



# Universidad de Sonora

División de Ingeniería

Departamento de investigación en Polímeros y  
Materiales

Relación de Fases en el Sistema Cuaternario  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ -  
 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ - $\text{MnO}$  a 1200 °C en aire

TESIS

Presentada al programa de Posgrado en Ciencias de Materiales como  
requisito parcial para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

Yedid Abigail Pérez Manceras

# Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

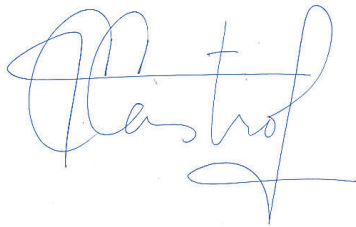


Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

La información generada en esta tesis es propiedad intelectual de la Universidad de Sonora y del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM). Se permiten y agradecen las citas breves del material contenido en esta tesis sin permiso especial del director de tesis, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente. Para la reproducción parcial o total de la tesis con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita del Director de la Tesis.

La publicación en comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en esta tesis, deberá dar los créditos al DIPM, previa autorización escrita del manuscrito en cuestión del director de tesis.



Dra. Teresa del Castillo Castro

Jefe del Departamento

## Votos Aprobatorios

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de Maestría de Yedid Abigail Pérez Manceras han dictaminado:

Que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito para obtener el grado de Maestro en Ciencias de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.



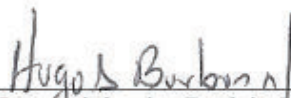
Dr. Francisco Brown Bojórquez  
Presidente



Dra. Iliana Celina I. Muñoz Palma  
Secretario



Dr. Ramón Alfonso Moreno Corral  
Sinodal



Dr. Hugo Alejandro Borbón Nuñez  
Sinodal Externo



Dr. Víctor Emmanuel Álvarez Montaña  
Sinodal

## Dedicatorias

A todos los recuerdos que me persiguen y consumen mi alma, deteriorando gran parte de mi pensamiento y debilitando mi raciocinio, aquellos que se visten como fantasmas y me persiguen día y noche, quitándome el velo de la seguridad; a pesar de eso, el miedo que me cubre no me permite estar desnuda.

## Agradecimientos

Gracias a Dios, que acompaña y da cobijo a todo aquel que desea descanso. También es Él quien nos ayuda a poder visualizar la verdad, y nos inspira al conocimiento.

Agradezco a el CONACYT por el apoyo económico brindado durante la realización de este proyecto, por otorgarme la beca de estudios de No. CVU 930456, además del proyecto Conacyt CB-2008-106041.

Agradezco a la Universidad de Sonora, institución de calidad, que me brindó apoyo y soporte tecnológico para lograr a cabo caracterizaciones, además de estudios. También a JICA (Japan International Cooperation Agency) por donar los compuestos de óxidos.

Quiero agradecerle a mi director de tesis, Dr. Francisco Brown, sus conocimientos invaluable que me brindo para llevar a cabo esta investigación, y sobre todo su gran paciencia para esperar a que este trabajo pudiera llegar a su fin. Al Dr. Noboru Kimizuka y a Edmundo Jacobo Herrera por sus grandes aportaciones al trabajo de tesis presentado.

Agradezco a los sinodales por el tiempo que dedicaron para revisarlo, a pesar de tantas actividades que los ocupan.

Agradezco a aquellas nobles personas que hacen posible el conocimiento en las aulas, de la misma manera agradezco a todos los que alguna vez han compartido sus conocimientos para enriquecernos a otros, sin importar donde se encuentren.

Agradezco a Dr. Castillo, Dr. Ochoa, Dr. Godoy, Dr. Marco, Maestro Ángel, Lic. Diego Ríos, Pr. Gamaliel, Maestro Tapia, Maestro Carlos Corella, Lic. Fran García, por todo su apoyo cuando más abatida me sentía, impulsándome al ánimo para continuar lo que había empezado y principalmente la inspiración de poder ser más paciente.

Agradezco a mis Amigos y Familiares: Cucu, Casu, Pavita, Mirna, Nana, Chis, Abril, Irán, Boyo, Mariana, Cuiñ, Francis, Güerito, Chang, Faki, Gatito, Gloria, Rubén, Ismael, Rigo, Ramón, Mai, Ximena, Fichis, Polo, Andrés, Raymundo, Sam, Minnie, Toño, Fernando, Chesse, Chila, Chayo, Güera, Ángel, Chely, Esmeralda, Fernanda, Campesino, Poeta, Emanuel, Mosca, Rubén, Beto, Lupe, Nazareth, Chichi, Greñas, Luna, Sacrificio, Luis, Marco, Diego, David, Piña, Rosa, Patusheen, Cuaki, Bob, Yumerly, Marta, Gloria, Raúl, Azucena, Martín, Silvia, Jennifer, Messi, Estrellita y Godito, por todas las risas, comidas y buenos momentos compartidos en el trayecto de la maestría.

## Índice

Lista de Figuras	VI
Lista de Tablas	VIII
Resumen	9
Capítulo 1	11
Introducción	11
Objetivos	12
Antecedentes	13
Capítulo 2	15
Materiales y Metodos	15
Materiales	15
Metodología	16
Capítulo 3	18
Resultados y Discusión	18
Sistema Binario de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$	22
Sistema Binario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	25
Sistema Binario $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	26
Sistema Cuaternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$	31
Fase $\text{In}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$	26
Fase con estructura cúbica Tipo C	34
Área de solución sólida con estructura cúbica Tipo C	34
Descripción del Sistema Cuaternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$	43
Conclusiones	45
Perspectivas y Recomendaciones	46
Bibliografía	47

## Lista de Figuras

<b>Figura 1</b>	Estructura idealizada de $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.66})\text{O}_{3.33}$ ortorrómbico. a) Proyección tridimensional. b) Proyección de empaquetamiento compacto en capas. Fuente: [1].	13
<b>Figura 2</b>	Estructura idealizada de $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.66})\text{O}_{3.33}$ monoclinico. a) proyección de poliedros. b) proyección empaquetamiento compacto de capas. Fuente: [2].	14
<b>Figura 3</b>	a) $\text{M}_2\text{O}_3$ con estructura Cúbica Tipo C (bixbyita). Círculos grandes representan oxígeno, círculos punteados a vacancias de oxígeno y los pequeños a M. b) Estructura tipo rutilo de $\text{TiO}_2$ . Esfera gris representan el O mientras que la roja es Ti. Fuente: [7].	15
<b>Figura 4</b>	Diagrama de flujo experimental llevado a cabo en el presente trabajo.	17
<b>Figura 5</b>	Sistema $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ a 1200 °C en aire donde se visualizan las composiciones de los materiales de inicio.	21
<b>Figura 6</b>	Estructura de $\text{InMnO}_3$ . Fuente: [3].	22
<b>Figura 7</b>	Variación del parámetro de red de la fase cúbica tipo C con respecto a la composición química x en $\text{In}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_3$ . ●: una fase existe; ○: dos fases coexisten.	23
<b>Figura 8</b>	Relación entre el parámetro de celda unitaria de $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ con estructura cúbica tipo pirocloro en angstroms contra radio iónico de R(III) con número de coordinación 8 de oxígeno. Proyectando la presencia de In sugerido. Fuente:[4]	25
<b>Figura 9</b>	Relación de fases en el sistema $\text{TiO}_2$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ - $\text{MnO}$ a 1200 °C en aire. ●: una fase existente, ○: dos fases coexisten. La fase $\text{MnTiO}_3$ fue sintetizada a partir de la mezcla $\text{In}_2\text{O}_3$ : $\text{TiO}_2$ : $\text{Mn}_2\text{O}_3$ = 0:2:1. La composición química ( $\text{In}_2\text{O}_3$ : $\text{TiO}_2$ : $\text{Mn}_2\text{O}_3$ = (en relación molar) de los puntos son los siguientes: A(0:3:17), B(0:1:3), C(0:1:2), D(0:1:1), E(0:2:1), F(0:3:1); mientras que la composición química de los puntos en el sistema binario $\text{MnTiO}_3$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ( $\text{MnTiO}_3$ : $\text{Mn}_3\text{O}_4$ = en relación molar) son: R(9:31), S(3:5), T(1:1), y U(3:1). El punto V corresponde a una mezcla de las fases $\text{MnTiO}_3$ y $\text{TiO}_2$ en proporción molar 2:1.	28



