico ubicado aproximadamente a $2\theta=23^\circ$, que es característico del grupo espacial $P6_3cm$, prácticamente ha desaparecido como se ve en la Figura 3.

Figura 3. Difractogramas de RX de las familias de compuestos $YMn_{1-y}M_xO_3$ ($M=Ti, Al$). Las flechas indican los dos picos característicos del grupo espacial $P6_3cm$.



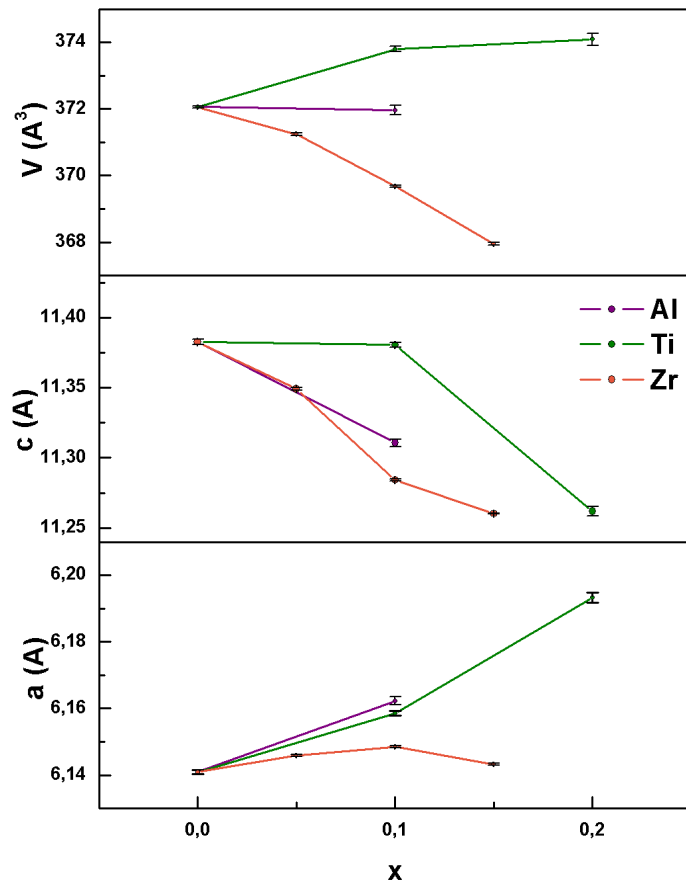
Finalmente, se realizó la síntesis de los compuestos $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ ($x=0; 0,05; 0,10; 0,15$) y se confirmó que el límite de solubilidad de Zr^{4+} en la fase $P6_3cm$ es de $x \approx 0,1$, puesto que para las composiciones de $x > 0,1$ se formó también una fase cúbica con grupo espacial $Fm-3m$ que corresponde a una impureza de tipo YSZ (Figura 4). Este dopaje, al igual de los anteriores, promueve un cambio de grupo espacial $P6_3cm$ a $P6_3/mmc$ con un aumento de la cantidad del catión sustituyente puesto que en contenidos $x > 0,15$ los picos localizados cerca de $2\theta=23^\circ$ y $2\theta=37^\circ$ han disminuido notablemente en comparación con los observados en la fase $YMnO_3$.

Figura 4. Difractogramas de RX de las familias de compuestos $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ ($x=0; 0,05; 0,10; 0,15$). Las flechas indican los dos picos característicos del grupo espacial $P6_3cm$.



Ahora, el hecho de que ocurra este cambio de simetría en todos los compuestos de la familia influye en el comportamiento de los parámetros de red. En la Figura 5 se muestra como, a pesar de que se sustituya cualquier de los dos sitios del compuesto $YMnO_3$, los parámetros muestran la misma tendencia: a aumenta mientras que c decrece, el punto de la composición $YMn_{0,8}Al_{0,2}O_3$ se excluyó debido a que tiene alta impureza de Y_2O_3 y no sigue un comportamiento adecuado. Estos parámetros fueron estimados con el refinamiento Rietveld de los difractogramas obtenidos como lo muestra en los anexos.

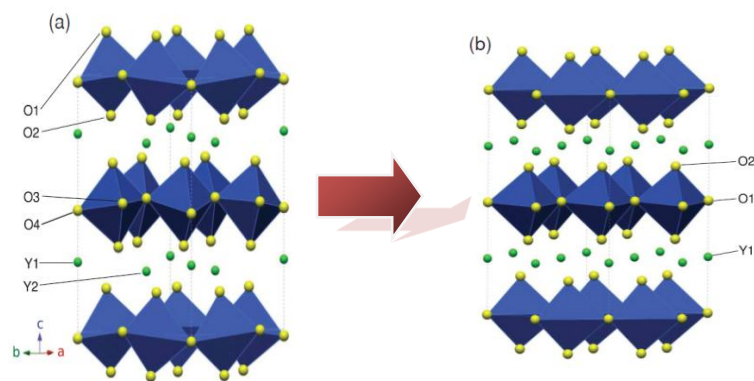
Figura 5. Evolución de los parámetros de red a y c , así como del volumen de celda V , en la familia de compuestos $YMn_{1-y}M_xO_3$ ($M=Ti, Al$) y $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ con los diferentes contenidos x en dopantes.



Lo anterior es debido a que la fase $P6_3/mmc$ es más ordenada que la fase de grupo espacial $P6_3cm$. En esta última, las bipirámides BO_5 poseen una inclinación con respecto al eje c lo cual se nota en los aniones apicales ya que no se encuentran a la misma distancia (Figura 6). A diferencia de la anterior, en la estructura con grupo espacial $P6_3/mmc$ los polígonos se organizan haciendo que haya una expansión de la celda en a ; este comportamiento de los parámetros fue reportado por Lightfoot [20], para la fase $YMnO_3$ cuando esta misma transición es causada por la temperatura.

En la Figura 5, también se puede observar que al dopar el material en el sitio A con Zr^{4+} ($r_{Zr}=0,84 \text{ \AA}$) su volumen disminuye debido a que su tamaño es menor al del Y^{3+} ($r_Y=1,019 \text{ \AA}$). Al doparse el sitio B con cationes más pequeños que el del Mn^{3+} ($r_{Mn}=0,58 \text{ \AA}$) como Al^{3+} ($r_{Al}=0,48\text{\AA}$) o Ti^{4+} ($r_{Ti}=0,51\text{\AA}$) aumenta a y disminuye c , quizás esto pueda deberse a que las bipirámides disminuyen su inclinación favoreciendo la fase $P6_3/mmc$.

Figura 6. Comparación entre la estructura de $YMnO_3$ de grupo espacial a) $P6_3cm$ y b) $P6_3/mmc$.



Fuente: Adaptado de Lightfoot *et al.* [20]

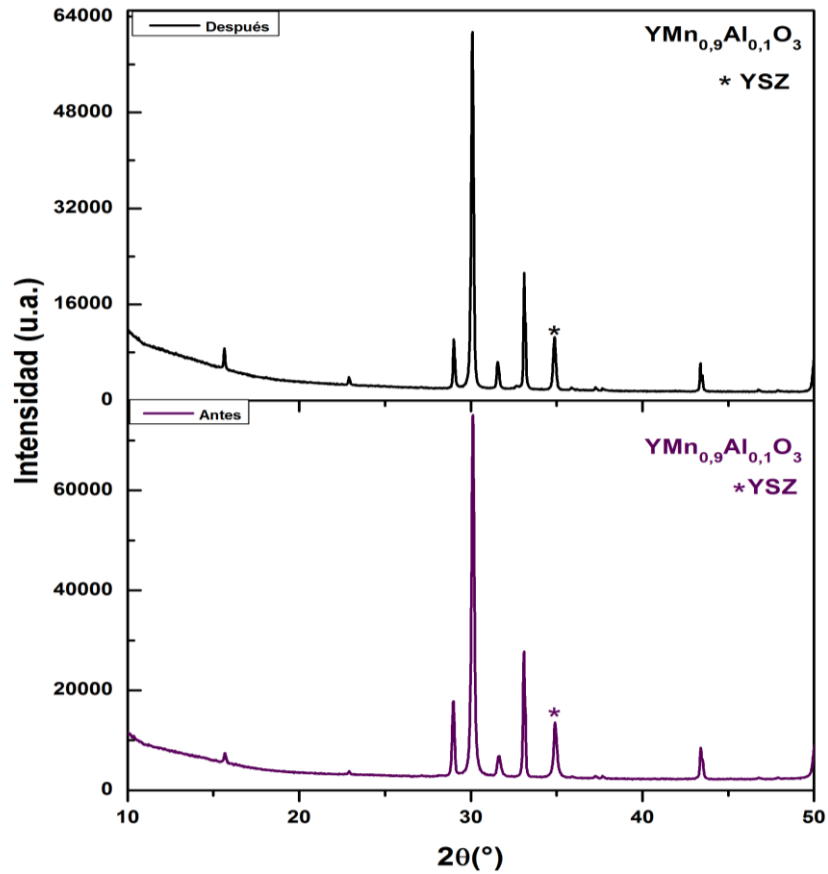
Por otro lado, en la misma figura se puede ver que al dopar con cationes Al^{3+} el volumen de la celda decrece por la misma razón que en el caso del Zr^{4+} . Al contrario, cuando se dopa con Ti^{4+} ($r_{\text{Ti}}=0,51\text{Å}$) el volumen de la celda aumenta a pesar de que su tamaño es menor al de Mn^{3+} ($r_{\text{Mn}}=0,58\text{Å}$). Como ha de recordarse, en este caso no sólo se sustituye el manganeso por titanio sino que también se usa una subestequiometría en el sitio B del arreglo, para conseguir su electroneutralidad, estas vacancias catiónicas posiblemente conducen a un aumento de la repulsión anión-anión, es decir, a un aumento de volumen de celda.

2.2 PRUEBA DE REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO YSZ

Cuando se pusieron en contacto los compuestos $\text{YMn}_{1-y}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Al}$) con el electrolito YSZ y se calcinaron a 1100°C durante 24 horas, se observó la formación de fases nuevas para ciertas sustituciones. Anteriormente, *Moreno* [18] estudió la reactividad del YMnO_3 con el electrolito YSZ tratando térmicamente una mezcla 50%p/p a 1300°C durante 8 horas y encontró que ambas fases podían coexistir sin destruirse ni dar lugar a otros compuestos. Al observar los parámetros de las fases, pudo notar que los parámetros de la manganita a y c disminuían, y que el parámetro a de YSZ aumentaba después del ensayo por lo cual se cree que iones Zr^{4+} migraron hacia YMnO_3 y iones Y^{3+} migraron hacia YSZ, fenómeno conocido como difusión cruzada.

De igual manera, al analizar el difractograma de la mezcla $\text{YMn}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_3/\text{YSZ}$ se notó que no ocurrió la formación de nuevas fases (Figura 7), pero sí hubo una variación de los parámetros de red cuyos valores están incluidos en la Anexo C (Tablas 11 y 12).

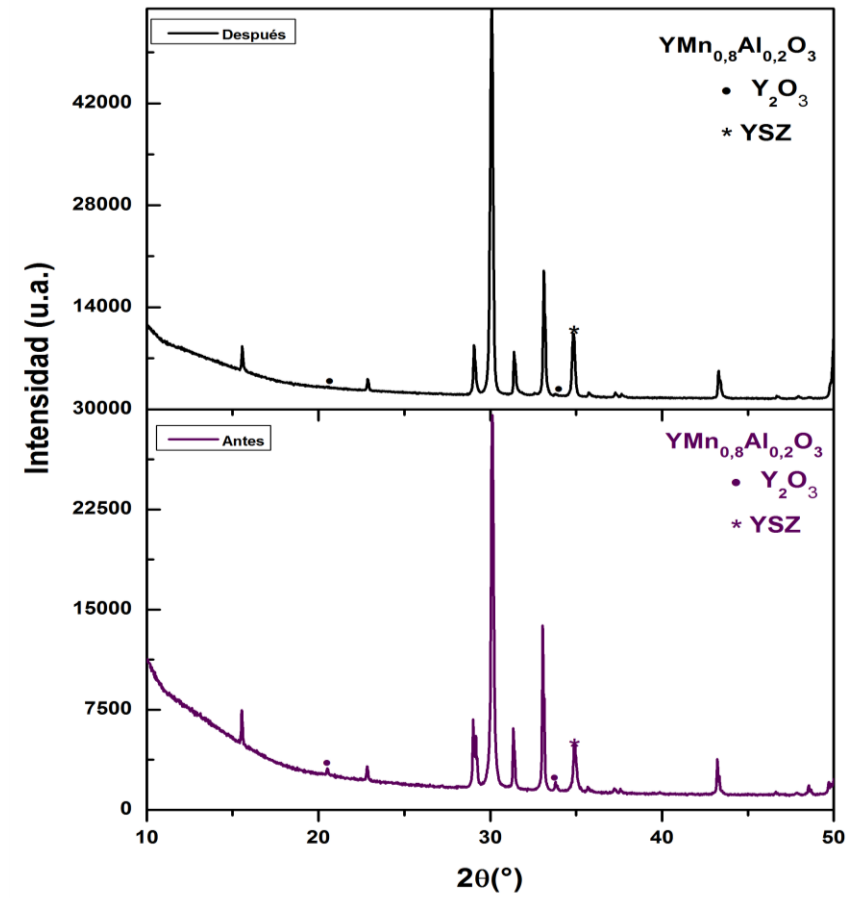
Figura 7. Diagramas de DRX de la mezcla $YMn_{0,9}Al_{0,1}O_3/YSZ$ antes y después de ser tratada a $1100^\circ C$ por 24h.



Este cambio podría deberse al tratamiento térmico al que fue sometida la mezcla y a la posible difusión de cationes entre las fases presentes. Hasta el momento, no se ha podido determinar claramente pero el aumento del parámetro de red de la fase YSZ, podría indicar que el zirconio se ha difundido de la fase del electrolito hacia la otra. Sin embargo, no se puede descartar el movimiento de otros cationes debido a que el parámetro de red c de la fase hexagonal aumentó, en lugar de disminuir, como era el caso en la serie $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ (ver numeral 3.1).

Es interesante anotar también que la reactividad produjo que los picos a $2\theta=23^\circ$ y 31° aumentaran de nuevo en intensidad, lo que en sí, podría explicar el aumento de c y la disminución de a . Por otra parte, en la mezcla con $YMn_{0,8}Al_{0,2}O_3$, se observó que la intensidad de los picos correspondientes a la impureza Y_2O_3 que contenía la muestra disminuyeron hasta casi desaparecer mientras que los de la fase YSZ aumentaron en intensidad (Figura 8); esto puede ser resultado de la difusión del Y_2O_3 hacia el electrolito, lo cual se confirma con el aumento en el parámetro de red de YSZ que inicialmente era de $a=5,14004 \text{ \AA}$ (Anexo C, Tablas 13 y 14).

Figura 8. Mezcla de $YMn_{0,8}Al_{0,2}O_3/YSZ$ antes y después de ser tratada térmicamente.



Asimismo, los valores de parámetros de red de la fase hexagonal disminuyeron con respecto a los inicialmente obtenidos ($a=6,15599 \text{ \AA}$; $c=11,41248 \text{ \AA}$), lo cual podría atribuirse a la incorporación de una cantidad de cationes Zr^{4+} en el sitio Y^{3+} , considerando que el primero tiene un menor tamaño ($r_{Zr}=0,84 \text{ \AA}$ y $r_Y=1,019 \text{ \AA}$) [28]. Entonces, en vista de los resultados previos se puede ver que entre los compuestos $YMn_{1-x}Al_xO_3$ y el electrolito YSZ existe una reactividad muy débil y poco dramática para la aplicación, ya que no se forma ninguna fase aislante entre los dos materiales.

Por su parte, los compuestos $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ presentaron mayor reactividad con el electrolito en comparación con los precedentes. Así, para la mezcla $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3/YSZ$, a la temperatura de calcinación, se formaron 5 diferentes fases incluidas las iniciales $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$, YSZ y Y_2O_3 (Figura 9). Los parámetros de red de las fases antes y después de la calcinación se reportan en la en Anexo C (Tabla 15 y 16). En este caso, el parámetro de la fase del electrolito de composición $((ZrO_2)_{0,89}(Y_2O_3)_{0,11})_{0,911}$ aumenta hacia el valor de $a=5.15673 \text{ \AA}$, lo cual puede deberse al aumento de la cantidad de Y_2O_3 en esta fase. Adicionalmente, la fase $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$ se descompone cuando parte de los iones de titanio migran hacia YSZ formando una estructura de tipo $(Zr,Y,Ti)O_{2-\delta}$; por lo tanto, también se encuentra una gran cantidad la fase YMn_2O_5 . Sin embargo, aún se conserva parte de la estructura $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$, aunque sus parámetros cambian puesto que a aumenta y c disminuye.

Por otra parte, la composición con la sustitución de $x=0,2$ de Ti, presentó también una reactividad notable pero con formación de menos tipos de fases que para el material de contenido $x=0,1$, observándose sólo que la fase Y_2O_3 , presente desde el inicio con el material, se disolvió en la matriz de YSZ promoviendo a la vez su cambio a una fase tetragonal ($P4_2/nmc$), como lo muestra la Figura 10. Asimismo, se cree que se formó una fase de ZrO_2 de la cual se ignora si está dopada o no

(Pmnb) (Anexo C, Tabla 17 y 18). Todas las observaciones hechas anteriormente necesitan ser complementadas con un análisis por microscopia electrónica de barrido, acoplada a un análisis EDXS, la cual sería de mucha utilidad para confirmar las hipótesis y completar la descripción de esas pruebas preliminares de reactividad.

Figura 9. Diagramas de DRX antes y después de la prueba de reactividad de la mezcla $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3/YSZ$.