- Figura 10** Figura 10. Sistema cuaternario  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  a 1200 °C en aire. ●: una fase existe. Las fases entre comillas son inestables a la temperatura de 1200 °C. La fase  $X_1$  cambia a monoclinica a mayor presencia de  $\text{TiO}_2$ . Debido a la temperatura  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  cambia a  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Para la mezcla correspondiente al punto A ( $\text{TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = 2\text{:}1$ ) se obtuvo  $\text{MnTiO}_3$  ( $\text{MnO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{MnTiO}_3$ ). 30
- Figura 11** Difractogramas de  $\text{InMn}_{0.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_{3.333}$  ortorrómbico (ICDD 00-052-1492) e  $\text{InMn}_{0.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_{3.333}$  ortorrómbico. 32
- Figura 12** Difractogramas de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_{3.375}$  monoclinico (ICDD 00-054-0590) e  $\text{InMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_{3.375}$  monoclinico sintetizado en este trabajo. 33
- Figura 13** Difractogramas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ICDD 00-006-0416) e  $\text{InTi}_{0.333}\text{Mn}(\text{III})_{0.222}\text{Mn}(\text{II})_{0.444}\text{O}_{2.944}$ . 37
- Figura 14** Relaciones entre la constante de celda cúbica tipo C y la composición química para las mezclas  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 =$  a) A:5:4 y b) A:1:1 (en relación molar). ●: una fase existe, y ▲: tres fases coexisten. 40
- Figura 15** Relaciones entre la constante de celda cúbica tipo C y la composición química para las mezclas  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 =$  c) A:4:5, d) A:4:7, e) A:1:3 y f) A:1:9 (en relación molar). ●: una fase existe, ○: dos fases coexisten, y ▲: tres fases coexisten. 41
- Figura 16** Sistema ternario  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-MnTiO}_3\text{-Mn}_3\text{O}_4$  a 1200 °C en aire. ●: Estructura cúbica tipo C, □: Tipo C +  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . ▲: Tipo C +  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  +  $\text{MnTiO}_3$ , Δ: Tipo C +  $\text{MnTiO}_3$  + Unison  $X_1$  ortorrómbico, ⊙: Tipo C + Unison  $X_1$  ortorrómbico, ○:  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  +  $\text{MnTiO}_3$ . La línea punteada indica el área de estabilidad de la solución sólida cúbica tipo C. 42
- Figura 17** Sistema cuaternario  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  a 1200 °C en aire. Las fases entre comillas son inestables a la temperatura designada. ●: una fase existe, ○: dos fases coexisten, ▲: Tres fases coexisten. La superficie color verde representa el área de la solución sólida cúbica tipo C. La línea roja punteada es el sistema binario “ $\text{InMnO}_5$ ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” donde  $\text{In}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$  tanto ortorrómbico como monoclinico son estables. Para la mezcla correspondiente al punto V ( $\text{TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = 3\text{:}1$ ). 44

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1</b>	Composición de las mezclas en relación molar, período de calentamiento y fases obtenidas para el establecimiento de fases del sistema ternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ a 1200 °C.	18
<b>Tabla 2</b>	Mezclas de inicio, fases obtenidas y parámetros de celda para cúbica tipo C en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ a 1200 °C en aire. $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = \text{A:0:B}$ (en relación molar).	23
<b>Tabla 3</b>	Datos de difracción de Rayos X de polvos para $\text{In}(\text{Ti}(\text{IV})_{0.333}\text{Mn}(\text{III})_{0.222}\text{Mn}(\text{II})_{0.444})\text{O}_{2.944}$ con estructura cúbica tipo C, sintetizado a partir de una mezcla $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = 3\text{:2:2}$ (en relación molar) a 1200 °C en aire y de $\text{In}_2\text{O}_3$ (ICDD No. 00-006-0416, $a(\text{Å}) = 10.118$ , grupo espacial $\text{Ia}\bar{3}$ , No. 206).	36
<b>Tabla 4</b>	Mezclas de inicio y parámetro de celda unitaria para cúbica tipo C en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ a 1200 °C en aire. $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = \text{A:5:4}$ (en relación molar).	38
<b>Tabla 5</b>	Mezclas de inicio y parámetros de celda unitaria para cúbica tipo C en el $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ a 1200 °C en aire. $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = \text{A:1:1}$ (en relación molar).	38
<b>Tabla 6</b>	Mezclas de inicio y parámetros de celda unitaria para cúbica tipo C en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ a 1200 °C en aire. $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = \text{A:4:5}$ (en relación molar).	39
<b>Tabla 7</b>	Mezclas de inicio y parámetros de celda unitaria para cúbica tipo C en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ a 1200 °C en aire. $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = \text{A:4:7}$ (en relación molar).	39
<b>Tabla 8</b>	Mezclas de inicio, fases obtenidas y parámetros de celda unitaria para cúbica tipo C en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ a 1200 °C en aire. $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = \text{A:1:3}$ (en relación molar).	39
<b>Tabla 9</b>	Mezclas de inicio, fases obtenidas y parámetros de celda unitaria para cúbica tipo C en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ a 1200 °C en aire. $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = \text{A:1:9}$ (en relación molar).	40

## Resumen

En la búsqueda sistemática de nuevos materiales para aplicaciones tecnológicas, se establecieron las relaciones de fases en el sistema ternario  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  a 1200 °C en aire mediante el método de enfriamiento rápido y difracción de rayos X de polvos. Asimismo, se postuló el sistema cuaternario  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ .

En el sistema binario de  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$  no se obtuvieron compuestos estables, únicamente hay un pequeño rango de solución sólida con estructura cúbica tipo C de fórmula  $\text{In}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ).

Dentro del sistema binario de  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  la fase ortorrómbica  $\text{In}_2\text{TiO}_5$  ( $a(\text{Å})=7.20851$ ;  $b(\text{Å})=3.49229$ ;  $c(\text{Å})=14.82156$ ), perteneciente al grupo espacial  $\text{Pnma}$  No.62, con estructura cristalina tipo pseudobrookita es estable.

En el sistema binario de  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  únicamente la fase  $\text{MnTiO}_3$  es estable.  $\text{MnTiO}_3$  se obtuvo a partir de una mezcla de  $\text{TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = 2:1$  en relación molar. Una muestra de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  calentada a 1200 °C en aire por dos días se transformó en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (hausmannita), por lo que parte del ion  $\text{Mn(III)}$  se reduce a  $\text{Mn(II)}$ .

En el sistema ternario  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  se obtuvieron dos fases:  $\text{In}(\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  e  $\text{In}(\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_{3.375}$ .  $\text{In}(\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  presenta una fase ortorrómbica con parámetros de red  $a(\text{Å}) = 5.9220(8)$ ,  $b(\text{Å}) = 3.3932(4)$  y  $c(\text{Å}) = 12.002(2)$ ; en tanto que  $\text{In}(\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_{3.375}$  posee una estructura monoclinica ( $a(\text{Å}) = 5.905(1)$ ,  $b(\text{Å}) = 3.415(9)$ ,  $c(\text{Å}) = 6.339(2)$  y  $\beta(^{\circ}) = 108.06$ ). Estas fases son isoestructurales a las fases  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.66})\text{O}_{3.33}$  ortorrómbica e  $\text{In}(\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_{3.375}$  monoclinica, reportadas previamente por Brown y col. [5]. Ambas estructuras son inmensurables en forma de capas y están relacionadas con la estructura cúbica tipo pirocloro.

En el sistema ternario  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-MnTiO}_3\text{-Mn}_3\text{O}_4$  existe una nueva fase con estructura cúbica tipo C. Esta nueva fase exhibe una gran área de solución sólida que inicia del  $\text{In}_2\text{O}_3$ . El análisis gravimétrico de esta solución sólida indica que es deficiente de oxígeno. Las relaciones entre la composición química y la constante de celda unitaria para cúbica tipo C fueron determinadas en el sistema  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-}[(1-\alpha)\text{MnTiO}_3 + \alpha\text{Mn}_3\text{O}_4]$  ( $\alpha = 0, 3/20, 3/8, 6/11, 2/3, 3/4, 5/6, \text{ y } 1$ ). Consideramos que esta nueva fase es de gran interés, ya que podría presentar diversas propiedades que sean útiles en la industria y tecnología, debido a que posee diversos cationes, y así como varios estados de oxidación tales como  $\text{In(III)}$ ,  $\text{Mn(III)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  y  $\text{Ti(IV)}$ .