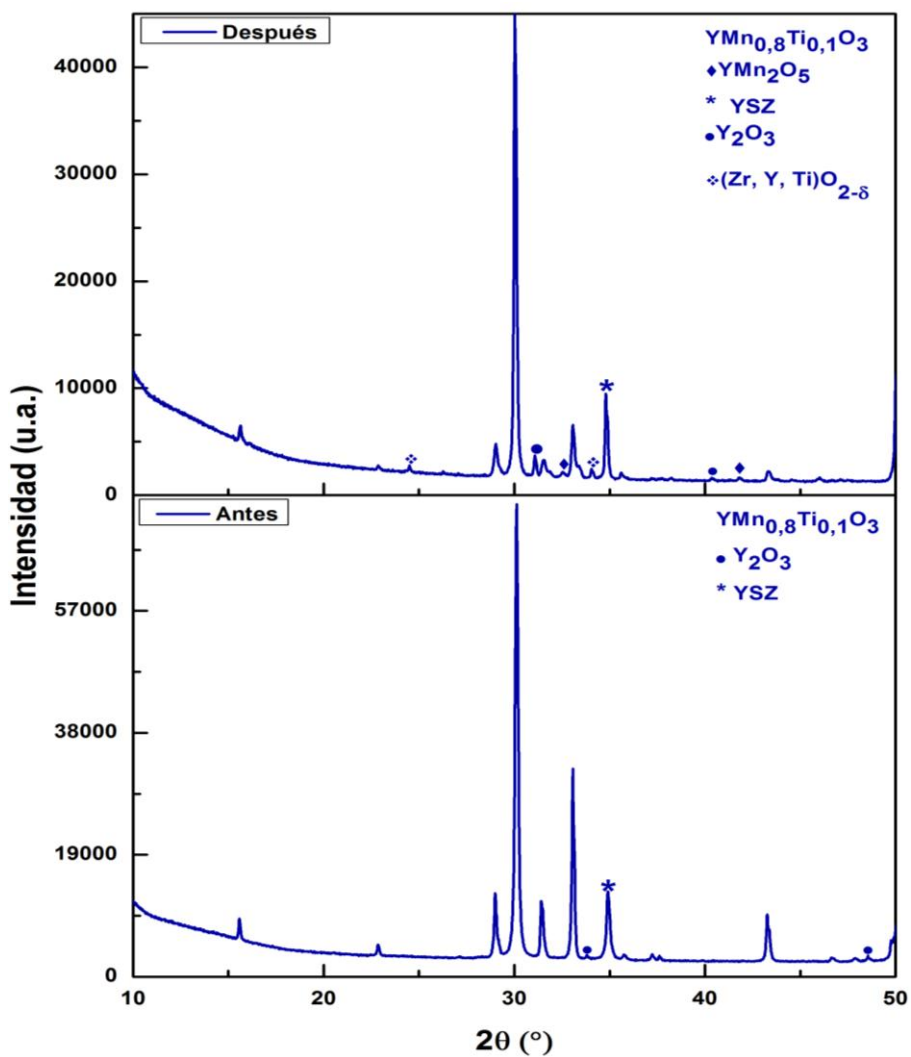
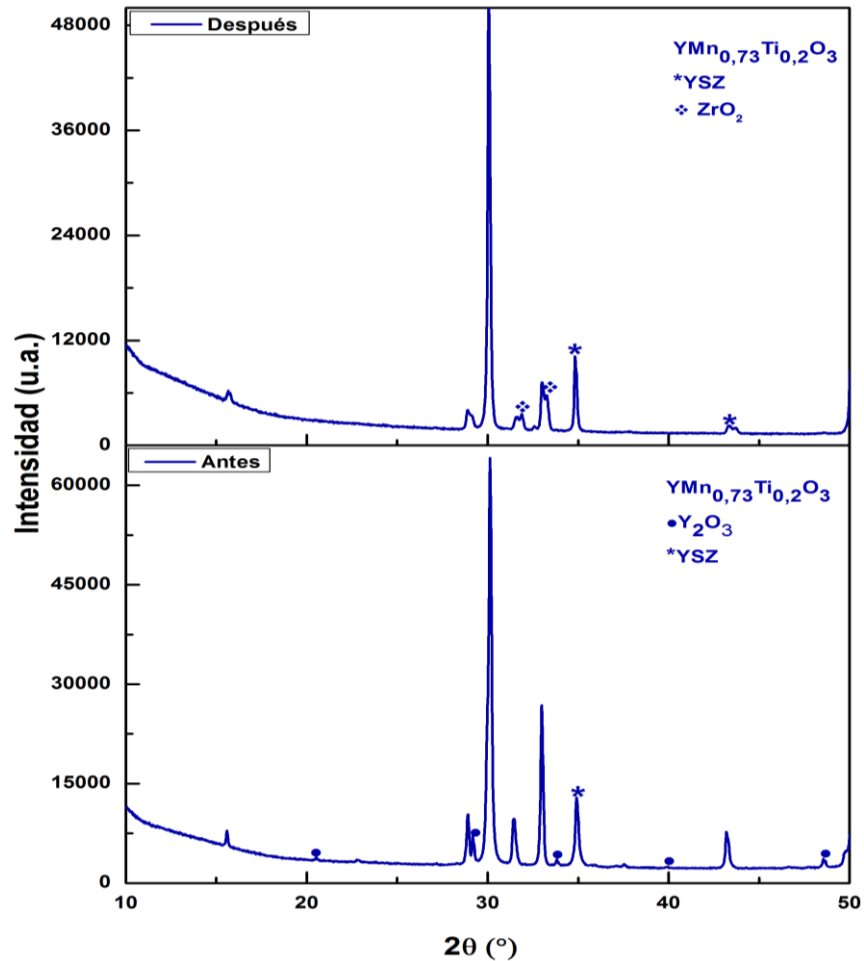


Figura 10. Diagramas de DRX antes y después de la prueba de reactividad de la mezcla $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3/\text{YSZ}$.



2.3 PRUEBA EN ATMÓSFERA REDUCTORA ($\text{H}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$)

Como lo muestra la Figura 11, la matriz YMnO_3 resultó ser estable en atmósfera reductora a 500°C . No obstante, al aumentar la temperatura a 800°C , este material se vuelve inestable y la fase $\text{P6}_3\text{cm}$ se descompone totalmente dando lugar a dos

nuevas fases que corresponden a Y_2O_3 (Ia-3) y MnO (Fm-3m). Los parámetros de red para estas fases se reportan en la Tabla 1.

Figura 11. Difractogramas de RX después de las pruebas de reducción de $YMnO_3$ (500°C, 800°C).

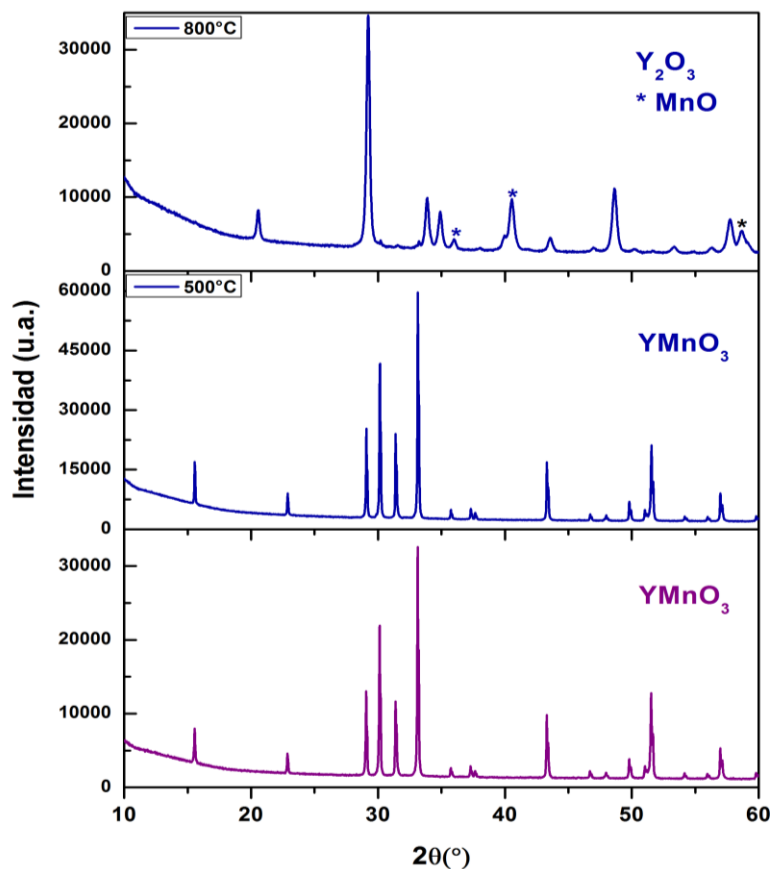
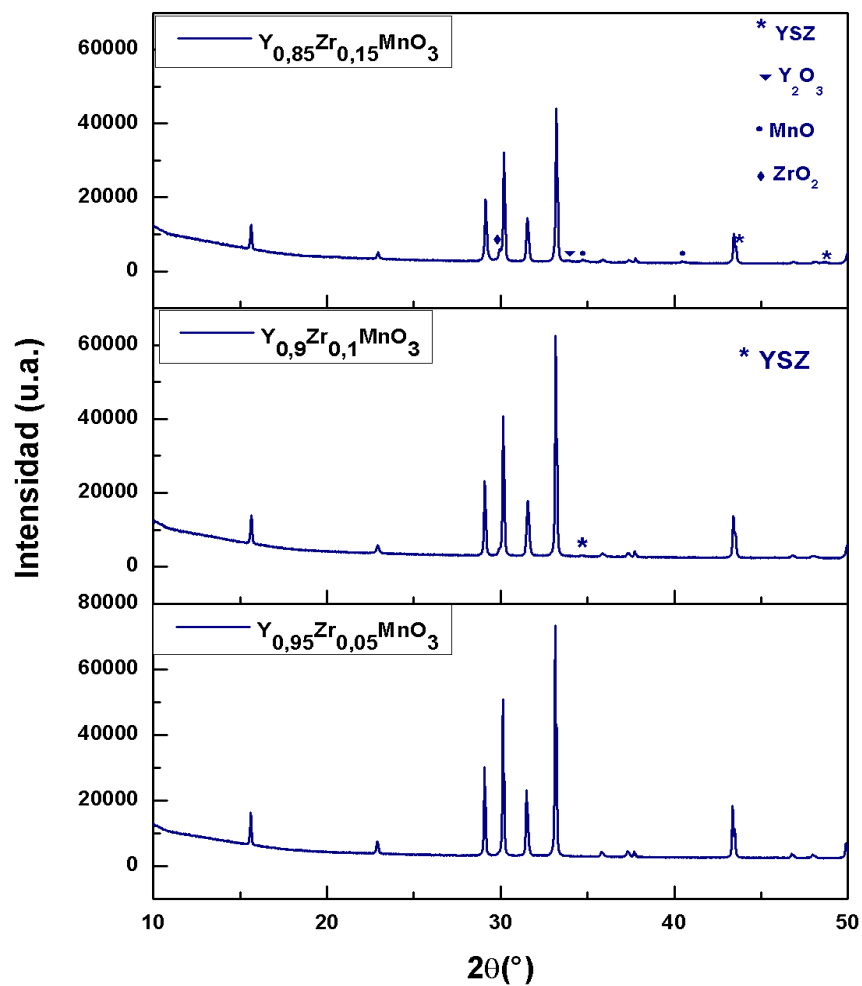


Tabla 1. Parámetros de red de $YMnO_3$ después de los ensayos de reducibilidad a 500°C y 800°C.

	Iniciales	500°C	800°C	
	$YMnO_3$	$YMnO_3$	Y_2O_3	MnO
	$P6_3cm$	$P6_3cm$	Ia-3	Fm-3m
$a/ \text{Å}$	6,1409(18)	6,13911(16)	10.59388(25)	4.45298(11)
$c/ \text{Å}$	11,382647(61)	11,39606(44)	-	-

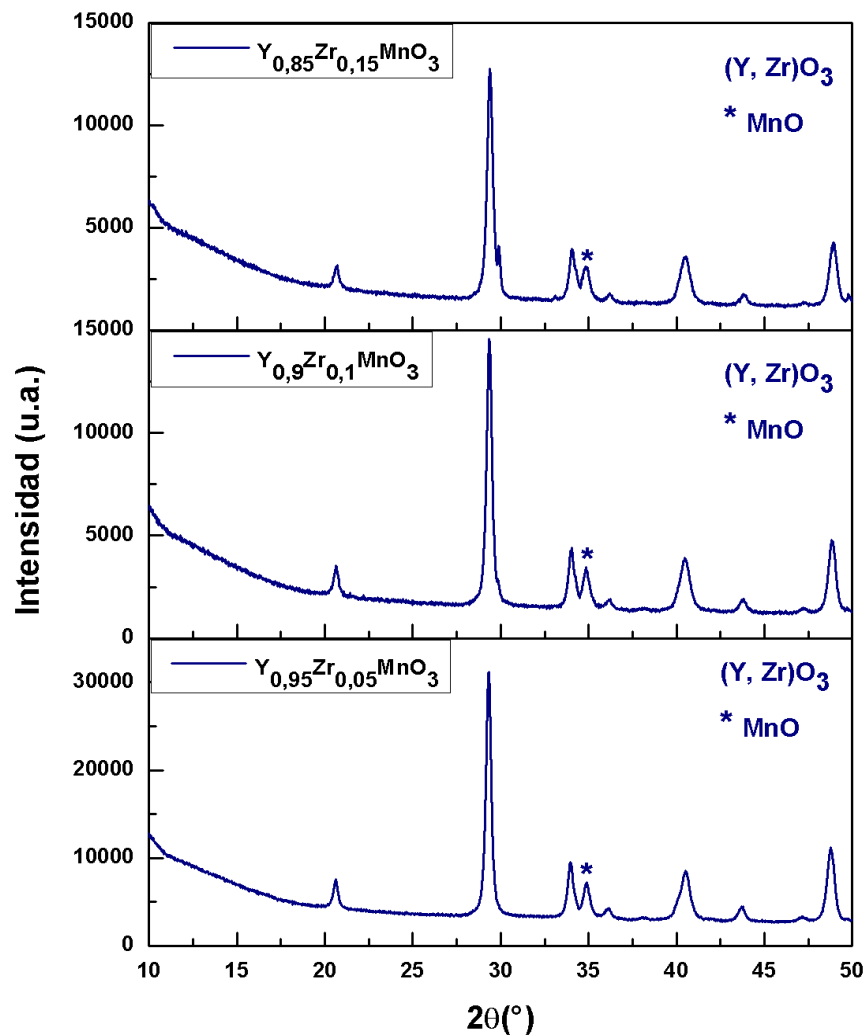
Ahora bien, los compuestos $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ mostraron un comportamiento similar al de la matriz $YMnO_3$ a $500^\circ C$, ya que si bien son totalmente estables para contenidos $x \leq 0,1$, formaron algunas fases adicionales desde el contenido de $x > 0,1$. Esto se observa en el material con $x=0,15$ del que se forma también las fases Y_2O_3 (Ia-3) y MnO (Fm-3m) además de la fase inicialmente presente YSZ (Fm-3m) (Figura 12).

Figura 12. Difractogramas de RX de la familia de compuestos $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ reducidos a $500^\circ C$.



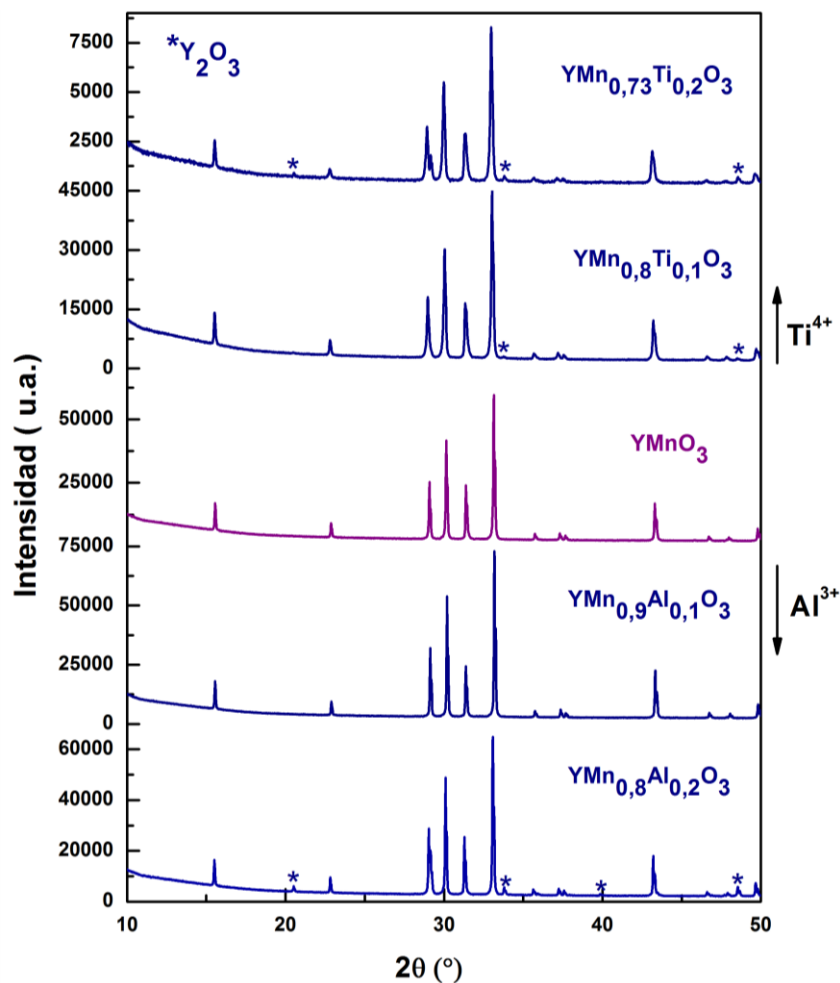
Por el contrario, a 800°C los materiales dopados con Zr^{4+} no presentan estabilidad en atmósfera reductora ya que como se muestra en la Figura 13, la fase hexagonal se descompone totalmente dando lugar a las mismas fases mencionadas anteriormente (tipo Y_2O_3 y MnO).

Figura 13. Difractogramas de RX de la familia de compuestos $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ reducidos a 800°C.



Por su parte los compuestos donde se sustituye el sitio Mn con Al y Ti presentaron buena estabilidad en la atmosfera reductora a 500°C ya que no se formaron otras fases ni se descompusieron las existentes (Figura 14).

Figura 14. Difractogramas de RX del compuesto matriz YMnO_3 y las familias de compuestos $\text{YMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ y $\text{YMn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ reducidos a 500°C.