## Abstract

In the systematic search for new materials for technological applications, phase relationships were established in the ternary system  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  at 1200 °C in air through the rapid cooling method and X-ray powder diffractometry. Likewise, we postulate the  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  quaternary system.

In the binary system of  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , no compounds are stable. There is only a tiny range of C-type cubic solid solution of formula  $\text{In}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ).

Within the  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  binary system, the orthorhombic phase  $\text{In}_2\text{TiO}_5$  ( $a(\text{Å}) = 7.20851$ ;  $b(\text{Å}) = 3.49229$ ;  $c(\text{Å}) = 14.82156$ ), belonging to the  $Pnma$  space group No.62, with a pseudobrookite-type crystal structure is stable.

In the  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  binary system, only the  $\text{MnTiO}_3$  phase is stable.  $\text{MnTiO}_3$  was obtained from a mixture of  $\text{TiO}_2$ :  $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 2:1$  in molar ratio. A sample of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  heated at 1200 °C in air for two days transformed into  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (hausmannite), whereby part of the Mn(III) is reduced to Mn(II).

In the ternary system,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , two phases were obtained:  $\text{In}(\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  and  $\text{In}(\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_{3.375}$ .  $\text{In}(\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  presents an orthorhombic phase with lattice parameters  $a(\text{Å}) = 5.9220(8)$ ,  $b(\text{Å}) = 3.3932(4)$  and  $c(\text{Å}) = 12.002(2)$ ; while  $\text{In}(\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_{3.375}$  has a monoclinic structure ( $a(\text{Å}) = 5.905(1)$ ,  $b(\text{Å}) = 3.415(9)$ ,  $c(\text{Å}) = 6.339(2)$  and  $\beta(^{\circ}) = 108.06$ ). These phases are isostructural to orthorhombic  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.66})\text{O}_{3.33}$  and monoclinic  $\text{In}(\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_{3.375}$  phases, previously reported by Brown et al. [5]. Both structures are immeasurable in layers and are related to the pyrochlore-like cubic structure.

In the ternary system  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-MnTiO}_3\text{-Mn}_3\text{O}_4$ , there is a new phase with the C-type cubic structure. This new phase exhibits a large area of solid solution that starts from  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Gravimetric analysis of this solid solution indicates that it is oxygen deficient. The relationships between the chemical composition and the unit cell constant for C-type cubic were determined in the  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-}[(1-\alpha)\text{MnTiO}_3 + \alpha\text{Mn}_3\text{O}_4]$  system ( $\alpha = 0, 3/20, 3/8, 6/11, 2/3, 3/4, 5/6, \text{ and } 1$ ). We consider that this new phase is of great interest since it could present exciting properties because it has various cations, and as well as several oxidation states such as In(III), Mn(III), Mn(II) and Ti(IV).

# Capítulo 1

## Introducción

Actualmente, nuestra sociedad requiere de nuevos materiales que tengan más y mejores propiedades físicas y/o químicas para mejorar su calidad de vida, procurando eliminar riesgos al medio ambiente y a la salud humana. La ciencia de materiales y otras ciencias, como la del estado sólido, trabajan para resolver esta problemática.

En el transcurso de los años, la física y química de sólidos ha prosperado en el avance del entendimiento de la estructura y propiedades de los sólidos en general, creando un mayor desarrollo tecnológico y científico. Este último, ha promovido la búsqueda sistemática de nuevos materiales con más y mejores propiedades apropiadas para su aplicación tecnológica.

Un área de investigación muy activa es la de los sistemas de óxidos mixtos, debido a su alta estabilidad y diversidad de propiedades físicas que pueden lograrse por sustitución de óxidos. Por ejemplo,  $\text{BaNiO}_3$  (estructura tipo perovskita) se utiliza como semiconductor; mientras  $\text{BaTiO}_3$  (estructura hexagonal) es empleado como material dieléctrico por su alta constante dieléctrica.

Los principales factores que definen las estructuras cristalinas, y por ende sus propiedades físicas son los radios iónicos, la valencia y números de coordinación de los cationes constituyentes [6]. Así, la selección adecuada de los cationes constituyentes es conveniente en el curso de obtención de óxidos con determinadas propiedades.

## Objetivos

### Objetivo General

Establecer el diagrama de fases  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  a 1200 °C en aire.

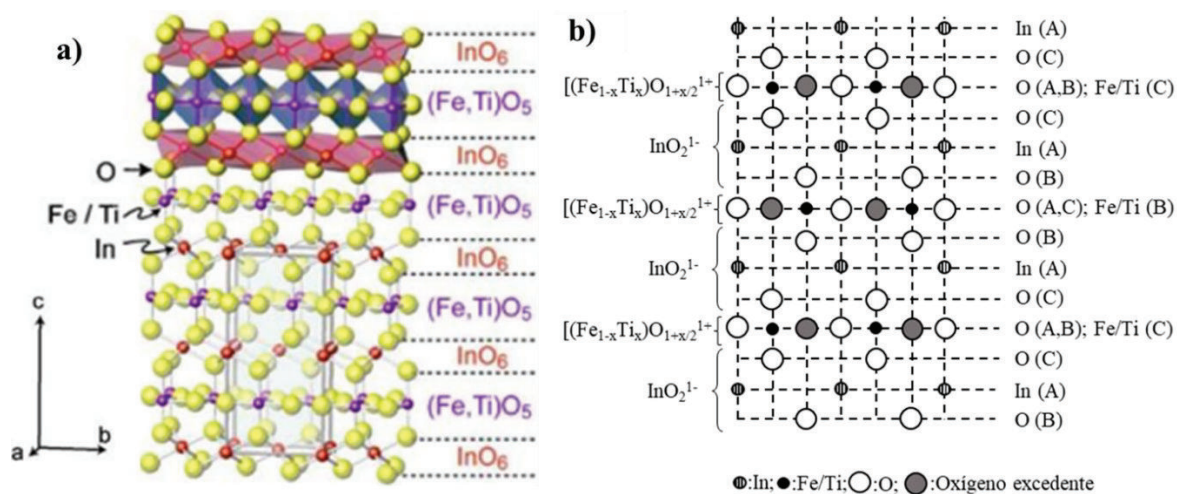
### Objetivos Particulares

- ♥ Caracterizar cristalográficamente las fases encontradas en el diagrama mediante la técnica de difracción de rayos X en polvos.
- ♥ Realizar análisis gravimétricos a fases de interés.
- ♥ Determinar los parámetros de celda unitaria de las fases cristalinas obtenidas.
- ♥ Determinar la existencia de solución sólida delimitando su rango de formación.

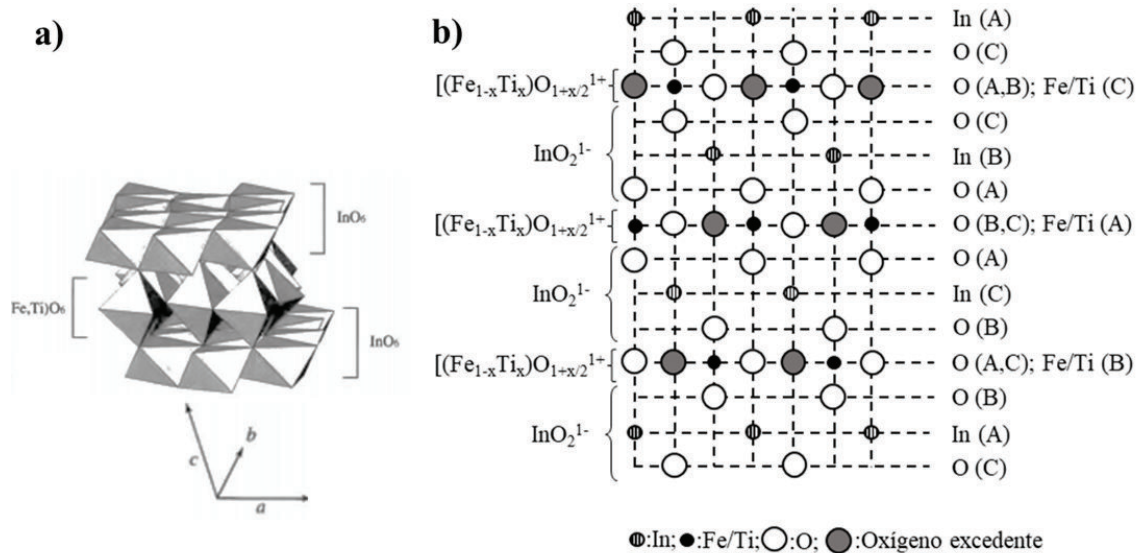
## Antecedentes

En 1995, un grupo de investigadores del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora comenzó una investigación sistemática en la búsqueda de nuevos materiales inorgánicos basados en  $\text{In}_2\text{O}_3$  y óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), los cuales tienen una amplia aplicación en dispositivos para conversión de energía solar y optoelectrónicos.