En las pruebas de reducción a 800°C, en el caso de la sustitución de Mn por Al, pudo verse la formación de Y_2O_3 (Ia-3) y MnO (Fm-3m) en pequeñas proporciones

junto con $\text{YMn}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_3$ (Figura 15); sin embargo, el compuesto $\text{YMn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$ mostró ser más inestable puesto que se descompuso en dos fases de tipo Y_2O_3 (Ia-3), MnO (Fm-3m). En este último caso, pudo darse que durante la descomposición, el aluminio entrara en la estructura del Y_2O_3 (Ia-3) puesto que el parámetro de red de esta fase cambia más significativamente que el parámetro de MnO , eso en comparación con los parámetros de Y_2O_3 y MnO obtenidos de la reducción de YMnO_3 , como reportado en la Tabla 2.

Figura 15. Difractogramas de RX del compuesto matriz YMnO_3 y las familias de compuestos $\text{YMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ y $\text{YMn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ reducidos a 800°C .

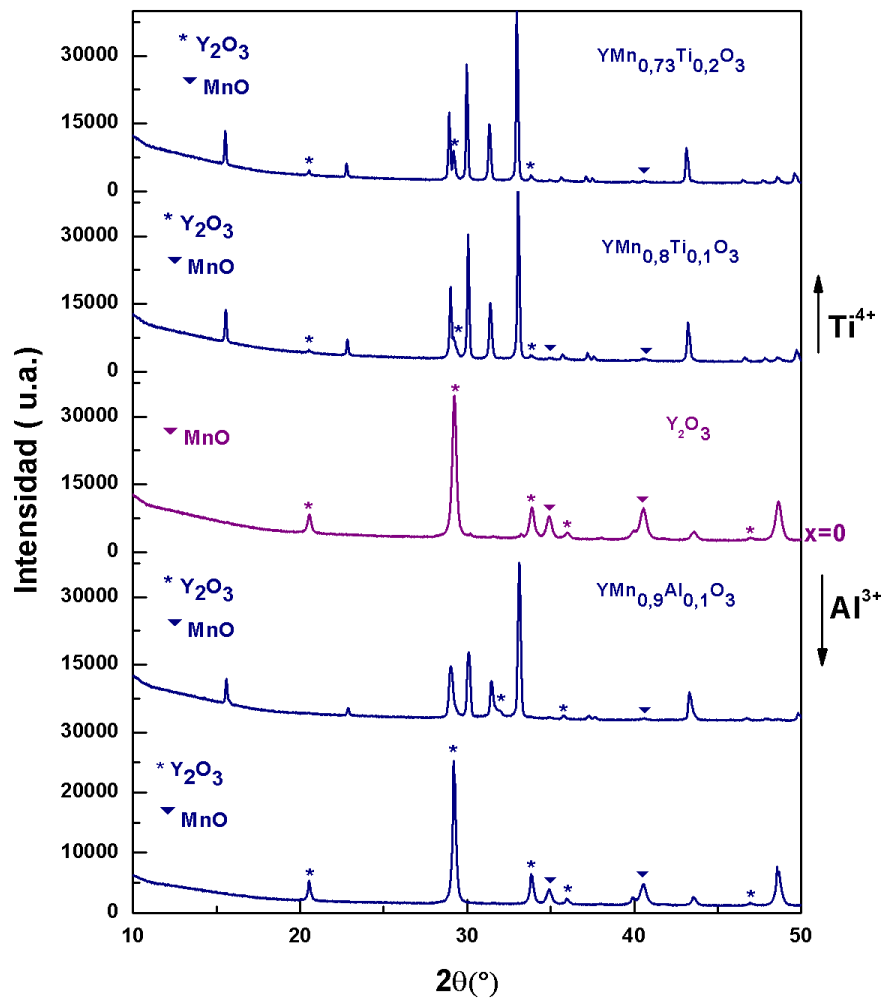


Tabla 2. Parámetros de red del compuesto matriz $YMnO_3$ y $YMn_{0,8}Al_{0,2}O_3$ reducidos a $800^\circ C$.

800°C				
YMnO ₃			YMn _{0,8} Al _{0,2} O ₃	
	Y ₂ O ₃	MnO	Y ₂ O ₃	MnO
	Ia-3	Fm-3m	Ia-3	Fm-3m
a/ Å	10,59388 (25)	4,45298 (11)	10,60018 (17)	4,45444 (12)

Por último, debe notarse en la figura anterior que a $800^\circ C$ los compuestos de la familia $YMn_yTi_xO_3$ resultaron ser los más estables de todos los estudiados, puesto que, aunque para todos se presentó la formación de MnO (Fm-3m), ésta es mínima y la fase inicial continua presente en mayor proporción. La razón para el comportamiento favorable de estos materiales puede ser el resultado de la disminución de la cantidad de Mn en el sitio B del material, siendo su reducción de Mn^{3+} a Mn^{2+} responsable de la desestabilización del arreglo. Su reemplazo por un catión inerte respecto a la reducción (Al^{3+} o Ti^{4+}) aporta la estabilidad requerida pero de los dos casos, la sustitución por Ti^{4+} se muestra más efectiva.

Al comparar los compuestos $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$ e $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$ cuando son sometidos a $500^\circ C$ y a $800^\circ C$, se puede observar que para fase principal $P6_3cm$ los volúmenes de celda aumentan con respecto a la fase inicial no reducida y este fenómeno se acentúa al aumentar la temperatura de reducción (Ver Anexo E). Una explicación podría ser que parte del manganeso se reduce de Mn^{3+} ($r_{Mn^{3+}}=0,58 \text{ \AA}$) a Mn^{2+} ($r_{Mn^{2+}}=0,75 \text{ \AA}$) e induce la formación de vacancias de oxígeno para compensar tal reducción, estos defectos puntuales también darían origen a un ensanchamiento de la celda.

3. CONCLUSIONES

Los materiales de las series $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ ($x=0; 0,05; 0,10$ y $0,15$), $YMn_{1-x}Al_xO_3$ ($x=0,1$ y $0,2$) e $YMn_{1-y}Ti_xO_3$, $y=0,2; 0,27$; $x= 0,1; 0,2$) se prepararon mediante el método de síntesis al estado sólido. La sustitución del sitio Y^{3+} con Zr^{4+} y la sustitución del sitio Mn^{3+} con Al^{3+} o Ti^{4+} contribuyeron a un cambio progresivo de simetría $P6_3cm$ en dirección de la fase más simétrica $P6_3/mmc$ sin alcanzar una transformación completa, cuando la composición de los dopantes es igual o mayor a $0,10$. Además, los cationes dopantes presentaron una baja solubilidad en el material matriz por ello la fase hexagonal pura solo puede obtenerse cuando x toma valores pequeños.

Los compuestos en los cuales se sustituye el sitio Mn de la matriz $YMnO_3$ por Al resultaron ser bastante compatibles con el electrolito más común, YSZ, puesto que, como en el caso de $YMnO_3$, no forman fases aislantes que puedan comprometer el desempeño en la futura aplicación como material anódico. En el caso de la sustitución con Ti, la compatibilidad con YSZ no se consigue con el dopamiento a $x=0,1$ ni con el dopamiento a $x=0,2$.

La sustitución de Mn por Al o Ti en $YMnO_3$ logró la estabilización parcial de esta matriz en atmósfera reductora. Sin embargo, son los compuestos de estequiometría $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($x=0,8-y=0,2$; $x=0,73-y=0,1$) los que presentan las mejores características en medio anódico.

4. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar análisis por SEM y/o TEM con análisis EDXS para confirmar la naturaleza y composición de las fases formadas luego de realizar las pruebas de reactividad, sin que esto influya de manera drástica en las conclusiones obtenidas en este trabajo.

Los materiales $YMn_yTi_xO_3$ ($x=0,8-y=0,2$; $x=0,73-y=0,1$) presentando reactividad con el electrolito YSZ pero buena estabilidad en medio reductor, se sugiere estudiar la reactividad con otro electrolito, como por ejemplo el óxido de cerio dopado con gadolinio (GDC), con el cual la compatibilidad podría ser mejor.

CITAS BIBLIOGRAFICA

- [1] K. BENNACEUR, B. CLARK, F. M. ORR, T. RAMAKRISHNAN, C. ROULET y E. STOUT, «Hidrógeno: ¿ un futuro portador energetico?,» *Oilfield review*, pp. 35-36, 2005.
- [2] R. MAYÉN-MONDRAGÓN, «Celdas de combustible de óxido sólido...¿ una de la soluciones al problema energético?,» *Ide@s CONCYTEG*, vol. 6, nº 72, pp. 647-661, 2010.
- [3] N. ACHARA, «Fuel cells types and characterisation,» *Nature and Science*, vol. 9, nº 11, pp. 116-124, 2011.
- [4] J. PEÑA-MARTÍNEZ, D. PÉREZ-COLL, P. NÚÑEZ COELLO, B. BALLESTEROS PÉREZ, P. GÓMEZ-ROMER, J. CANALES-VÁSQUEZ, J. C. RUIZ-MORALES y D. MARRERO-LÓPEZ , «Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC),» *Anales Química*, vol. 102, nº 4 , p. 5-14, 2006.
- [5] H. A. TAROCO, J. SANTOS y R. Z. y. M. T. DOMÍNGUEZ, «Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells,» de *Advances in Ceramics – Synthesis and Characterization, Processing and Specific Application*, Brasil, Costas Sikaldis, Universidad Federal de Minas Gerais, 2011, pp. 424-446.
- [6] M. ACUÑA, «Síntesis y estudio de la reactividad de los materiales $\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_2\text{O}_{4-d}$ con los electrolitos YSZ y GDC de celdas de combustibles SOFC,» de *Trabajo de grado Ingeniero Químico* , Bucaramanga , Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierías Físico-Químicas, 2014, p. 60 p.

- [7] J. y. Á.-R. L. ALVARADO-FLORES, «Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC),» *Revista Mexicana de Física*, vol. 59, nº 1, pp. 66-87, 2013.
- [8] J. y. S. H. C. SAN PING, «A review of anode materials development in solid oxide fuel cells.,» *Journal of materials science*, vol. 39, nº 14, pp. 4405-4439, 2004.
- [9] I. S. o. f. c. EG&G Technical Services, Fuel Cell Handbook. 7 ed., Morgantown: Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, 2004.
- [10] W. y. D. S. ZHU, «A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells,» *Materials Science and Engineering*, vol. 362, nº 1–2, pp. 228-239, 2003.
- [11] S. y. G. R. J. MCINTOSH, «Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells,» *Chemical reviews*, vol. 104, nº 10, pp. 4845-4866, 2004.
- [12] A. ATKINSON, S. BARNETT, R. GORTE, J. IRVINE, A. MCEVOY, S. MOGENSEN y S. y. V. J. SINGHAL, «Advanced anodes for high-temperature fuel cells,» *Natural materials*, vol. 3, pp. 17-27, 2004.
- [13] S. e. I. J. TAO, «Synthesis and Characterization of Stable, Efficient Perovskite Anode for SOFCs,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, nº 2, p. A252–A254, 2004.
- [14] E. LAY y G. y. D. L. GAUTHIER, «Preliminary studies of the new Ce-doped La/Sr chromo-manganite series as potential SOFC anode or SOEC cathode

- materials,» *Solid State Ionics*, vol. 189, nº 1, p. 91–99, 2011.
- [15] O. MARINA, N. CANFIELD y J. STEVENSON, «Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate,» *Solid State Ionics*, vol. 149, p. 21–28, 2002.
- [16] G. GAUTHIER, P. ROUSSEL y M. y. P. G. HUV, «Synthesis and Study of a Ce-Doped La/Sr Titanate for Solid Oxide Fuel Cell Anode Operating Directly on Methane,» *Chemistry of Materials*, vol. 23, p. 1539–1550, 2011.
- [17] C. ARRIVÉ, T. DELAHAVE, O. JOUBERT y G. GAUTHIER, «Exsolution of nickel nanoparticles at the surface of a conducting titanate as potential hydrogen electrode material for solid oxide electrochemical cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 223, pp. 341-348, 2013.
- [18] Z. L. MORENO BOTELLO, «Síntesis y estudios del compuesto YMnO_3 puro y dopado como materiales de ánodo en celdas de combustible SOFC,» de *Trabajo de grado Ingeniero Químico*, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías Físico-Químicas., 2012, p. 63 p.
- [19] P. GAO, Z. CHEN, T. TYSON, T. WU, K. AHN, Z. LIU, R. TAPPERO y S. C. S. KIM, «High Pressure Structural Stability of Multiferroic Hexagonal REMnO_3 ,» *Physiscal Review B*, vol. 83, nº 22, 2011.
- [20] A. S. GIBBS y K. S. y. L. P. KNIGHT, «High-temperature phase transitions of hexagonal YMnO_3 ,» *Physical Review B.*, vol. 83, pp. 094111-1— 094111-9, 2011.
- [21] M. ZAGHRIOUI, J. GRENECHE, C. AUTRET-LAMBERT y M. GERVAIS,

- «Effect of Fe substitution on multiferroic hexagonal YMnO_3 ,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, pp. 509-514, 2011.
- [22] A. ZHANG, W. ZHU y X. y. Q. B. WU, «Effect of Al doping on the microstructure properties of $\text{YMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$,» *Journal of Crystal Growth.*, vol. 318, nº 1, pp. 912-915, 2011.
- [23] J. PARK, M. KANG y J. y. L. S. KIM, «Doping effects of multiferroic manganites $\text{YMn}_{0.9}\text{X}_{0.1}\text{O}_3$ (X=Al, Ru, and Zn),» *Physical review B*, vol. 79, nº 6, pp. 064417-1—064417-6, 2009.
- [24] A. E. SMITH, «Functional Transition Metal Oxides: Structure-property Relationships.,» de *Tesis de grado Doctor en filosofía en química.*, Oregon, Universidad estatal de Oregon. Facultad de ciencias, 2010, p. 312 p.
- [25] T. ASAKA, K. NEMOTO, K. KIMOTO y T. y. M. Y. ARINA, «Crystallographic superstructure of Ti-doped hexagonal YMnO_3 ,» *Physical Review B*, vol. 71, pp. 014114-1— 014114-6, 2005.
- [26] M. TOMCZYK, A. SENOS y I. y. V. P. REANEY, «Reduction of microcracking in YMnO_3 ceramics by Ti substitution,» *Scripta Materialia*, vol. 67, nº 5, pp. 427-430, 2012.
- [27] J. PENG, «Structure-property Relationships of Oxides with Hexagonal AMO_3 and Brownmillerite Related Structures,» de *Tesis de grado Doctor en filosofía en química*, Oregon, Universidad estatal de Oregon. Facultad de ciencias, 2012, p. 181 p.
- [28] R. SHANNON., «Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studie of

Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides.,» *Acta Crystal*, vol. A 32, pp. 751-767, 1976.

[29] S. P. C. a. R. C. Blanco, "Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas", Laboratorio de Datación: Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, 2004.

[30] B. CULLITY, Elements of X-RAY DIFFRACTION, Univeristy of Nôtre Dame: Addison-Wesley, 1956.

[31] J. PINILLA., «Implementación de los metodos RIR y Rietveld para análisis cuantitativo de fases cristalizas con y sin presencia de material amorfo por difracción de Rayos-X de muestras policristalinas.,» de *Tesis de grado*, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2005.

BIBLIOGRAFÍA

A. ATKINSON, S. BARNETT, R. GORTE, J. IRVINE, A. MCEVOY, S. MOGENSEN y S. y. V. J. SINGHAL, «Advanced anodes for high-temperature fuel cells,» *Natural materials*, vol. 3, pp. 17-27, 2004.

A. E. SMITH, «Functional Transition Metal Oxides: Structure-property Relationships,» de *Tesis de grado Doctor en filosofía en química.*, Oregon, Universidad estatal de Oregon. Facultad de ciencias, 2010, p. 312 p.

I. S. o. f. c. EG&G Technical Services, Fuel Cell Handbook. 7 ed., Morgantown: Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, 2004.

J. PENG, «Structure-property Relationships of Oxides with Hexagonal AMO₃ and Brownmillerite Related Structures,» de *Tesis de grado Doctor en filosofía en química*, Oregon, Universidad estatal de Oregon. Facultad de ciencias, 2012, p. 181 p.

W. y. D. S. ZHU, «A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells,» *Materials Science and Engineering*, vol. 362, nº 1–2, pp. 228-239, 2003.

Z. L. MORENO BOTELLO, «Síntesis y estudios del compuesto YMnO₃ puro y dopado como materiales de ánodo en celdas de combustible SOFC,» de *Trabajo de grado Ingeniero Químico*, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías Físico-Químicas., 2012, p. 63 p.

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 [29, 30].

- 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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura, es decir, dan un indicio de sí el modelo escogido ha sido el correcto. Cuando el ajuste de los máximos es malo; pero las

intensidades medidas y calculadas coinciden, el valor de estos parámetros es bajo, sin embargo, los demás parámetros de ajuste del perfil de difracción son altos. Por lo tanto, éstos últimos sólo pueden utilizarse para comparar calidades de ajuste de una estructura a un conjunto de datos si los parámetros de ajuste del perfil completo son comparables.

Aunque se han mencionado 6 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de éste puede obtenerse durante el experimento, es decir, mediante la inspección visual de la curva y_i vs. 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 la interfase gráfica que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática [31].¹

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

ANEXO B. Refinamientos Rietveld usando los datos de DRX de la estructura de los compuestos $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ ($x=0; 0,05; 0,10; 0,15$), $YMn_{1-x}Al_xO_3$ ($x=0,1; 0,2$) e $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) después de la síntesis.