Brown y col., [5] reportaron la fase  $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$  en el sistema binario “ $\text{InFeO}_3$ ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a elevadas temperaturas en aire [27, 47, 48]. Esta fase presenta solución sólida y polimorfismo tanto con la composición como con la temperatura: a composiciones ricas a “ $\text{InFeO}_3$ ” posee una estructura ortorrómbica mientras que en composiciones ricas en “ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” una estructura monoclinica. Asimismo, a elevadas temperaturas la fase ortorrómbica es estable, en tanto que la fase monoclinica lo es a bajas temperaturas. Michiue y col., [7], [8] reportaron que la estructura cristalina de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.66})\text{O}_{3.33}$  ortorrómbico ( $a(\text{Å}) = 3.3504(3)$ ,  $b(\text{Å}) = 5.8341(7)$ ,  $c(\text{Å}) = 12.070(5)$ ; grupo espacial Cmc, No. 63,  $z = 4$ ) y de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_{3.375}$  monoclinico ( $a(\text{Å}) = 5.9207(8)$ ,  $b(\text{Å}) = 3.4249(5)$ ,  $c(\text{Å}) = 6.3836(9)$ ,  $\beta(^{\circ}) = 107.96(1)$ ; grupo espacial C2/m, No. 12,  $z = 2$ ). Ambas estructuras son inmensurables en forma de capas y están relacionadas con la estructura cúbica tipo pirocloro. Dichas fases son de color café y sus estructuras están formadas por el apilamiento alternado de dos capas: una de ellas consiste de octaedros de  $\text{InO}_6$  unidos entre sí mediante sus lados, donde  $\text{In}(\text{III})$  posee número de coordinación 6, y otra capa de poliedros bipirámides de  $(\text{Ti}/\text{Fe})\text{O}_{5+\alpha}$ , donde  $\text{Fe}(\text{III})/\text{Ti}(\text{IV})$  presenta un número de coordinación 5–6; sin embargo, el apilamiento de dichas capas es diferente para cada fase (Figura 1 Figura 2).



**Figura 1.** Estructura idealizada de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.66})\text{O}_{3.33}$  ortorrómbico. a) Proyección tridimensional. b) Proyección de empaquetamiento compacto en capas. Fuente: [1].



**Figura 2.** Estructura idealizada de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.66})\text{O}_{3.33}$  monoclinico. a) proyección de poliedros. b) proyección empaquetamiento compacto de capas. Fuente: [2].

Considerando lo anterior, proponemos continuar con la búsqueda sistemática de nuevos compuestos mediante el establecimiento de las relaciones de fases en el sistema ternario  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  en aire en razón que el  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  poseen similitudes: tanto  $\text{Mn(III)}$  como  $\text{Fe(III)}$  poseen el mismo radio iónico de  $0.645\text{ \AA}$  para  $\text{CN} = 6$  [9]. No obstante,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  posee una estructura hexagonal tipo ilmenita y  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  una estructura cúbica tipo C, la cual se descompone en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a elevadas temperaturas [17]. Por ello, es razonable considerar que las relaciones de fases sean distintas en el sistema ternario arriba mencionado.

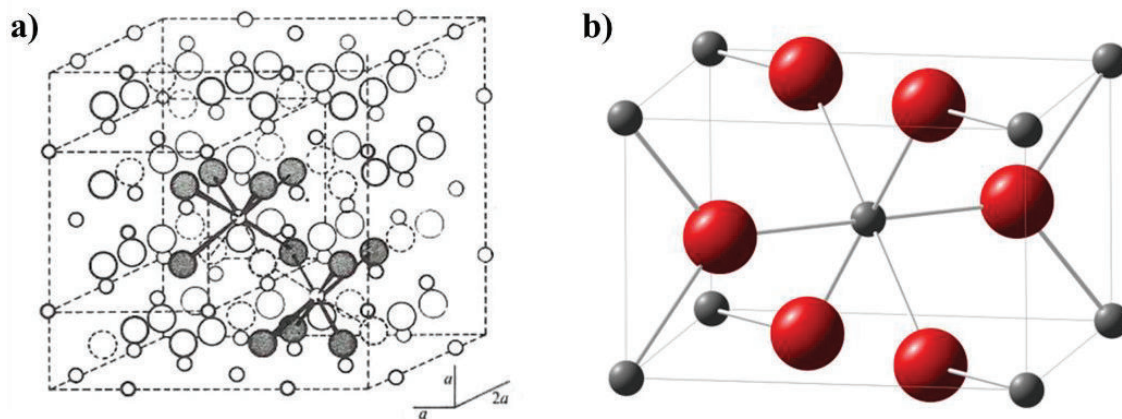


## Capítulo 2

### Materiales y Métodos

#### *Materiales*

En este estudio se usaron óxido de titanio(IV) ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de indio(III) ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) y óxido de manganeso(III) ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), todos con una pureza del 99.99 % en forma de polvo, adquiridos comercialmente (marca Rare Metallic Co. Ltd; Japón). Previo a su empleo,  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  fueron calentados en un horno eléctrico tipo caja (marca Jelrus, modelo M) a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas, mientras  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  fue calentado a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , con la finalidad de eliminar gases y humedad. Después del tratamiento térmico, los óxidos  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  presentaron una estructura cúbica tipo C (C- $\text{M}_2\text{O}_3$ ) [10] (Figura 3a) y  $\text{TiO}_2$  [11] (Figura 3b) una estructura tetragonal tipo rutilo.



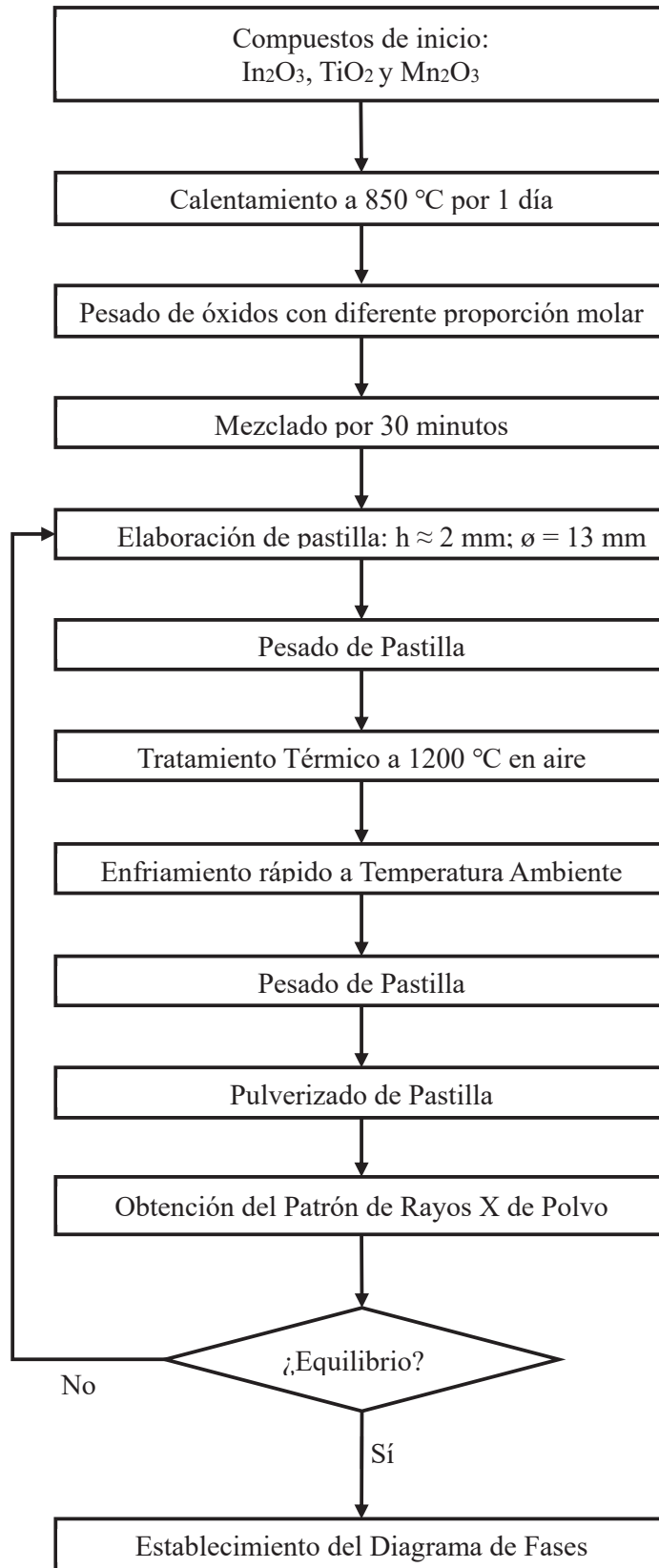
**Figura 3.** a)  $\text{M}_2\text{O}_3$  con estructura Cúbica Tipo C (bixbyita). Círculos representan oxígeno, círculos punteados a vacancias de oxígeno y los círculos pequeños al metal. b) Estructura tipo rutilo de  $\text{TiO}_2$ . Esfera gris representan el O mientras que la roja es Ti. Fuente: [7].

## *Metodología*

Para establecer las relaciones de fases del sistema ternario  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  en aire, diferentes proporciones molares de los compuestos de inicio fueron pesadas en una balanza analítica (Santorius, modelo LA230P) y mezcladas durante 30 minutos en un mortero de ágata. Cada mezcla fue colocada en un molde de acero inoxidable para elaborar pastillas ( $\phi = 13\text{ mm}$ ,  $h \approx 2\text{ mm}$ ) y comprimida con la ayuda de una prensa hidráulica (marca Carver, modelo C).

Las pastillas obtenidas, fueron colocadas en crisoles de alta alúmina e introducidas en un horno eléctrico tipo caja (marca Thermolyne, modelo 46100, equipado con resistencias de Mo-Si y termopar tipo B) para tratamiento térmico a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  en aire por determinado tiempo visible en la Tabla 1. Posterior al tratamiento térmico, las pastillas se retiraron del horno con rapidez y enfriadas a temperatura ambiente. El peso de cada pastilla fue monitoreado cuidadosamente antes y después de cada tratamiento térmico a temperatura ambiente.

Posteriormente, la muestra fue pulverizada para llevar a cabo el análisis de fases presentes mediante difracción de rayos X de polvos, empleando un difractómetro de rayos X de polvos (marca Rigaku, modelo Geigerflex D-Max) equipado con fuente de cobre (radiación  $\text{CuK}\alpha$   $\lambda(\text{\AA}) = 1.5406$ ), monocromador de grafito y detector de centelleo (NaI (Tl)). La posición de los picos de difracción fue calibrada con silicio estándar (material estándar de referencia de la National Bureau of Standards, NBS, No. 640b,  $a(\text{\AA}) = 5.4309$ ). Los patrones de difracción fueron obtenidos en condiciones de  $40\text{ kV}$  y  $20\text{ mA}$ , rango  $2\theta(^\circ) = 5 - 100$  y velocidad de barrido en  $2\theta$  de  $2\text{ }^\circ/\text{minuto}$ . Se estimó el equilibrio de cada muestra cuando no se observaron cambios en sus patrones de difracción de rayos X de polvos con tratamientos térmicos sucesivos. El método de mínimos cuadrados fue empleado para la determinación de los parámetros de celda unitaria de las fases obtenidas, el cual está incluido en el software del difractómetro. La Figura 4 presenta el diagrama de flujo del procedimiento experimental implementado para llevar a cabo en el presente trabajo.



**Figura 4.** Diagrama de flujo experimental llevado a cabo en el presente trabajo.

## Capítulo 3

### Resultados y Discusión

Se prepararon alrededor de 90 mezclas diferentes para establecer el diagrama de fases de este sistema. La Tabla 1 resume la composición molar, tiempo de calentamiento y las fases obtenidas en el sistema, mientras que la Figura 5 representa las mezclas de inicio empleadas. Como puede observarse en la Tabla 1, el número máximo de fases obtenidas es de tres; en concordancia con la regla de las fases de Gibbs, la cual indica que tres es el número máximo de fases sólidas presentes en equilibrio para un sistema de tres componentes en la región subsólida, según la fórmula:

$$p = c + 2 - f$$

Donde  $p$  es el número de fases,  $c$  representa el número de componentes y  $f$  el número de grados de libertad [5]. De acuerdo con esta regla, para un sistema de tres componentes el número correspondiente de fases es cinco; sin embargo, al emplearse temperaturas inferiores de fusión y ebullición es pertinente la exclusión de las fases líquida y de gas; por lo tanto, son tres fases sólidas presentes.

**Tabla 1.** Composición de las mezclas en relación molar, período de calentamiento y fases obtenidas para el establecimiento de fases del sistema ternario  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Mn}_2\text{O}_3$ (en proporción molar)	Periodo de Calentamiento (Días)	Fase(s) Obtenida(s)
1:0:1	3	C*+ $\text{Mn}_3\text{O}_4$
1:1:0	3+3	$\text{In}_2\text{TiO}_5$
0:1:1	2+3	$\text{MnTiO}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$
1:2:0	3	$\text{TiO}_2 + \text{In}_2\text{TiO}_5$
3:4:1	2+2+2+2	$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Unison X}_1(\text{o})^{**}$
2:0:1	3+3	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{In}_2\text{O}_3$
3:1:1	3+2	C ss
1:0:2	3+3	$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$
0:1:3	2+3	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{MnTiO}_3$
0:3:1	2+3	$\text{TiO}_2 + \text{MnTiO}_3$
0:1:2	2+3	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{MnTiO}_3$
0:2:1	2+3	$\text{MnTiO}_3$
7:3:0	3	C + $\text{In}_2\text{TiO}_5$
7:12:1	3	$\text{TiO}_2 + \text{In}_2\text{TiO}_5 + \text{Unison X}_1(\text{m})^{***}$

**Tabla 1. Continuación.**

37:52:11	3	Unison X <sub>1</sub> (o) + C
3:2:5	3	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
4:15:1	3	Unison X <sub>1</sub> (m) + TiO <sub>2</sub>
2:2:1	3+2	Unison-X <sub>1</sub> (o)
9:10:1	3	In <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> + Unison X <sub>1</sub> (o) + C
2:5:3	3+3	MnTiO <sub>3</sub> + C + Unison X <sub>1</sub> (o)
1:1:1	3+2	C + Unison X <sub>1</sub> (o)
3:4:13	3+2	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
9:14:2	3+2	In <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> + Unison X <sub>1</sub> (o) + TiO <sub>2</sub>
19:24:7	3+3	C + Unison X <sub>1</sub> (o)
39:44:17	3+3+3	C + Unison X <sub>1</sub> (o)
41:36:23	3+3+3	C + Unison X <sub>1</sub> (o)
47:12:41	3+3	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
4:0:1	2+2	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
7:4:5	2+2	C ss
16:2:15	2+2	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
2:3:5	2+2+3:3	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
1:1:3	4:2 + 3:3	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
4:13:3	4:2 + 3:3	C + Unison X <sub>1</sub> (o) + MnTiO <sub>3</sub>
1:1:8	4:2 + 3+3	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
11:8:1	2+2+2+2	C + Unison X <sub>1</sub> (o) + In <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>
6:12:1	2+2+3	C + Unison X <sub>1</sub> (m)
6:1:3	2+2	C ss
11:4:5	2+2	C ss
1:4:5	2+2+3	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + MnTiO <sub>3</sub>
2:1:17	3+3+3	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
2:3:15	3+3+3	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
1:2:17	3+3+3	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + MnTiO <sub>3</sub>
13:10:77	3+3+3	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
8:1:1	3+2+2	C + Unison X <sub>1</sub> (o)
14:3:3	3+2+2	C + Unison X <sub>1</sub> (o)
2:1:1	3+2	C + Unison X <sub>1</sub> (o)
4:3:3	3+2	C + Unison X <sub>1</sub> (o)
6:7:7	3+2	C + Unison X <sub>1</sub> (o)
7:0:3	2+2	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
1:2:2	2+2+2	C + Unison X <sub>1</sub> (o) + MnTiO <sub>3</sub>
3:2:2	2+2	C + Unison X <sub>1</sub> (o)
2:9:9	2+2	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + MnTiO <sub>3</sub>
9:0:1	2+2	C ss
140:27:33	2+2	C ss
70:11:19	2+2+2	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
120:29:51	2+2+2	C ss