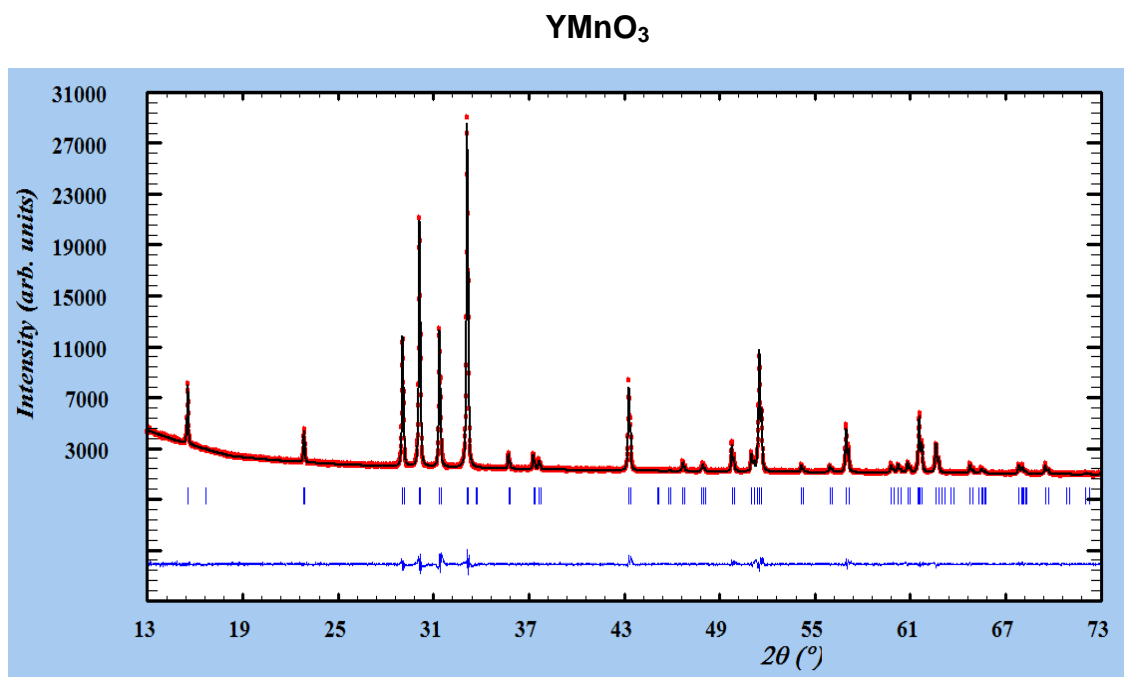


Tabla 3. Parámetros de red refinados del compuesto YMnO₃.

		YMnO₃	
		P6₃cm	
<i>a</i>	Å	6,1409(18)	
<i>c</i>	Å	11,38265(61)	
<i>V</i>	Å³	371,739(24)	
R_p	(%)	2,54	R_{wp} (%) 3,40
R_{exp}	(%)	2,67	χ² 1,62

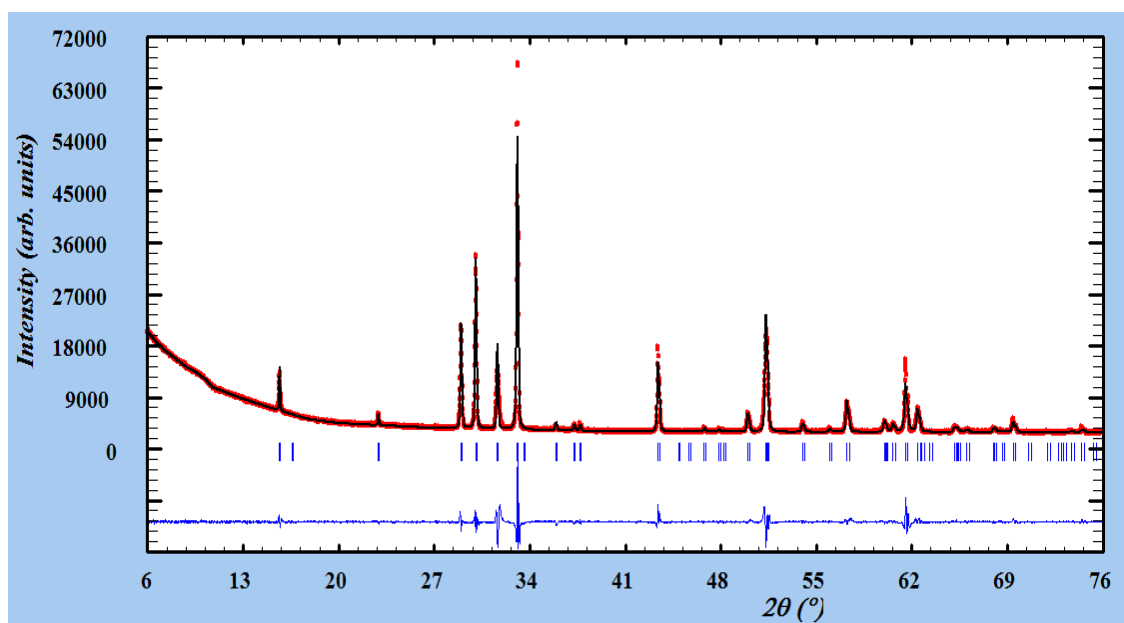


Tabla 4. Parámetros de red refinados del compuesto YMn_{0,9}Al_{0,1}O₃.

YMn _{0,9} Al _{0,1} O ₃	
P6 ₃ cm	
a/ Å	6,165351(31)
c/ Å	11,313312(77)
V/ Å³	372,423(37)
R_p (%)	2,53
R_{wp} (%)	4,57
R_{exp} (%)	1,48
χ²	9,59

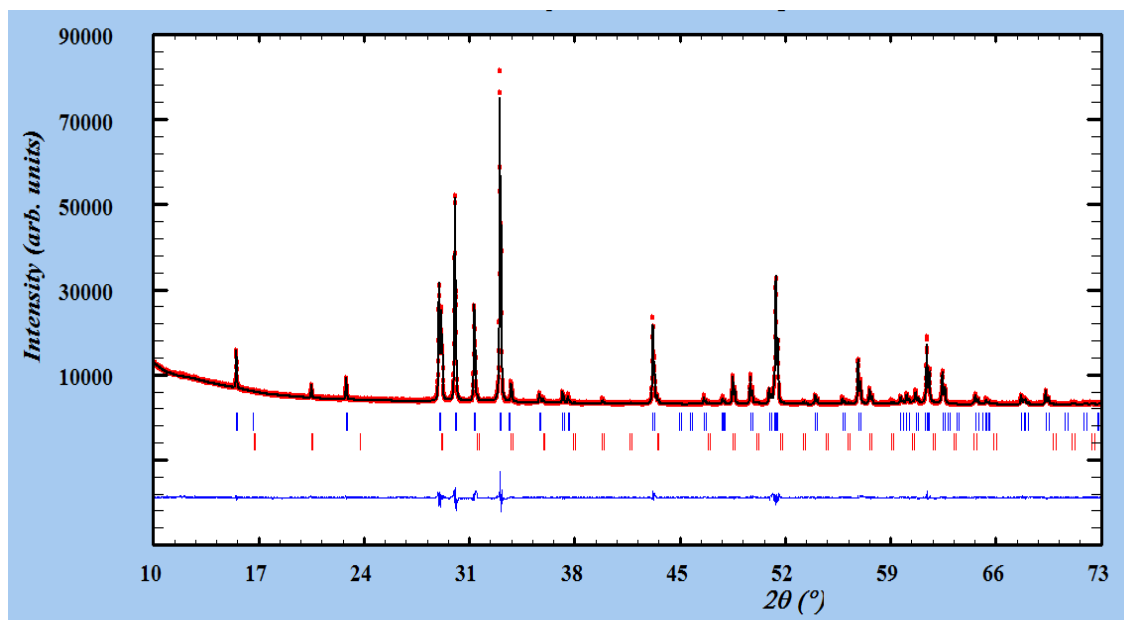


Tabla 5. Parámetros de red refinados del compuesto $\text{YMn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$.

	$\text{YMn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$	Y_2O_3
	$\text{P6}_3\text{cm}$	Ia-3
$a/\text{Å}$	6,15562(57)	10,60382(23)
$c/\text{Å}$	11,41150(20)	-
$V/\text{Å}^3$	374,471(8,6)	1192,306(43)
R_p (%)	2,53	R_{wp} (%) 4,57
R_{exp} (%)	1,48	χ^2 9,59

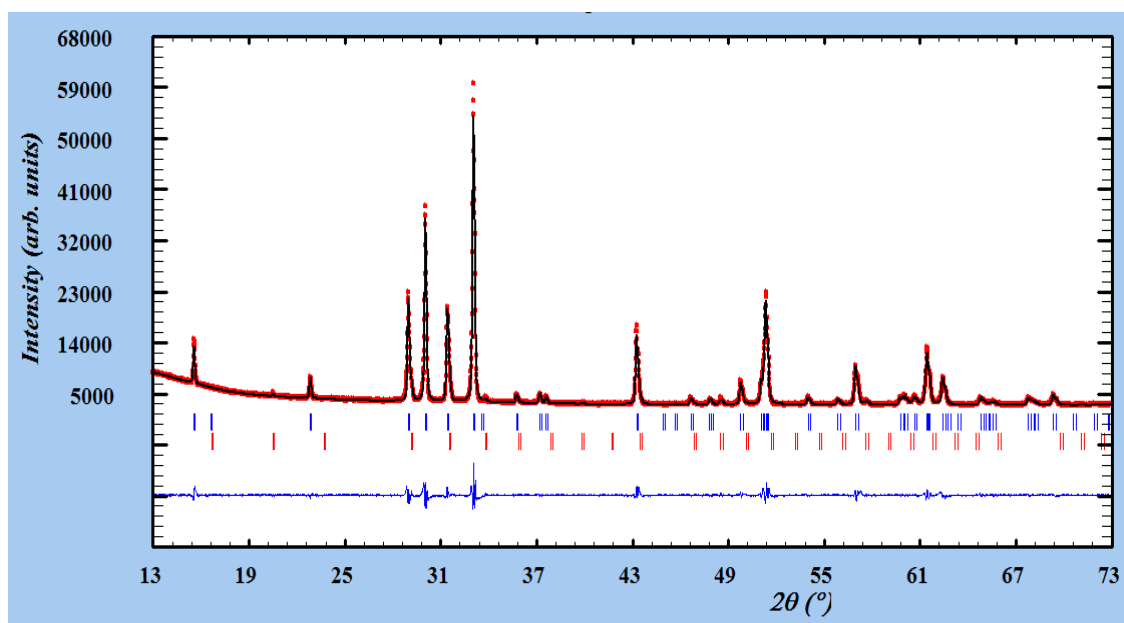
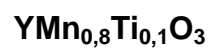


Tabla 6. Parámetros de red refinados del compuesto $\text{YMn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$.

	$\text{YMn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$	Y_2O_3
	P6₃cm	la-3
$a/\text{Å}$	6,15853(25)	10,60512(51)
$c/\text{Å}$	11,380379(53)	-
$V/\text{Å}^3$	373,802(28)	1192,742(32)
R_p (%)	2,36	R_{wp} (%) 3,50
R_{exp} (%)	1,52	χ^2 5,32

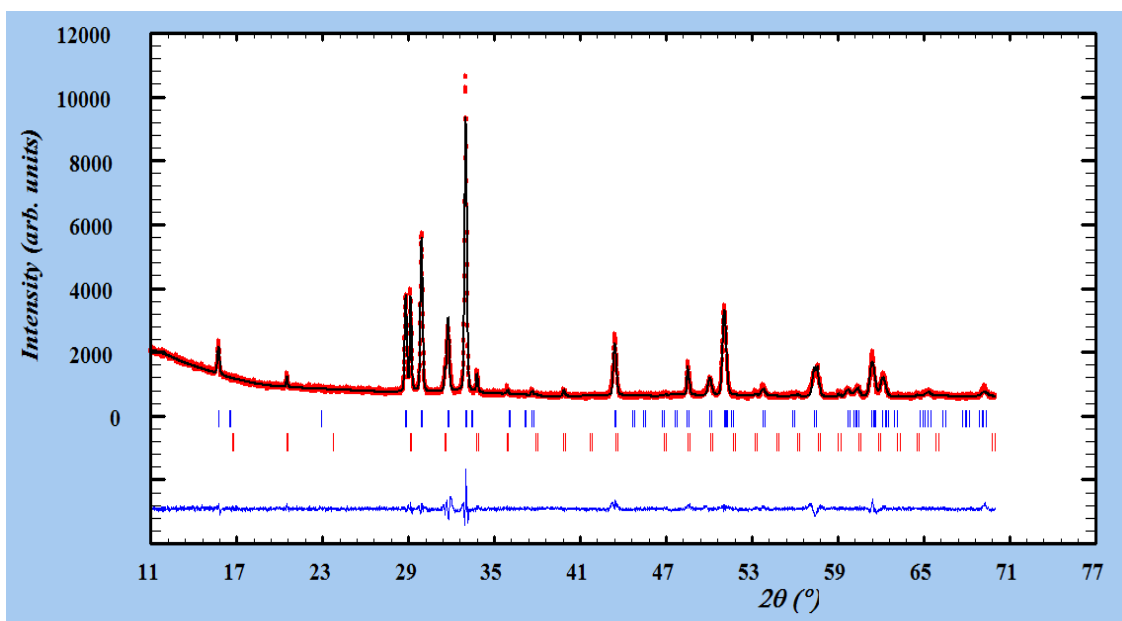
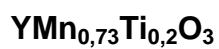


Tabla 7. Parámetros de red refinados del compuesto $\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$.

	$\text{YMn}_{0,73}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$	Y_2O_3
	P6₃cm	1a-3
a/ Å	6,19321(51)	10,60383(94)
c/ Å	11,26179(11)	-
V/ Å³	374,085(58)	1192,306(18)
R_p (%)	2,92	R_{wp} (%) 4,22
R_{exp} (%)	2,80	χ^2 2,27

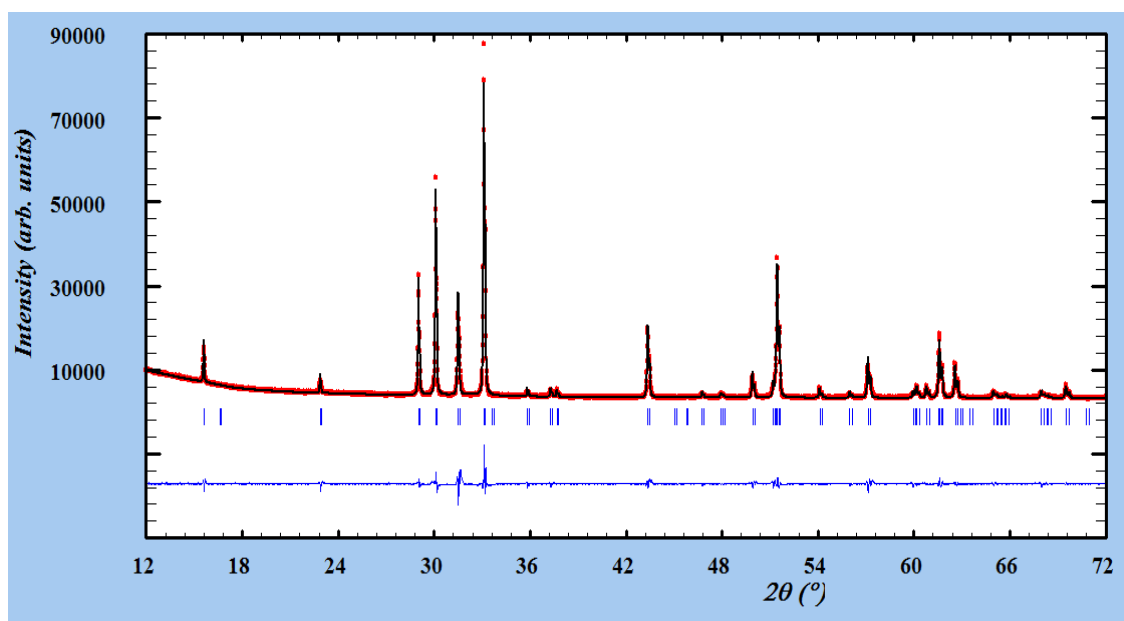


Tabla 8. Parámetros de red refinados del compuesto $\text{Y}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{MnO}_3$.

		$\text{Y}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{MnO}_3$	
		$\text{P6}_3\text{cm}$	
$a/\text{Å}$		6,14583(11)	
$c/\text{Å}$		11,34919(29)	
$V/\text{Å}^3$		371,241(14)	
R_p (%)	2,12	R_{wp} (%)	3,36
R_{exp} (%)	1,55	χ^2	4,67

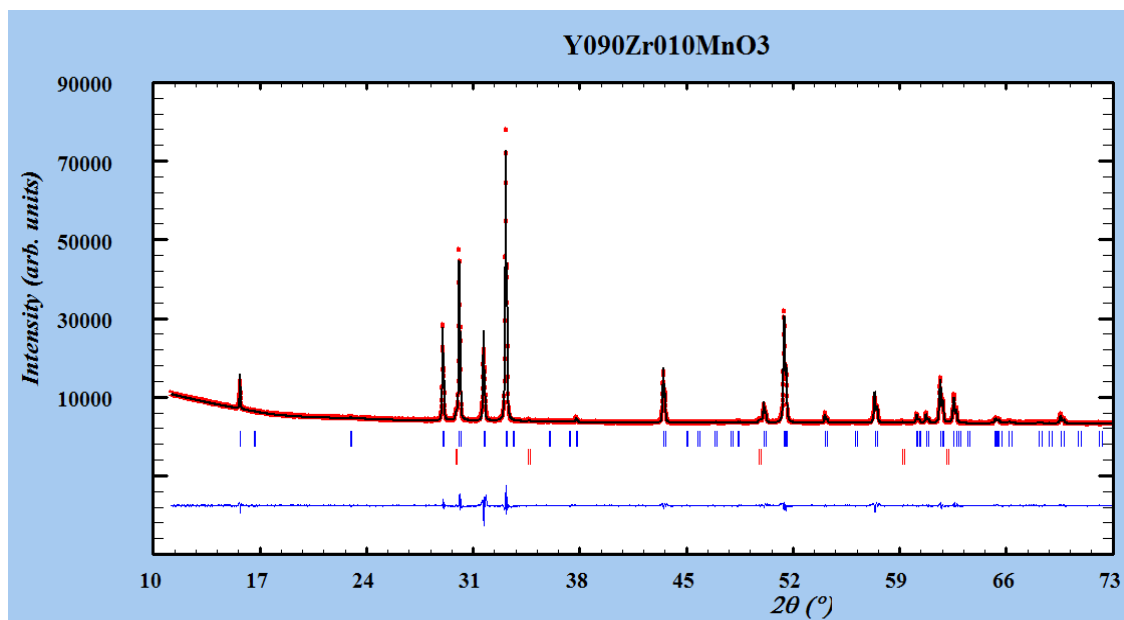
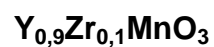


Tabla 9. Parámetros de red refinados del compuesto $\text{Y}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{MnO}_3$.

	$\text{Y}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{MnO}_3$	YSZ
	$\text{P6}_3\text{cm}$	Fm-3m
$a/\text{Å}$	6,15029(26)	5,17477(80)
$c/\text{Å}$	11,2848(24)	-
$V/\text{Å}^3$	369,672(11)	138,571(38)
R_p (%)	1,84	R_{wp} (%) 2,79
R_{exp} (%)	1,56	χ^2 3,17

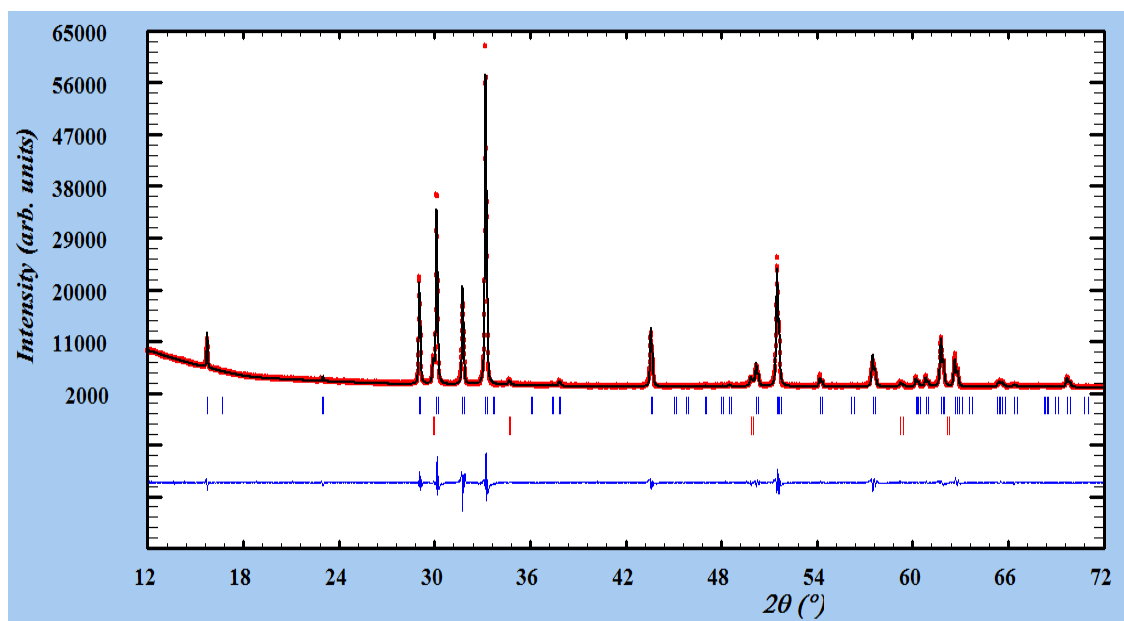
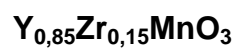


Tabla 10. Parámetros de red refinados del compuesto $\text{Y}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{MnO}_3$.

	$\text{Y}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{MnO}_3$	YSZ
	$\text{P6}_3\text{cm}$	Fm-3m
$a/\text{Å}$	6,14248(12)	5,16952(37)
$c/\text{Å}$	11,26071(34)	-
$V/\text{Å}^3$	367,945(15)	138,150(17)
R_p (%)	1,97	R_{wp} (%) 3,10
R_{exp} (%)	1,63	χ^2 3,64

ANEXO C. Refinamientos Rietveld usando los datos de DRX de la estructura de los compuestos $YMn_{1-x}Al_xO_3$ ($x=0,1; 0,2$), $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1; y=0,27$ y $x=0,2$) e $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ ($x=0; 0,05; 0,10; 0,15$), antes y después de la prueba de reactividad con YSZ.

$YMn_{0,9}Al_{0,1}O_3$ (Antes)

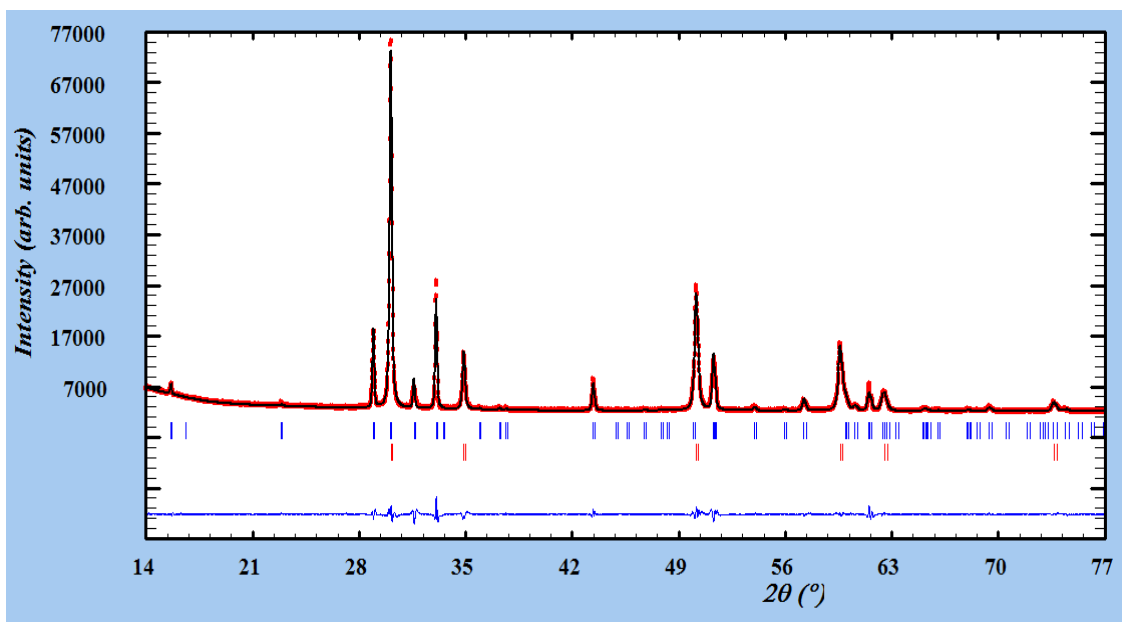


Tabla 11. Parámetros de red refinados de la mezcla $YMn_{0,9}Al_{0,1}O_3/YSZ$ antes de la calcinación.

	$YMn_{0,9}Al_{0,1}O_3$	YSZ
	$P6_3cm$	$Fm-3m$
$a/ \text{Å}$	6,16539(25)	5,14039(14)
$c/ \text{Å}$	11,31436(74)	-
$V/ \text{Å}^3$	372,461(33)	135,828(5,5)
R_p (%)	2,38	R_{wp} (%) 3,54
R_{exp} (%)	1,81	χ^2 3,81

YMn_{0,9}Al_{0,1}O₃ (Después)

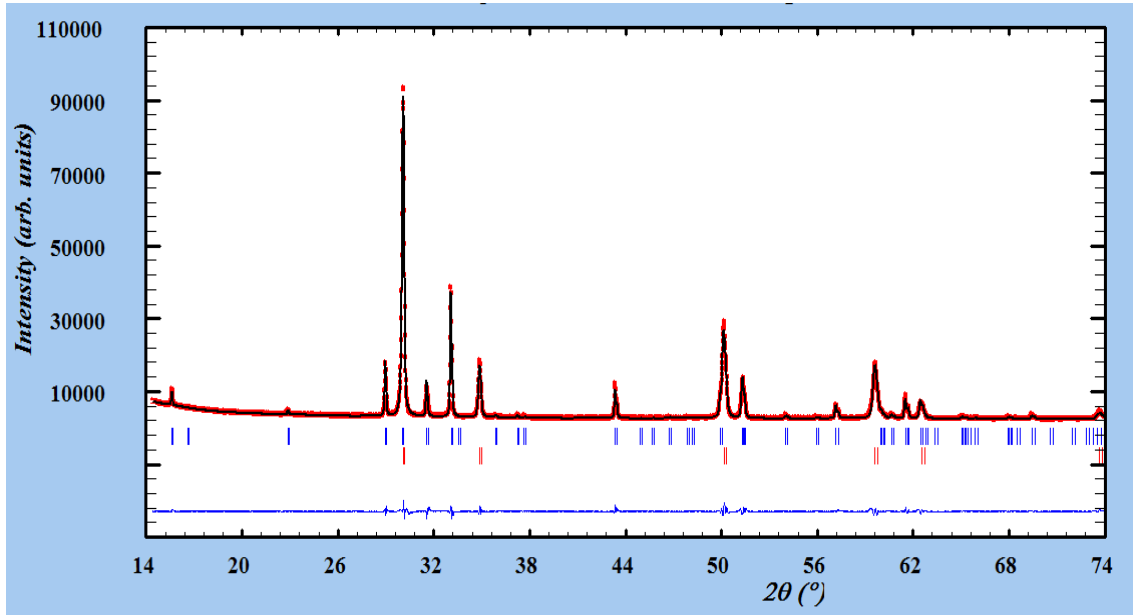


Tabla 12. Parámetros de red refinados de la mezcla YMn_{0,9}Al_{0,1}O₃/YSZ después de la calcinación.

	YMn _{0,9} Al _{0,1} O ₃	YSZ
	P6 ₃ cm	Fm-3m
a/ Å	6,15848(21)	5,14096(15)
c/ Å	11,3306(44)	-
V/ Å³	372,161(21)	135,873(7,7)
R_p (%)	2,29	R_{wp} (%) 3,15
R_{exp} (%)	1,74	χ² 3,30

YMn_{0,8}Al_{0,2}O₃ (Antes)

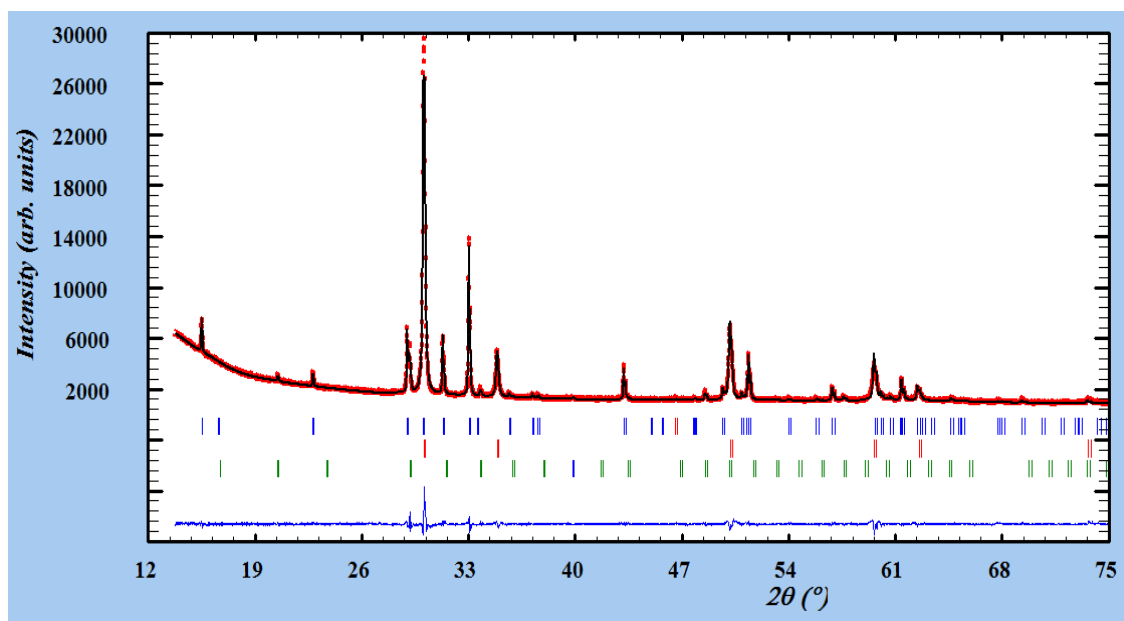


Tabla 13. Parámetros de red refinados de la mezcla YMn_{0,8}Al_{0,2}O₃/YSZ antes de la calcinación.

	YMn _{0,8} Al _{0,2} O ₃	YSZ	Y ₂ O ₃
	P6 ₃ cm	Fm-3m	Ia-3
a/ Å	6,15599(19)	5,14004(15)	10,60476(51)
c/ Å	11,41248(46)	-	-
V/ Å³	374,547(22)	135,800(7,3)	1192,623(10)
R_p (%)	3,10	R_{wp} (%) 4,25	
R_{exp} (%)	2,82	χ² 2,27	

YMn_{0,8}Al_{0,2}O₃ (Después)

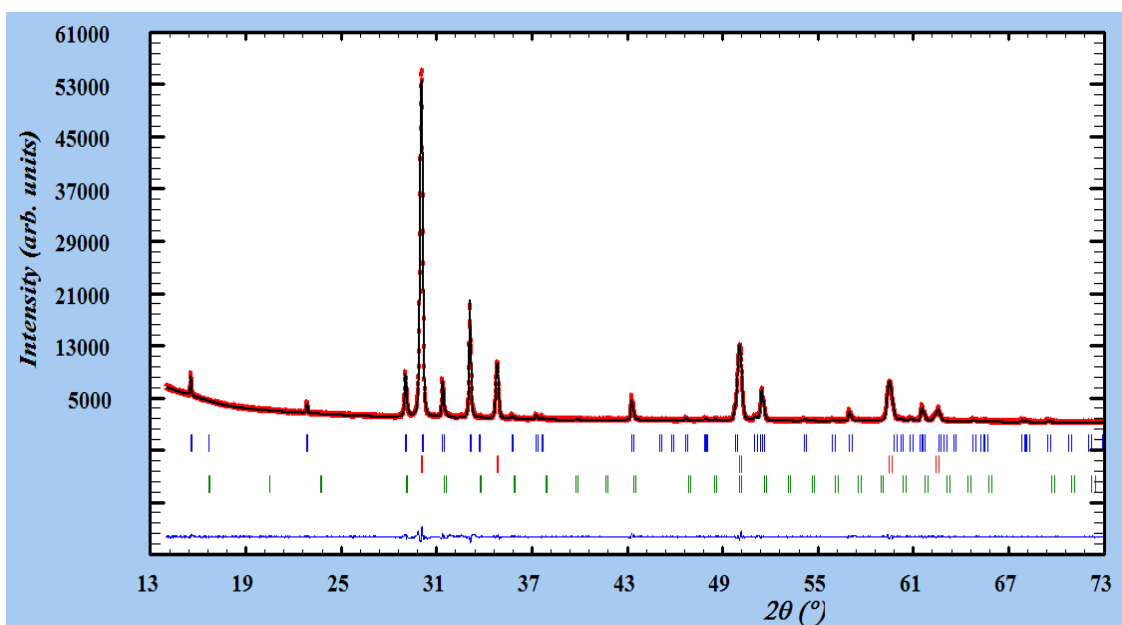


Tabla 14. Parámetros de red refinados de la mezcla YMn_{0,8}Al_{0,2}O₃/YSZ después de la calcinación.

	YMn _{0,8} Al _{0,2} O ₃	YSZ	Y ₂ O ₃
	P6 ₃ cm	Fm-3m	Ia-3
a/ Å	6,14367(16)	5,14996(14)	10,61668(45)
c/ Å	11,39355(38)	-	-
V/ Å³	372,431(18)	136,587(6,7)	1196,648(86)
R_p (%)	2,48	R_{wp} (%)	3,27
R_{exp} (%)	2,43	χ²	1,80

YMn_{0,8}Ti_{0,1}O₃ (Antes)

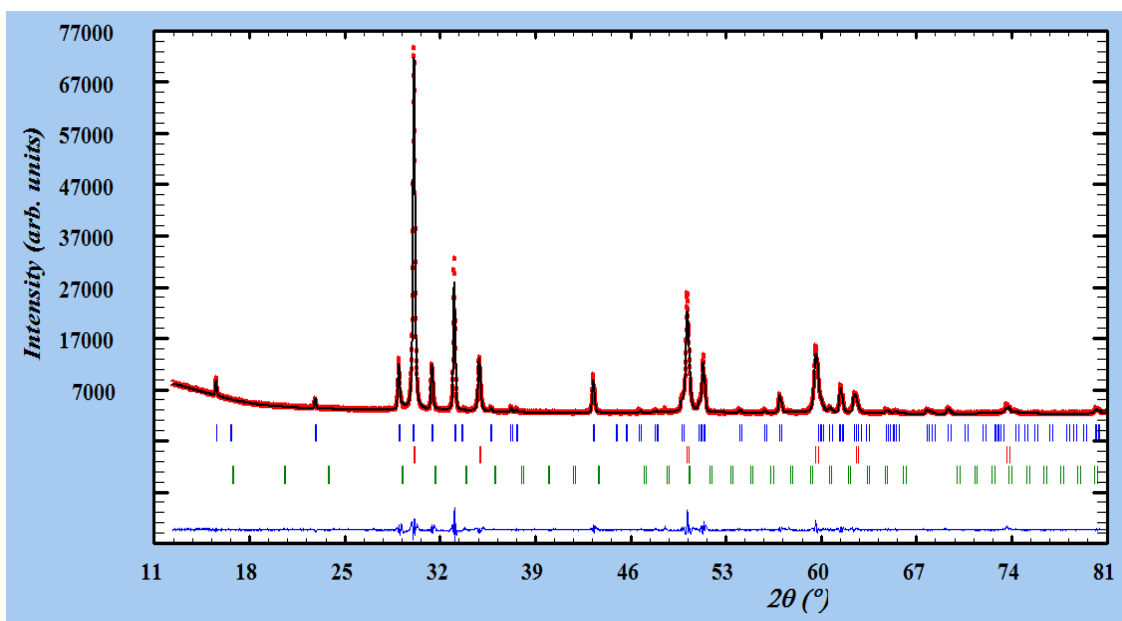


Tabla 15. Parámetros de red refinados de la mezcla YMn_{0,8}Ti_{0,1}O₃/YSZ antes de la calcinación.