**Tabla 1. Continuación.**

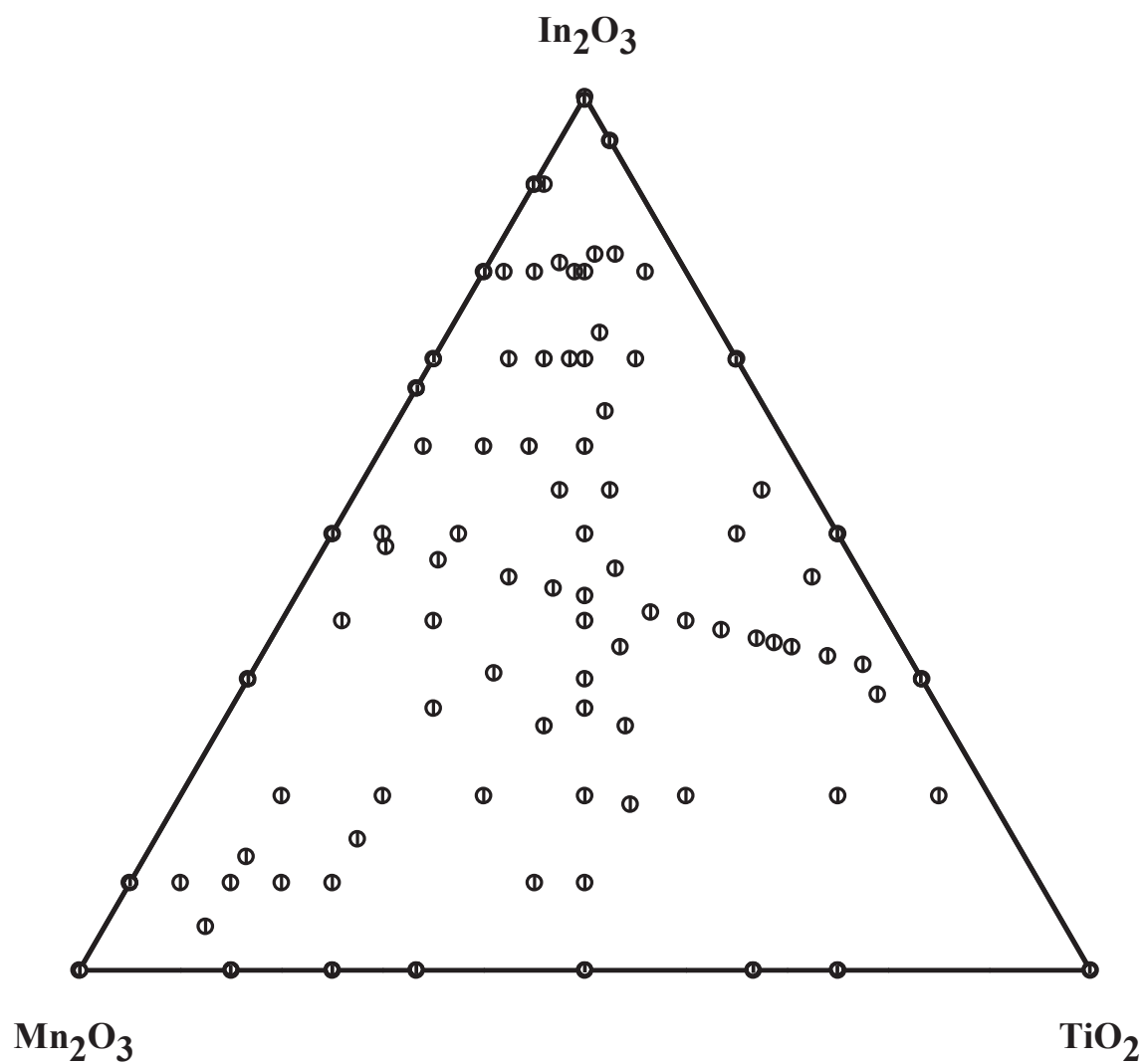
28:3:9	2+2	C ss
4:1:3	2+2	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
40:1:9	2+2	C ss
16:1:3	2+2	C ss
80:9:11	2+2	C ss
81:7:12	2+2	C ss
7:2:1	2+2	C + Unison X <sub>1</sub> (o)
41:6:3	2+2	C + Unison X <sub>1</sub> (o)
19:1:0	2+2	C + In <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>
90:1:9	2+2	C ss
15:1:9	2+2	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
20:4:1	2+2	C ss
5:4:1	2+2	C + Unison X <sub>1</sub> (o)
17:12:21	2+2	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + MnTiO <sub>3</sub>
7:8:10	2+2	C ss
1:0:9	2+2	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
2:1:7	2+2	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
1:2:7	2+2	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + MnTiO <sub>3</sub>
0:3:17	2+2	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + MnTiO <sub>3</sub>
41:5:4	2+2	C + Unison X <sub>1</sub> (o)
73:15:12	2+2	C + Unison X <sub>1</sub> (o)
16:5:4	2+2	C + Unison X <sub>1</sub> (o)
11:5:4	2+2	C + Unison X <sub>1</sub> (o)
23:15:12	2+2	C + Unison X <sub>1</sub> (o)
37:35:28	2+2	C + Unison X <sub>1</sub> (o)
7:10:8	2+2	C ss
19:45:36	2+2	C + Unison X <sub>1</sub> (o) + MnTiO <sub>3</sub>
10:1:9	2+2	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
20:3:27	2+2	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
8:3:9	2+2	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
12:7:21	2+2	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
200:291:509	2+2	C + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

\*: significa una fase con estructura cúbica tipo C.

\*\* : significa una fase con sistema ortorrómbico de fórmula In(Mn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3+x/2</sub>.

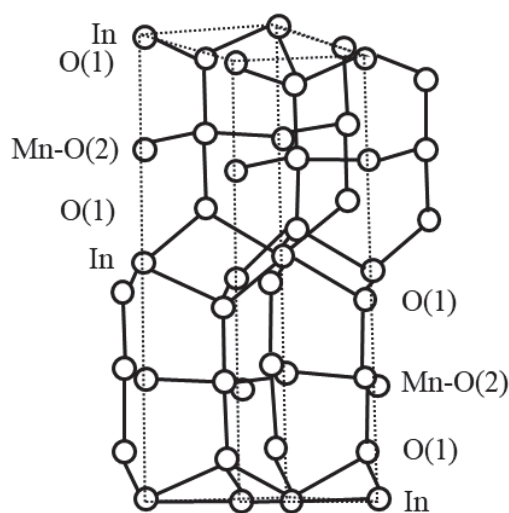
\*\*\*: significa una fase con sistema monoclinico de fórmula In(Mn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3+x/2</sub>.

ss: significa solución sólida.



**Figura 5.** Sistema  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  en aire donde se visualizan las composiciones de los materiales de inicio.