	YMn _{0,8} Ti _{0,1} O ₃	YSZ	Y ₂ O ₃
	P6 ₃ cm	Fm-3m	Ia-3
a/ Å	6,15945(38)	5,14002(30)	10,57746(16)
c/ Å	11,38427(10)	-	-
V/ Å³	374,041(46)	135,798(12)	1183,436(31)
R_p (%)	3,02	R_{wp} (%)	4,19
R_{exp} (%)	1,76	χ²	5,66

YMn_{0,8}Ti_{0,1}O₃ (Después)

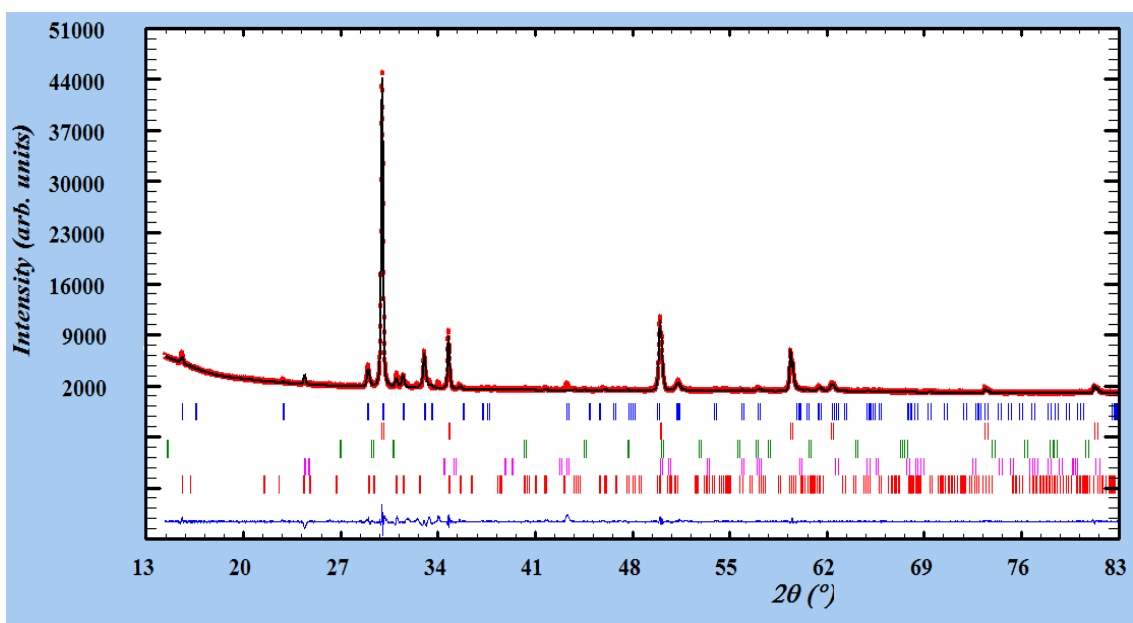


Tabla 16. Parámetros de red refinados de la mezcla YMn_{0,8}Ti_{0,1}O₃/YSZ después de la calcinación.

	YMn _{0,8} Ti _{0,1} O ₃	YSZ	Y ₂ O ₃	(Zr,Y,Ti)O _{2-δ}	YMn ₂ O ₅
	P6 ₃ cm	Fm-3m	P-3m1	P4 ₂ /nmc	Pbam
a/ Å	6,16749(12)	5,15673(23)	3,81419(57)	5,0967(22)	7,31479(19)
b/ Å	-	-	-	-	8,26168(13)
c/ Å	11,35638(85)	-	6,09975(64)	5,21134(23)	5,67853(11)
V/ Å³	374,099(30)	137,127(10)	76,851(17)	135,372(10)	343,168(12)
	R_p (%) 3,49			R_{wp} (%) 5,37	
	R_{exp} (%) 2,67			χ² 4,04	

YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃ (Antes)

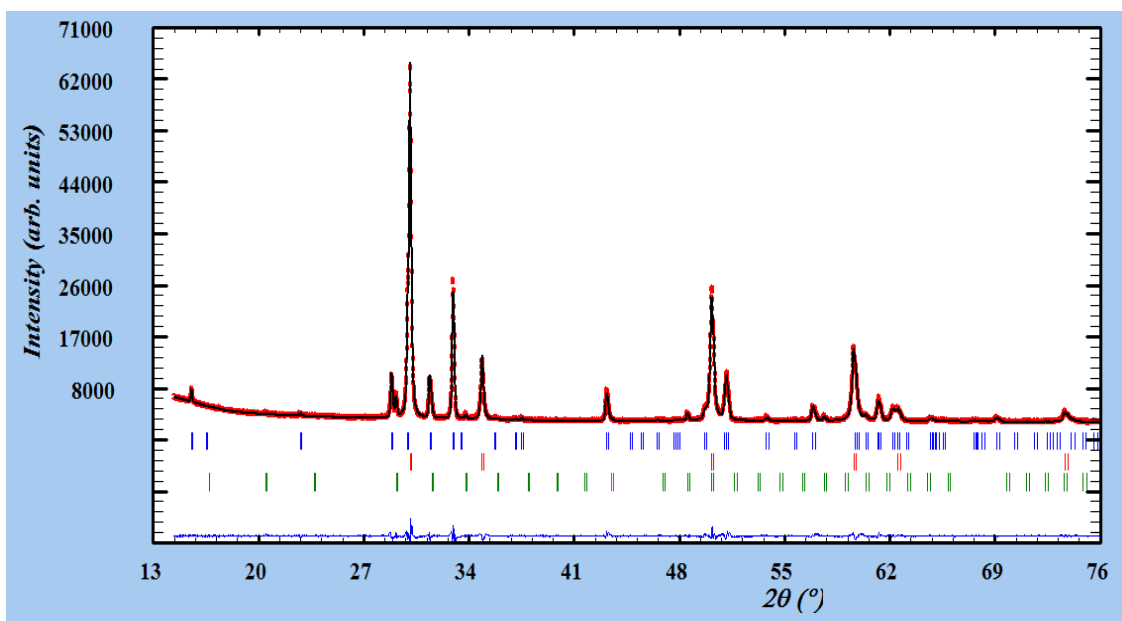


Tabla 17. Parámetros de red refinados de la mezcla YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃/YSZ antes de la calcinación.

	YMn _{0,73} Ti _{0,2} O ₃ P6 ₃ cm	YSZ Fm-3m	Y ₂ O ₃ Ia-3
a/ Å	6,1824(20)	5,14033(11)	10,60392(11)
b/ Å	-	-	-
c/ Å	11,38783(58)	-	-
V/ Å ³	376.952(26)	135.823(5,7)	1192.338(9)
R _p (%)	2,27	R _{wp} (%)	3,01
R _{exp} (%)	1,84	χ ²	2,69

YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃ (Después)

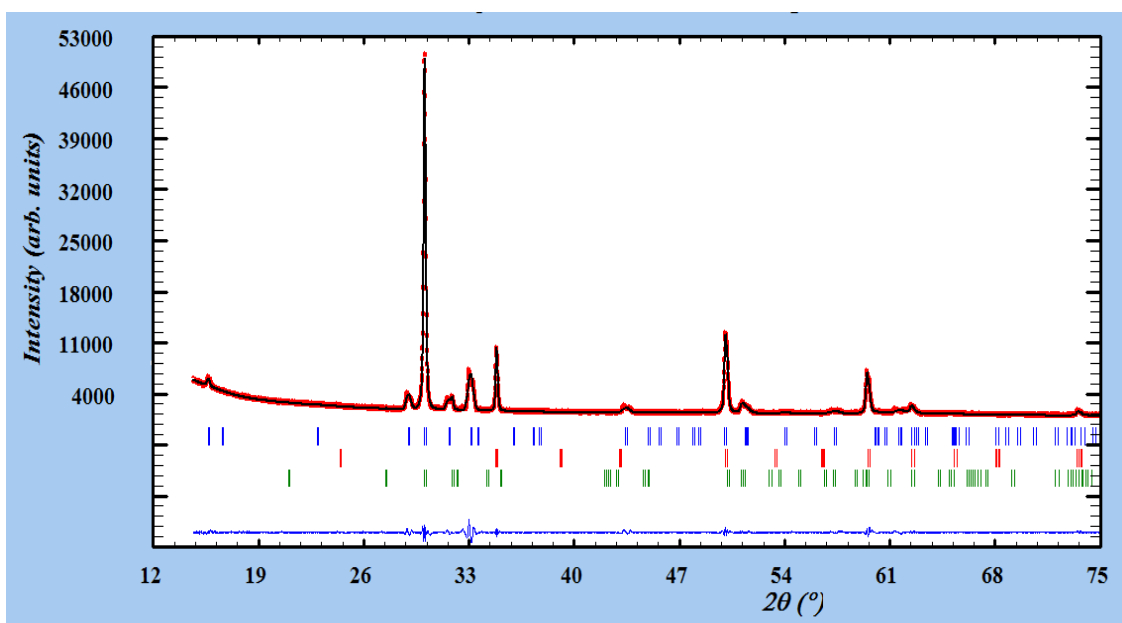
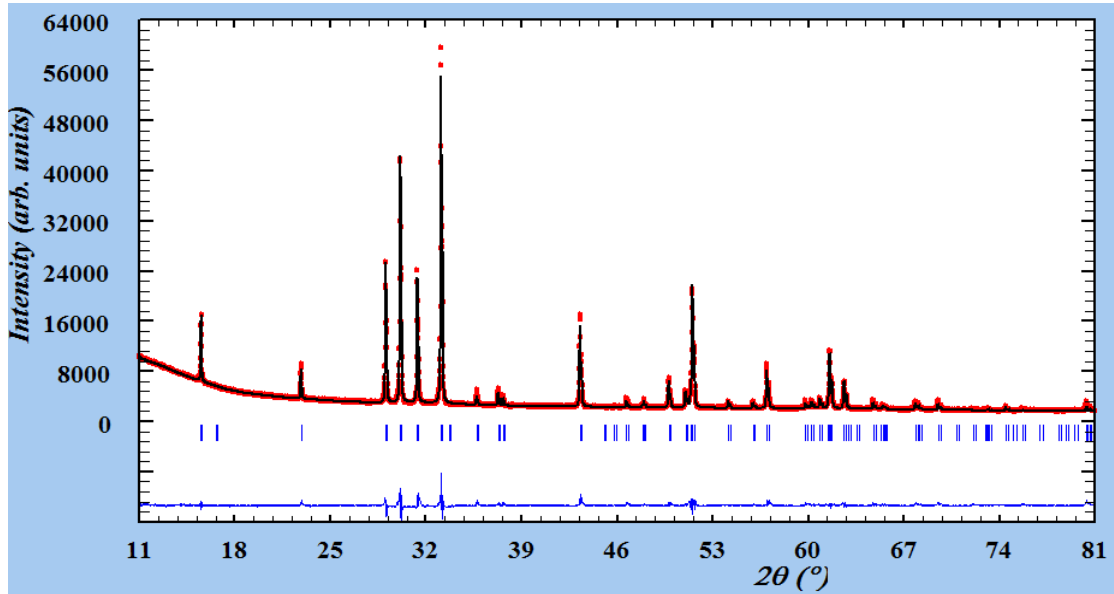


Tabla 18. Parámetros de red refinados de la mezcla YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃/YSZ Después de la calcinación.

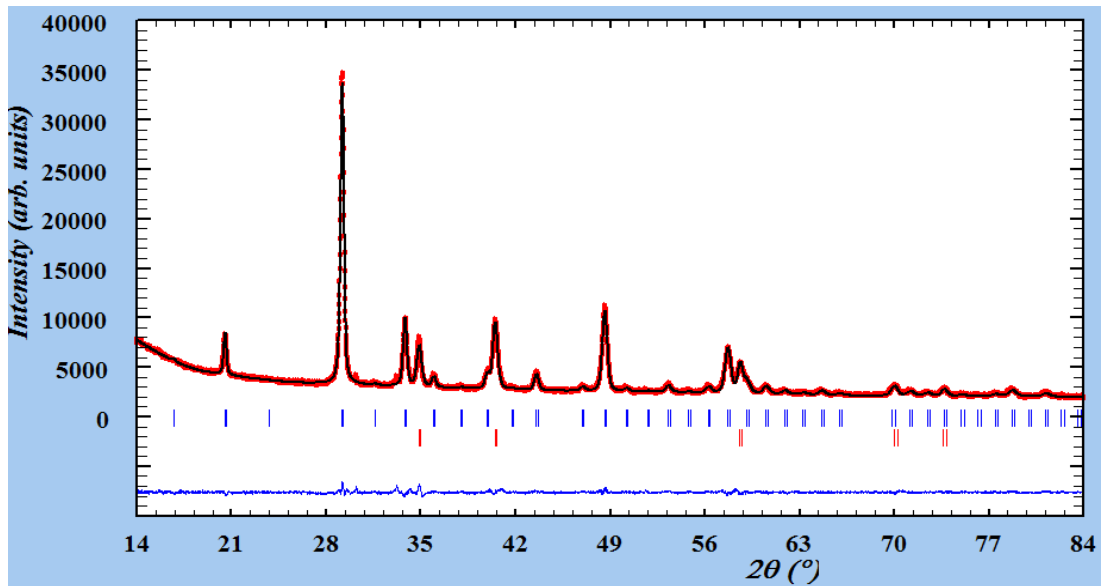
	YMn _{0,73} Ti _{0,2} O ₃ P6 ₃ cm	Zr _{0,82} Y _{0,18} O _{1,91} P4 ₂ /nmc	ZrO ₂ Pmnb
a/ Å	6,14367(16)	5,14684(31)	3,34153(33)
b/ Å	-	5,55637(76)	-
c/ Å	11,39355(38)	5,15137(38)	6,49475(12)
V/ Å³	371,297(10)	136,460(15)	120,586(30)
R_p (%)	3,04		R_{wp} (%) 4,41
R_{exp} (%)	2,63		χ² 2,81

ANEXO D. Refinamientos Rietveld compuestos $Y\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,1; 0,2$), $Y\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ($y=0,2$ y $x=0,1$; $y=0,27$ y $x=0,2$) e $Y_{1-x}\text{Zr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0; 0,05; 0,10; 0,15$) después de la prueba de reducción a 500°C y 800°C .

$Y\text{MnO}_3$ (reducción a 500°C)



$Y\text{MnO}_3$ (reducción a 800°C)



YMn_{0,9}Al_{0,1}O₃ (reducción a 500°C)

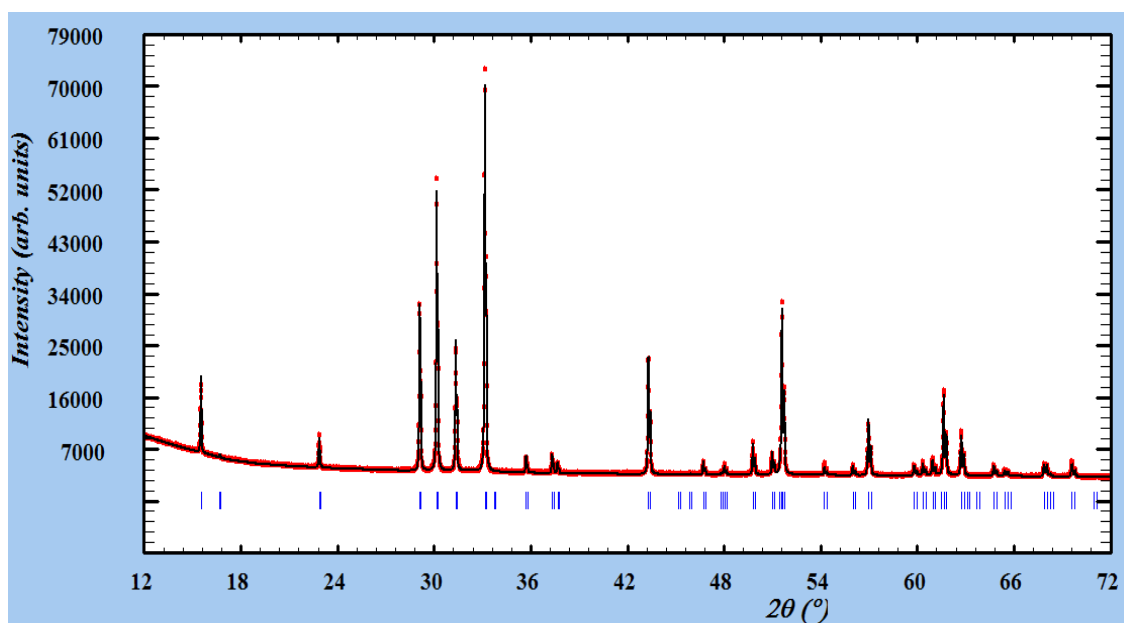


Tabla 19. Parámetros de red de YMn_{0,9}Al_{0,1}O₃ después de la prueba de reducibilidad a 500°C.

		YMn _{0,9} Al _{0,1} O ₃ P6 ₃ cm
a/ Å		6,129533 (9)
c/ Å		11,401834(11)
V/ Å ³		371,002 (9)
R _p (%)	1,92	R _{wp} (%) 2,77
R _{exp} (%)	1,61	χ ² 2,96

YMn_{0,9}Al_{0,1}O₃ (reducción a 800°C)

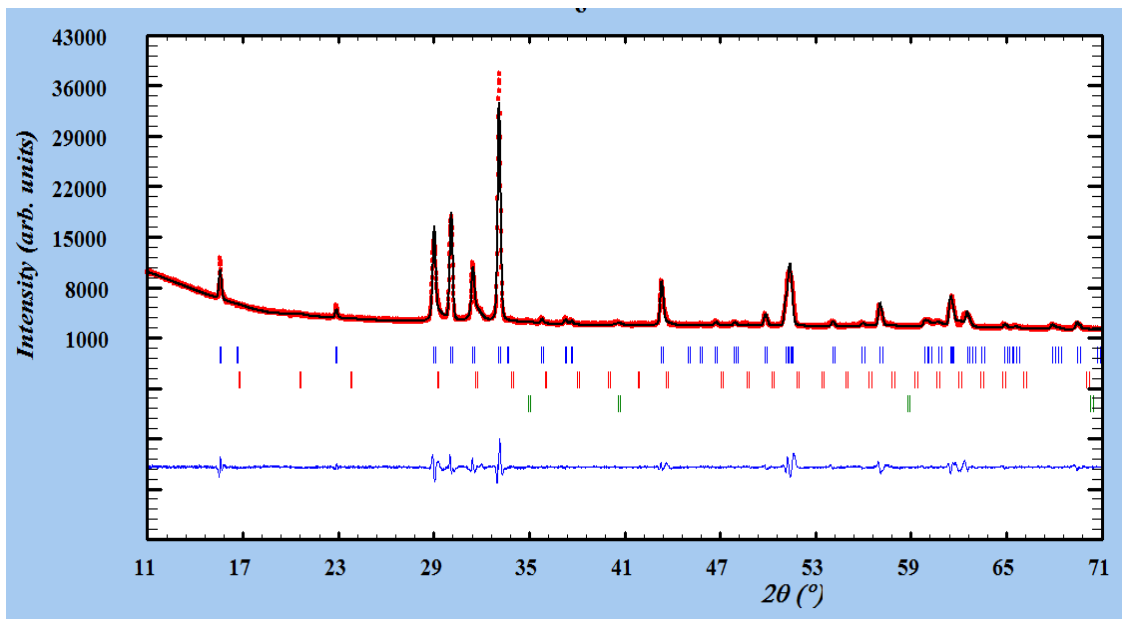


Tabla 20. Parámetros de red de YMn_{0,9}Al_{0,1}O₃ después de la prueba de reducibilidad a 800°C.

	YMn _{0,9} Al _{0,1} O ₃ P6 ₃ cm	Y ₂ O ₃ Ia-3	MnO F m -3 m
a/ Å	6,15049(31)	10,57287(189)	4,4401(15)
c/ Å	11,36874(71)	-	
V/ Å ³	372,446(37)	1181,895(57)	87,534(49)
R _p (%)	2,19	R _{wp} (%) 3,74	R _{exp} (%) 1,63
			χ ² 5,29

YMn_{0,8}Al_{0,2}O₃ (reducción a 500°C)

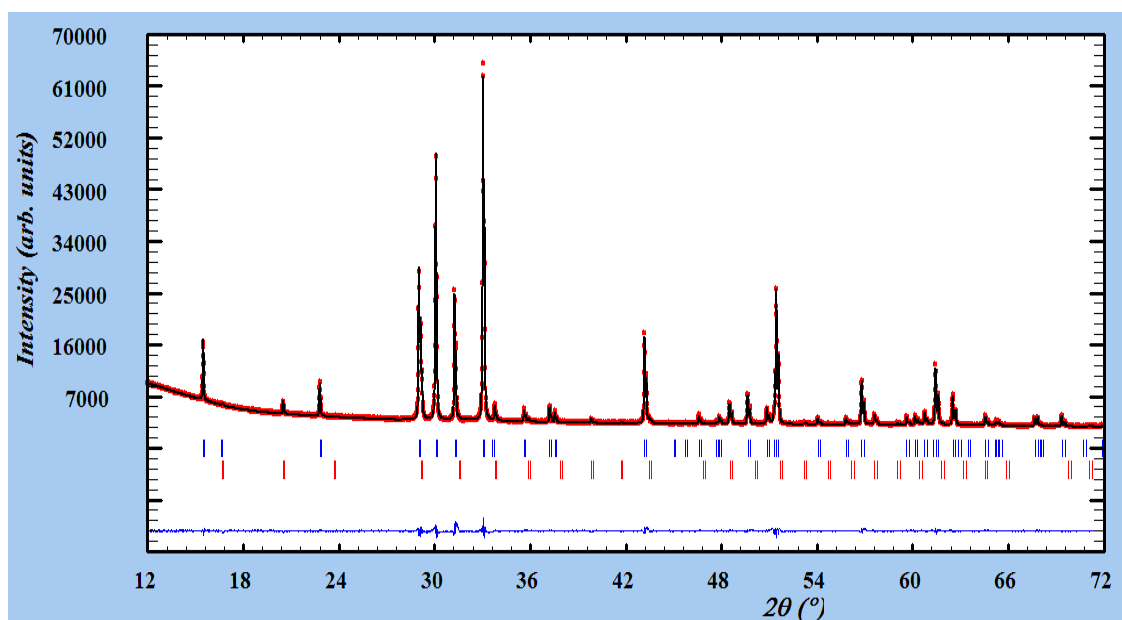
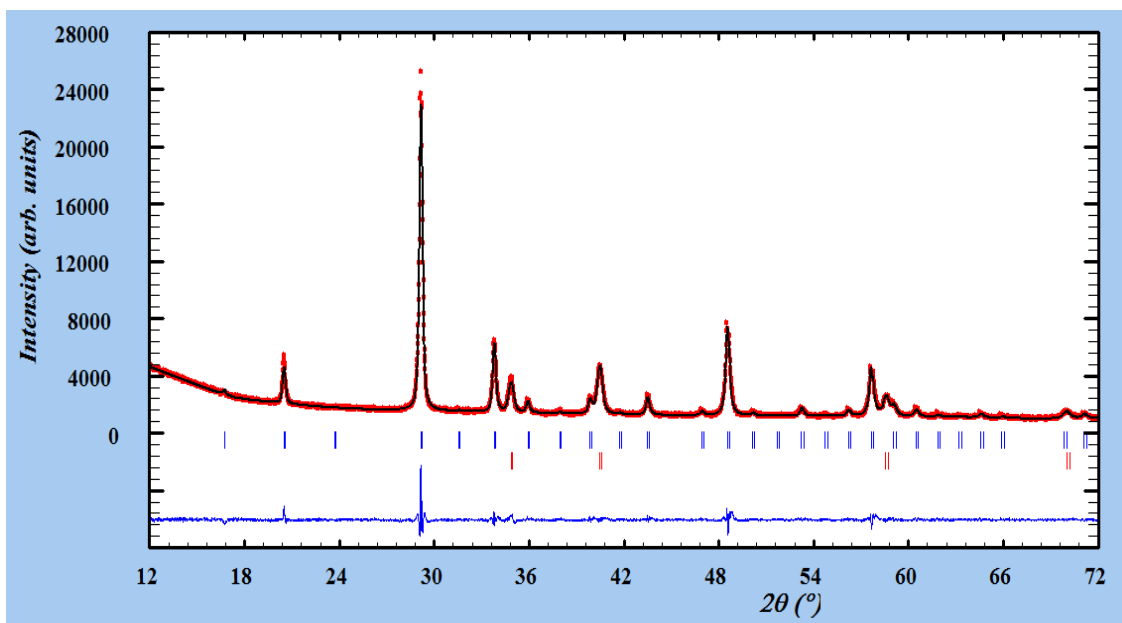


Tabla 21. Parámetros de red de YMn_{0,8}Al_{0,2}O₃ después de la prueba de reducibilidad a 500°C.

	YMn _{0,8} Al _{0,2} O ₃ P6 ₃ cm	Y ₂ O ₃ Ia-3
<i>a</i> / Å	6,147602(8)	10,603569(471)
<i>c</i> / Å	11,430917(16)	-
<i>V</i> / Å ³	374,138(8)	1192,309(65)
R_p (%)	1,68	R_{wp} (%) 2,48
R_{exp} (%)	1,70	χ^2 2,13

$\text{YMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ (reducción a 800°C)



YMn_{0,8}Ti_{0,1}O₃ (reducción a 500°C)

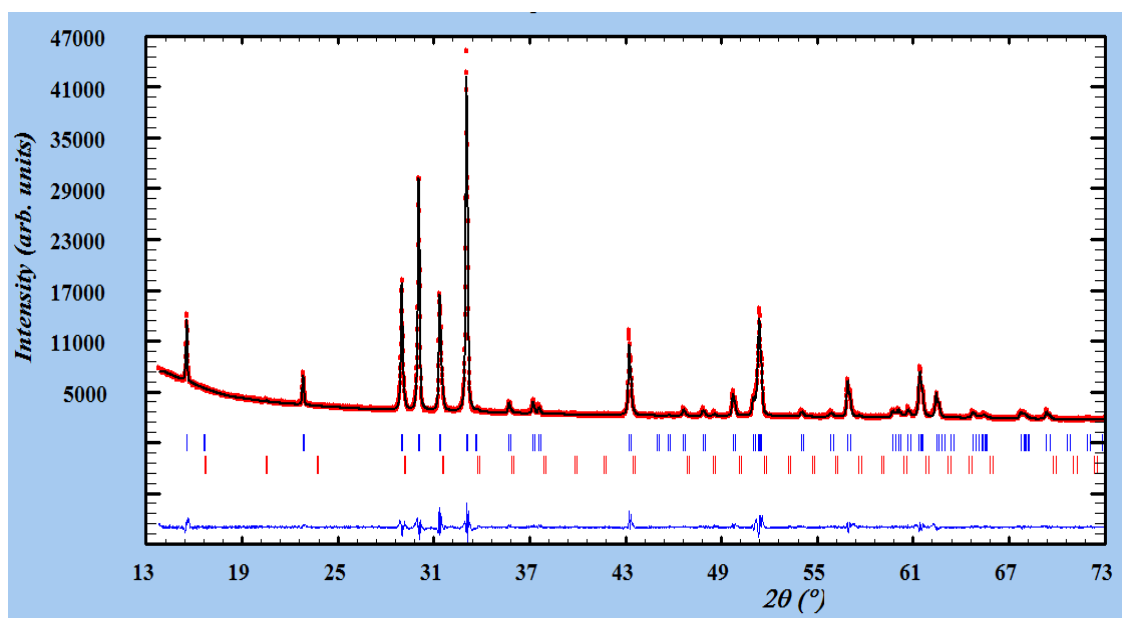


Tabla 22. Parámetros de red de YMn_{0,8}Ti_{0,1}O₃ después de la prueba de reducibilidad a 500°C.

	YMn _{0,8} Ti _{0,1} O ₃ P6 ₃ cm	Y ₂ O ₃ Ia-3
a/ Å	6,15662(31)	10,65689(99)
c/ Å	11,39694(60)	-
V/ Å ³	373,896(34)	1193,512(19)
R _p (%)	2,79	R _{wp} (%) 3,87
R _{exp} (%)	2,09	χ ² 3,43

YMn_{0,8}Ti_{0,1}O₃ (reducción a 800°C)

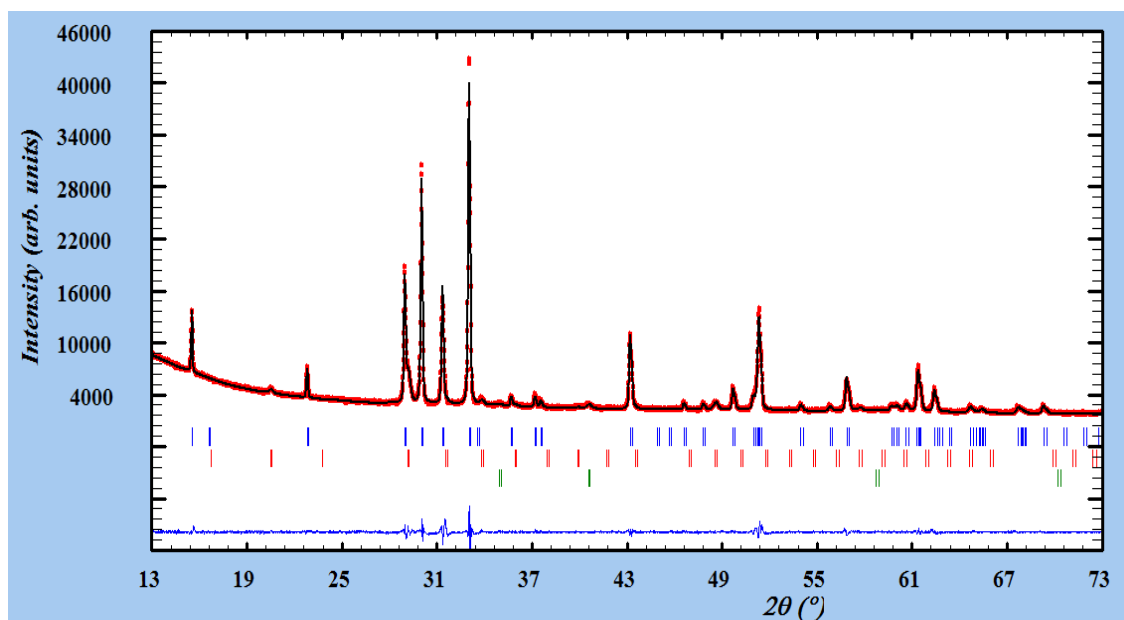


Tabla 23. Parámetros de red de YMn_{0,8}Ti_{0,1}O₃ después de la prueba de reducibilidad a 800°C.

	YMn _{0,8} Ti _{0,1} O ₃ P6 ₃ cm	Y ₂ O ₃ Ia-3	MnO Fm-3m
$a/\text{Å}$	6,15967(23)	10,59299(87)	4,44371(10)
$c/\text{Å}$	11,40304(49)	-	-
$V/\text{Å}^3$	374,685(26)	1188,657(20)	87,748(28)
R_p (%)	2,14	R_{wp} (%)	2,96
R_{exp} (%)	1,99	χ^2	2,21

YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃ (reducción a 500°C)

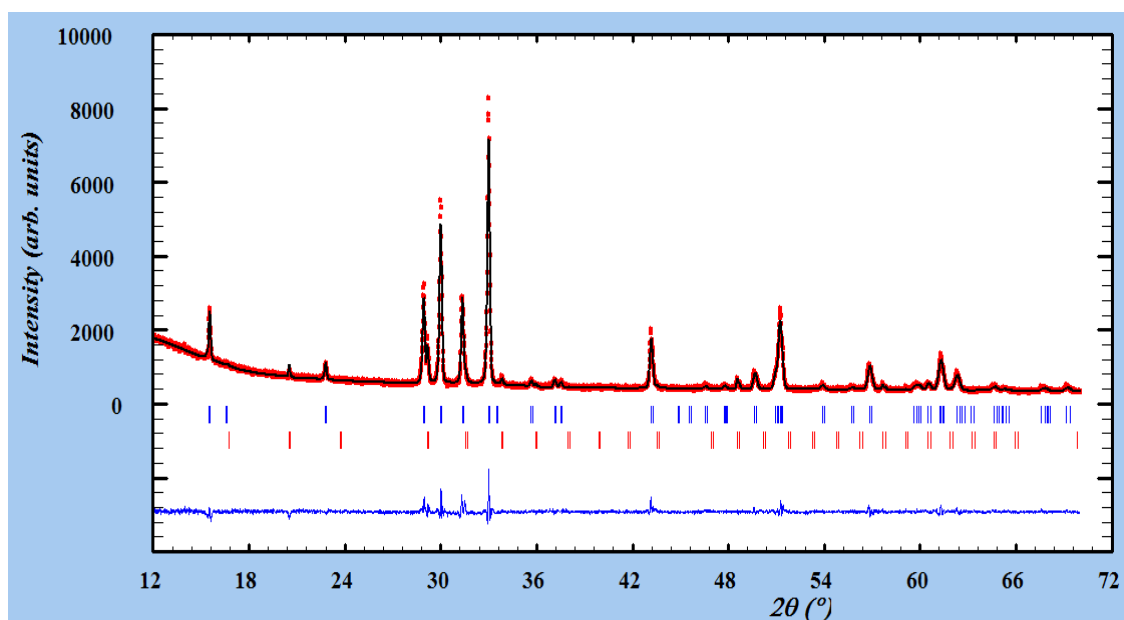


Tabla 24. Parámetros de red de YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃ después de la prueba de reducibilidad a 500°C.

	YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃ P6₃cm	Y₂O₃ Ia-3
a/ Å	6,17271(43)	10,59925(14)
c/ Å	11,41160(90)	-
V/ Å³	376,393(47)	1189,268(28)
R_p (%)	1,68	R_{wp} (%) 2,48
R_{exp} (%)	1,73	χ² 2,13

YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃ (reducción a 800°C)

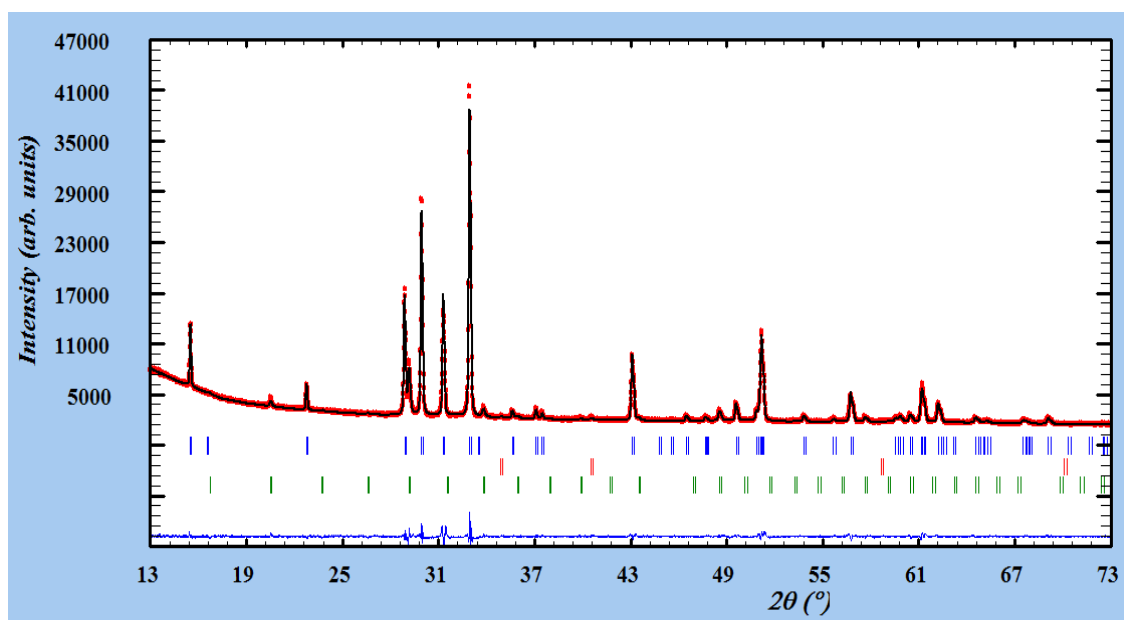


Tabla 25. Parámetros de red de YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃ después de la prueba de reducibilidad a 800°C.