Giaquinta y col., [12] reportaron la síntesis de la fase  $\text{InMnO}_3$  a partir de nitrato de indio ( $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ ) y acetato de manganeso(II) tetrahidratado ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) con tratamiento térmico de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 48 horas en un tubo de cuarzo evacuado. La estructura fue definida con sistema hexagonal (grupo espacial  $\text{P6}_3\text{cm}$ ) con parámetros de red  $a(\text{Å}) = 5.8758(4)$  y  $c(\text{Å}) = 11.4715(8)$ , donde el Mn(III) posee un número de coordinación 5 con geometría de bipirámide trigonal, alternándose con capas de octaedros de  $\text{InO}_6$  (Figura 6). Estos mismos autores publicaron que  $\text{InMnO}_3$  es una estructura de baja temperatura y se descompone en sus óxidos constituyentes arriba de los  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [14]. En este trabajo no se obtuvo  $\text{InMnO}_3$ , únicamente  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y solución sólida cúbica tipo C de fórmula  $\text{In}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ), la cual se determinó mediante el método paramétrico, datos visibles en Tabla 2 y en la Figura 7 su interpretación gráfica. Nosotros concluimos que en esta solución sólida los iones de Mn(III), de radio iónico  $0.645\text{ Å}$  con  $\text{CN} = 6$  [9], se intercambian con In(III) (radio iónico  $0.800\text{ Å}$ ,  $\text{CN} = 6$ ).



**Figura 6.** Estructura de  $\text{InMnO}_3$ . Fuente: [3].

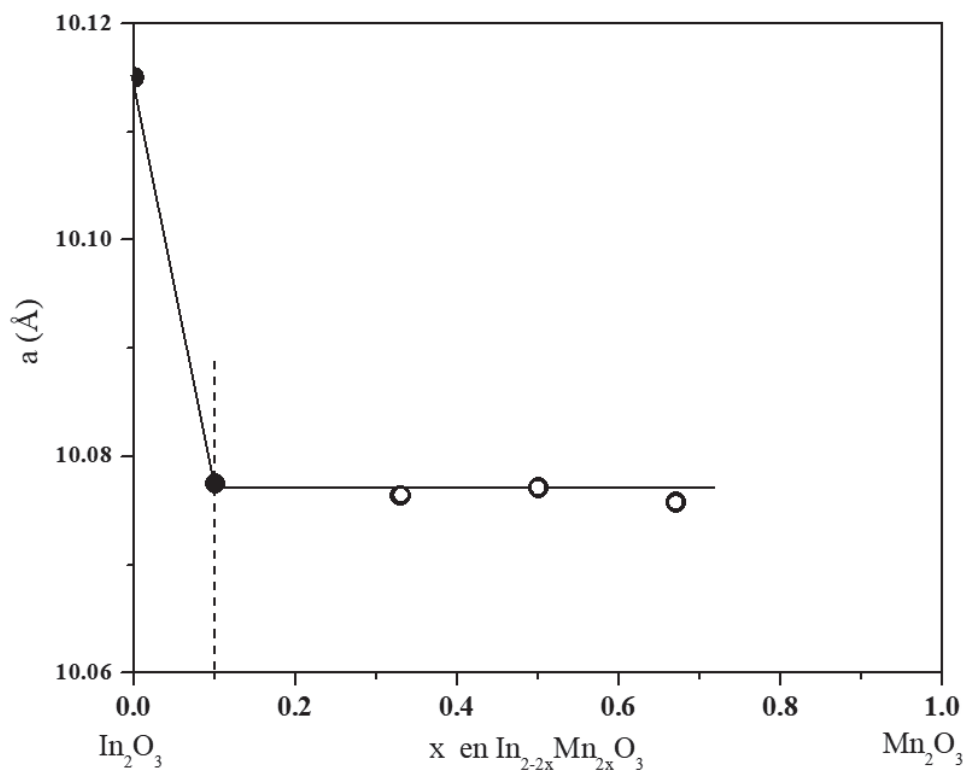
La fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , también conocida como hausmannita, básicamente es una estructura cristalina cúbica tipo espinela distorsionada, contiene iones manganeso con estado de oxidación de Mn(II) y Mn(III), por lo que también se representa como  $\text{Mn}(\text{II})\text{Mn}(\text{III})_2\text{O}_4$ . Para la mezcla  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Mn}_2\text{O}_3 = 15:0:85$  (en relación molar) se obtuvieron dos fases: solución sólida de  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Esta última fase presentó una red cristalina tetragonal de parámetros de red  $a(\text{Å}) = 5.774(4)$  y  $c(\text{Å}) = 9.433(7)$  y un volumen de celda unitaria  $V(\text{Å}^3) = 314.49$ . Debido a



que este volumen es mayor al volumen reportado para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  puro ( $a(\text{\AA}) = 5.762$ ,  $c(\text{\AA}) = 9.4696$ ,  $V(\text{\AA}^3) = 314.41$ ) [32], nosotros consideramos que  $\text{In(III)}$ , con  $\text{CN} = 6$  y radio iónico de  $0.800 \text{\AA}$  [9], ingresa en  $\text{Mn(II)Mn(III)}_2\text{O}_4$  formando una solución sólida, la cual no se determinó en este trabajo.

**Tabla 2. Mezclas de inicio, fases obtenidas y parámetros de celda para cúbica tipo C en el sistema  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  en aire.  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = \text{A:0:B}$  (en relación molar).**

Mezcla de inicio $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3$ (en relación molar)	Composición química $x$ en $\text{In}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_3$	$a$ ( $\text{\AA}$ )	Fases Presentes
1:0:1	0.5	10.0771	$\text{In}_2\text{O}_3$ y $\text{Mn}_3\text{O}_4$
2:0:1	0.33	10.0764	$\text{In}_2\text{O}_3$ y $\text{Mn}_3\text{O}_4$
1:0:2	0.67	10.0758	$\text{In}_2\text{O}_3$ y $\text{Mn}_3\text{O}_4$
1:0:0	0.0	10.1150	$\text{In}_2\text{O}_3$
9:0:1	0.1	10.0775	$\text{In}_2\text{O}_3$



**Figura 7.** Variación del parámetro de red de la fase cúbica tipo C con respecto a la composición química  $x$  en  $\text{In}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_3$ . ●: una fase existe; ○: dos fases coexisten.

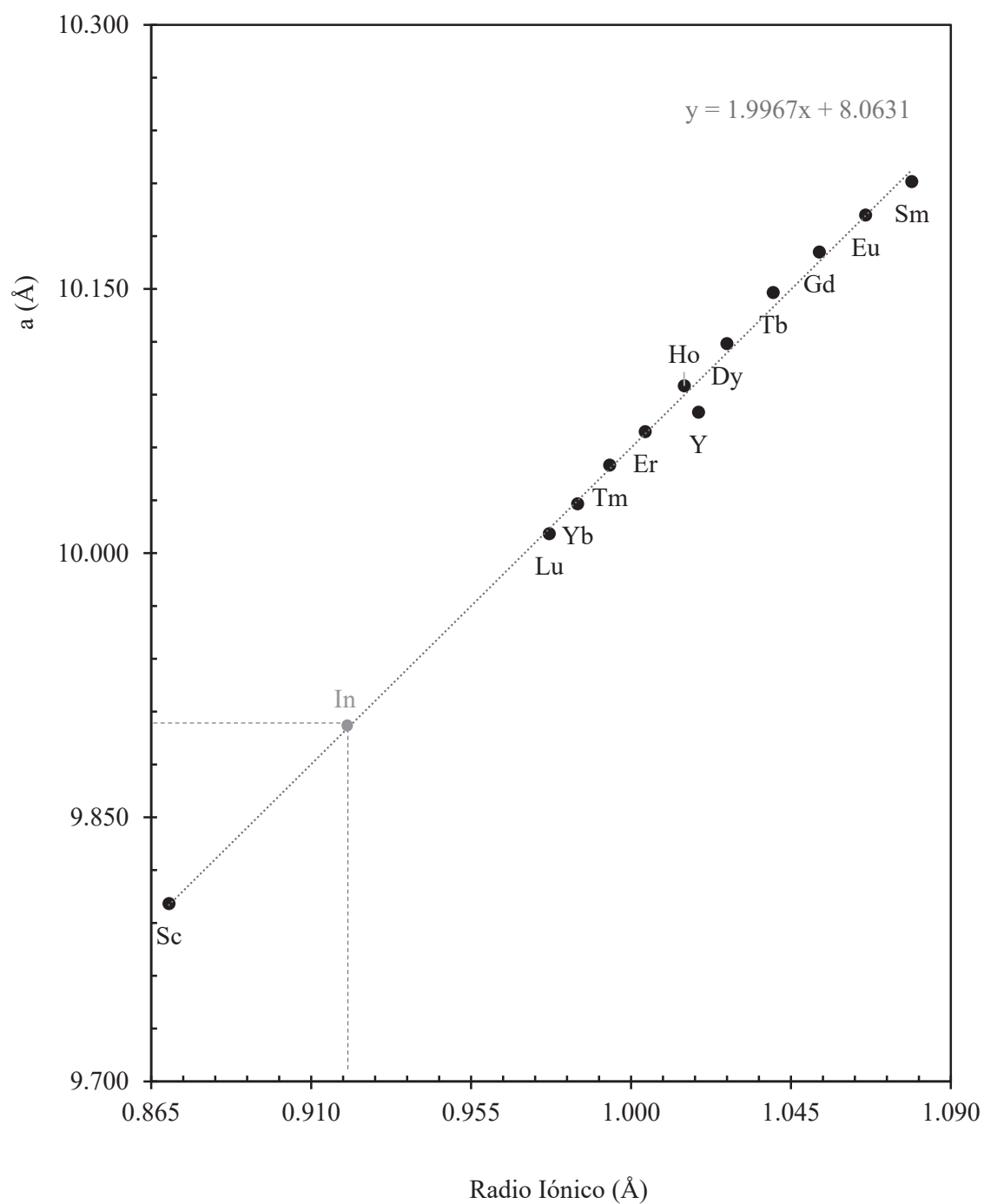
### *Sistema Binario In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>*