	YMn_{0,73}Ti_{0,2}O₃ P6₃cm	Y₂O₃ Ia-3	MnO Fm-3m
a/ Å	6,17769(19)	10,60082(49)	4,45016(56)
c/ Å	11,42447(42)	-	-
V/ Å³	377,421(20)	88,088(22)	1190,557(82)
R_p (%)	2,47	R_{wp} (%)	3,43
R_{exp} (%)	2,19	χ²	2,46

Y_{0,95}Zr_{0,05}MnO₃ (reducción a 500°C)

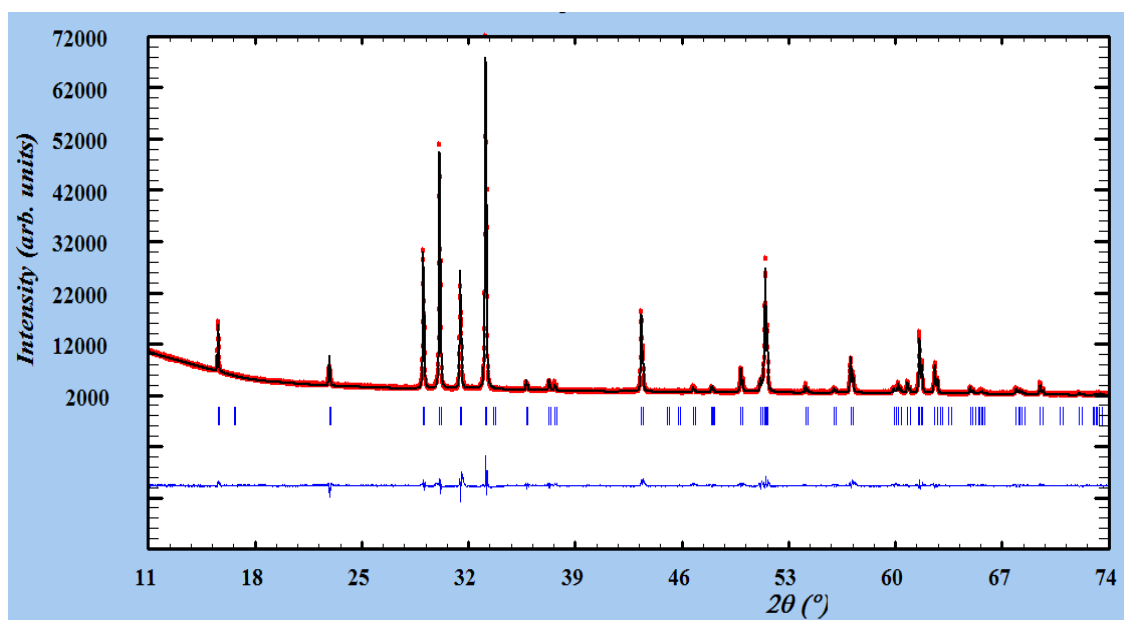


Tabla 26. Parámetros de red de Y_{0,95}Zr_{0,05}MnO₃ después de la prueba de reducibilidad a 500°C.

Y_{0,95}Zr_{0,05}MnO₃	
P6₃cm	
a/ Å	6,144228(12)
c/ Å	11,363537(31)
V/ Å³	371,526(15)
R_p (%) 2,06	R_{wp} (%) 3,22
R_{exp} (%) 1,62	χ² 3,94

Y_{0,95}Zr_{0,05}MnO₃ (reducción a 800°C)

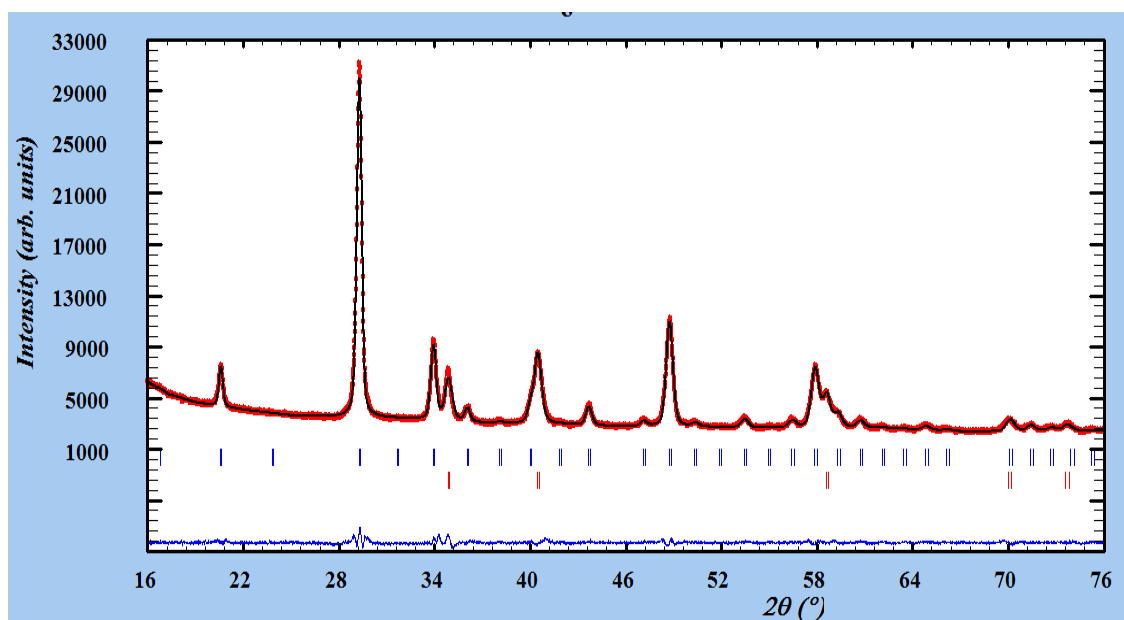


Tabla 27. Parámetros de red de Y_{0,95}Zr_{0,05}MnO₃ después de la prueba de reducibilidad a 800°C.

	YZrO3 Ia-3	MnO F m -3 m
a/ Å	10,564549(104)	10.603569(471)
V/ Å³	1179,106(204)	88,365(20)
R_p (%)	1,79	R_{wp} (%) 2,35
R_{exp} (%)	1,79	χ² 1,71

Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO₃ (reducción a 500°C)

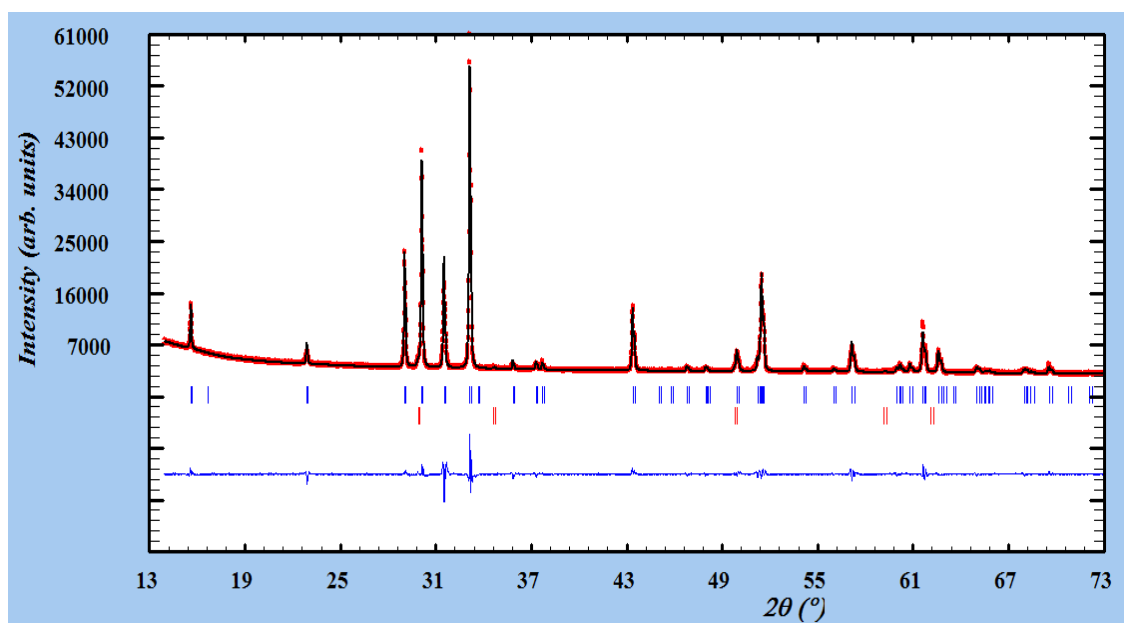


Tabla 28. Parámetros de red de Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO₃ después de la prueba de reducibilidad a 500°C.

	Y _{0,9} Zr _{0,1} MnO ₃ P6 ₃ cm	YSZ F m -3 m
a/ Å	6,14338(27)	5,164254(935)
c/ Å	11,345238(516)	-
V/ Å ³	370,801 (22)	138,492 (59)
R _p (%)	2,51	R _{wp} (%) 3,27
R _{exp} (%)	2,73	χ ² 1,43

$Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$ (reducción a 800°C)

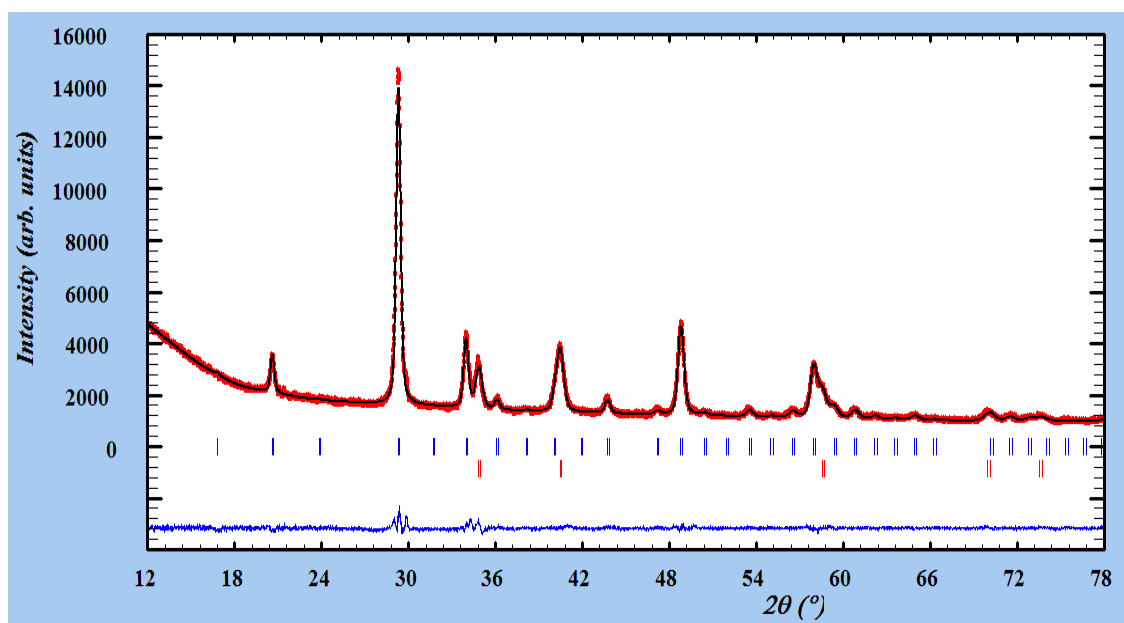


Tabla 29. Parámetros de red de $Y_{0,9}Zr_{0,1}MnO_3$ después de la prueba de reducibilidad a 800°C.

	YZrO3 Ia-3	MnO Fm-3m
a/ Å	10,5503(8)	4,45664(42)
V/ Å³	1174,348(155)	88,516(15)
R_p (%)	2,51	R_{wp} (%) 3,27
R_{exp} (%)	2,73	χ² 1,43

Y_{0,85}Zr_{0,15}MnO₃ (reducción a 500°C)

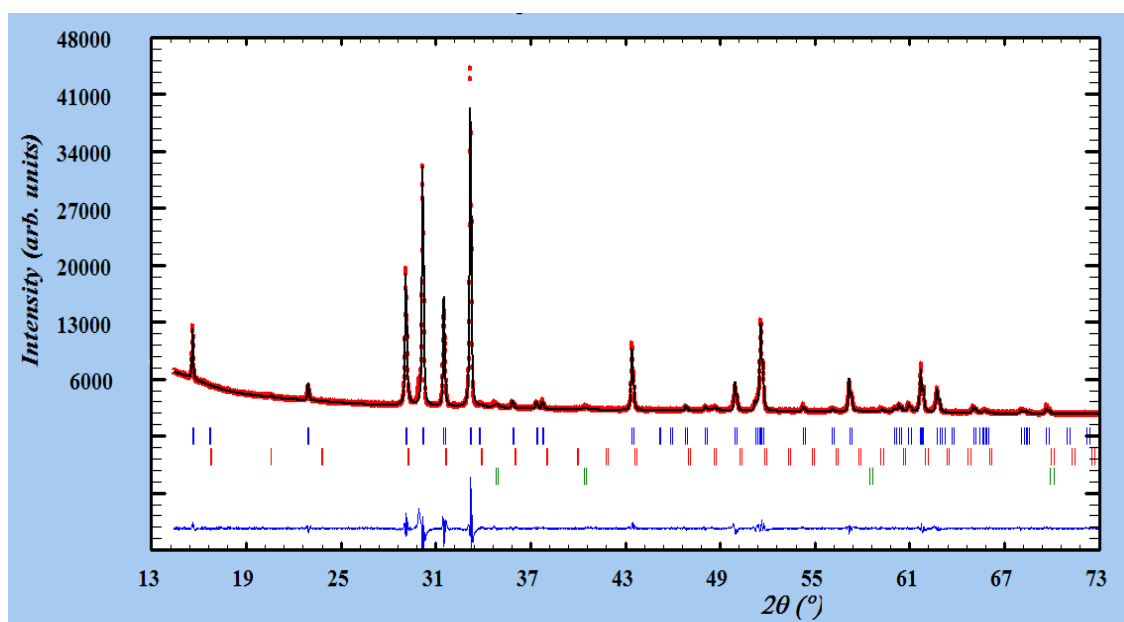


Tabla 30. Parámetros de red de Y_{0,85}Zr_{0,15}MnO₃ después de la prueba de reducibilidad a 500°C

	Y _{0,85} Zr _{0,15} MnO ₃ P6 ₃ cm	YZrO ₃ Ia-3	ZrO ₂ P42/nmc	MnO F m -3 m
a/ Å	6.132(08)	10,577651(851)	3.61423 (160)	4,45836(77)
c/ Å	11,34879(29)	-		
V/ Å³	369,560(11)	1183,499(162)	68,918(58)	88,619(27)
	R_p (%) 2,83		R_{wp} (%) 4,54	
	R_{exp} (%) 2,15		χ² 4,48	

Y_{0,85}Zr_{0,15}MnO₃ (reducción a 800°C)

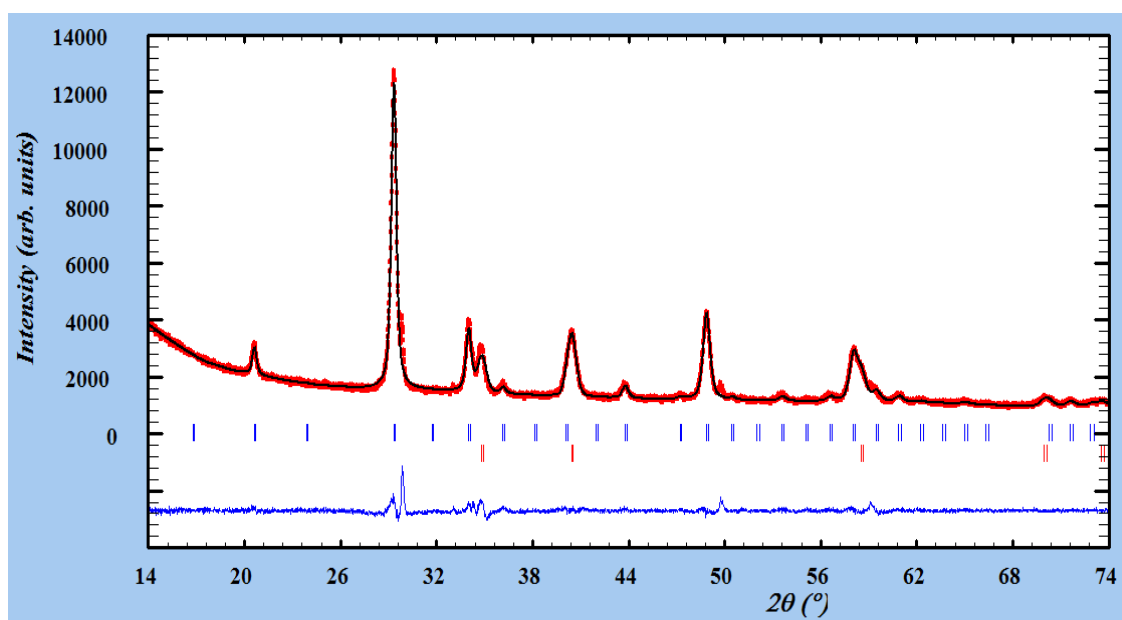


Tabla 31. Parámetros de red de Y_{0,85}Zr_{0,15}MnO₃ después de la prueba de reducibilidad a 500°C

	YZrO3 Ia-3	MnO F m -3 m
a/ Å	10,53945(255)	4,45905(129)
V/ Å³	1170,723(491)	88,660(45)
R_p (%)	2,81	R_{wp} (%) 4,16
R_{exp} (%)	2,76	χ² 2,27

ANEXO E. Comparación de los parámetros de red refinados de los compuestos $YMn_{1-y}Ti_xO_3$ de la prueba de reducibilidad con los parámetros de la fase inicial.

Tabla 32. Parámetros de red de $YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$ de la prueba de reducibilidad.

	Inicial		500°C		800°C		
	$YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$	Y_2O_3	$YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$	Y_2O_3	$YMn_{0,8}Ti_{0,1}O_3$	Y_2O_3	MnO
	$P6_3cm$	la-3	$P6_3cm$	la-3	$P6_3cm$	la-3	Fm-3m
a/ Å	6,15853(25)	10,60512(94)	6,15662(31)	10,65689(99)	6,15967(23)	10,59299(87)	4,44371(10)
c/ Å	11,38038(53)	-	11,39694(60)	-	11,40304(49)	-	-
V/ Å³	373,802(28)	1192,742(32)	373,896(34)	1193,512(19)	374,685(26)	1188,657(20)	87,748(28)

Tabla 33. Parámetros de red de $YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$ de la prueba de reducibilidad.

	Inicial		500°C		800°C		
	$YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$	Y_2O_3	$YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$	Y_2O_3	$YMn_{0,73}Ti_{0,2}O_3$	Y_2O_3	MnO
	$P6_3cm$	la-3	$P6_3cm$	la-3	$P6_3cm$	la-3	Fm-3m
a/ Å	6,19321(51)	10,60383(94)	6,17271(43)	10,59925(14)	6,17769(19)	10,60082(49)	4,45016(56)
c/ Å	11,26179(11)	-	11,41160(90)	-	11,42447(42)	-	-
V/ Å³	374,085(58)	1192,306(18)	376,393(47)	1189,268(28)	377,421(20)	88,088(22)	1190,557(82)