Únicamente la fase In<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> es estable, que fue sintetizada a partir de la mezcla In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>:Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1:1:0 (en relación molar), posee una estructura ortorrómbica tipo pseudobroquita con parámetros de red a(Å) = 7.20851, b(Å) = 3.49229 y c(Å) = 14.82156 (grupo espacial Pnma, No. 62). Esta fase ha sido previamente reportada por Senegas y col. [13] obtenida a partir de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> en un sistema cerrado a 1250 °C durante 24 horas.

Roth [14] reportó la síntesis de la R<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (R = Sm, Gd, Dy, Yb o Y) con estructura cúbica tipo pirocloro obtenida con reacciones de estado sólido a partir de polvos de R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de TiO<sub>2</sub> a 1425–1550 °C en 30~60 minutos, dentro de esta estructura tipo pirocloro R(III) tiene número de coordinación de 8, mientras que Ti(IV) tiene número de coordinación de 6, donde los iones de R(III) forman con TiO<sub>2</sub> estructuras de pirocloro distorsionadas. Brixner [4] publicó la síntesis de R<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (R=Sm, Lu, Y o Sc) a partir de los óxidos constituyentes a 1200–1350 °C en un tiempo de 10~14 horas, así como sus parámetros de celda (Figura 8). Sin embargo, ambos investigadores no obtuvieron In<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en el sistema binario In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>. El ion In(III), con número de coordinación 8 de un radio iónico de 0.920 Å [18], se encuentra localizado entre los valores de los radios iónicos de Sc(III) (0.870 Å) y Lu(III) (0.977 Å) para el mismo número de coordinación, por lo que es razonable pensar que In<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> exista con estructura tipo pirocloro. Con este argumento el compuesto In<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> tendría un valor de a(Å) = 9.9001 en su parámetro de celda tipo pirocloro, al interpolar su radio iónico de acuerdo con la Figura 8.

En el presente trabajo no se obtuvo In<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, correspondiente a la muestra In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>:Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1:2:0 (en relación molar), únicamente las fases TiO<sub>2</sub> (tetragonal: a(Å) = 4.5936(9) y c(Å) = 2.9561(6)) e In<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (ortorrómbico: a(Å) = 7.2390(1), b(Å) = 3.50(6) y c(Å) = 14.8850(2)). Por lo anterior, nosotros concluimos que la fase In<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> no es estable a 1200 °C en aire. Sin embargo, como veremos más adelante, nosotros obtuvimos dos fases de fórmula general In(Mn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3+x/2</sub> en la proximidad de In<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a(Å) = 10.1159) en equilibrio con In<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> tiene una constante de celda menor que In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de inicio (a(Å) = 10.1161), lo cual indica que In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta una solución sólida con In<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, la cual no fue determinada en el presente trabajo. Sin embargo, TiO<sub>2</sub> en equilibrio con In<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> posee parámetros de red a(Å) = 4.5936(9) y c(Å) = 2.9561(6), es decir, conserva los parámetros de red del componente inicial, dentro del error experimental; por lo tanto, podemos afirmar que no se presenta una solución sólida de TiO<sub>2</sub> en esta región del sistema binario.



**Figura 8.** Relación entre el parámetro de celda unitaria de  $R_2Ti_2O_7$  con estructura cúbica tipo pirocloro en angstroms contra radio iónico de R(III) con número de coordinación 8 de oxígeno. Proyectando la presencia de In sugerido. Fuente: [4].

### *Sistema binario de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>*

En este sistema se obtuvieron las fases Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y MnTiO<sub>3</sub>. La fase hausmanita (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) fue reportada por G. Aminoff y col. [15] obtenida mediante calentamiento de MnO<sub>2</sub> a 1000 °C por 3 días y sus datos cristalográficos como sistema tetragonal y parámetros de celda  $a(\text{Å}) = 5.7621$  y  $c(\text{Å}) = 9.4696$  (grupo espacial I4<sub>1</sub>/amd, No. 141). Ardizzone y col., [16] propusieron que la estequiometría real del óxido es 2Mn(II)O·Mn(IV)O<sub>4</sub>, apoyados en resultados de Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). No obstante, Wang y col., [17] reportaron que Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> posee una estructura típica de espinela (AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) con todos los sitios A tetraédricos ocupados por Mn(II) y todos los sitios B octaédricos ocupados por cationes trivalentes (Mn(III)), y que a 1182 °C este compuesto experimenta una transición de fase tetragonal a cúbica, esto fue caracterizado con difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) con Refinamiento de Rietveld. Aukrust y Muan [18] empleando XRD reportan que la espinela cúbica es estable en un rango de 1180 a 1550 °C en aire. McMurdie y col. [19] mediante estudios de caracterización de XRD indicaron que este cambio de estructura de la fase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de espinela tetragonal a cúbica es rápido y reversible. En este trabajo se obtuvo Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con estructura tetragonal a partir de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calentado a 1200 °C en aire, por lo que podemos concluir que una parte de Mn(III) se reduce a Mn(II):

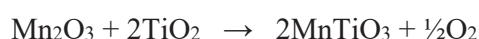


Esta reacción también fue corroborada mediante un cuidadoso análisis gravimétrico.

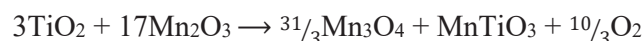
La fase MnTiO<sub>3</sub>, previamente reportada por Roth [20], sintetizada a partir de tratamiento térmico de los óxidos componentes con una pureza variable de 98.5–99.9% a 1100 °C durante 4 horas, presenta una fase hexagonal con grupo espacial rómbico R $\bar{3}$  y parámetros de red (ajuste hexagonal) [21]  $a(\text{Å}) = 5.12$  y  $c(\text{Å}) = 14.0$ . Mohanty y col., [22] realizaron estudios de MnTiO<sub>3</sub>, el cual fue sintetizado por una reacción de estado sólido convencional, empleando XRD y difracción de neutrones (ND, por sus siglas en inglés) donde observaron que los iones de Mn(II) se encuentran en sitios octaédricos de oxígeno, de igual manera que los iones de Ti(IV). Maurya y col., [23] sintetizaron MnTiO<sub>3</sub> por reacciones de estado sólido convencional a 1200 °C en aire con enfriamiento rápido, utilizando absorbancia óptica y estudios de las bandas de valencia publicaron que Mn existe en los estados Mn(II) y Mn(III), y que la presencia de Mn(III) se incrementa si se usa un rápido enfriamiento después de un tratamiento térmico a altas temperaturas. Por otro lado, Zhou y col., [24] reportaron que los análisis de la fase MnTiO<sub>3</sub>

mediante reflectancia difusa de ultravioleta-visible (UV-Vis DRS, por sus siglas en inglés) y fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés) indican la presencia de Ti(IV) como único estado de oxidación para el Ti. Enhessari y col., [25] publicaron que únicamente se encuentra Mn(II) en MnTiO<sub>3</sub>. Investigaciones de XPS de alta resolución realizadas por Koop-Santa y col., [26] señalan únicamente la presencia de Ti(IV) y Mn(II).

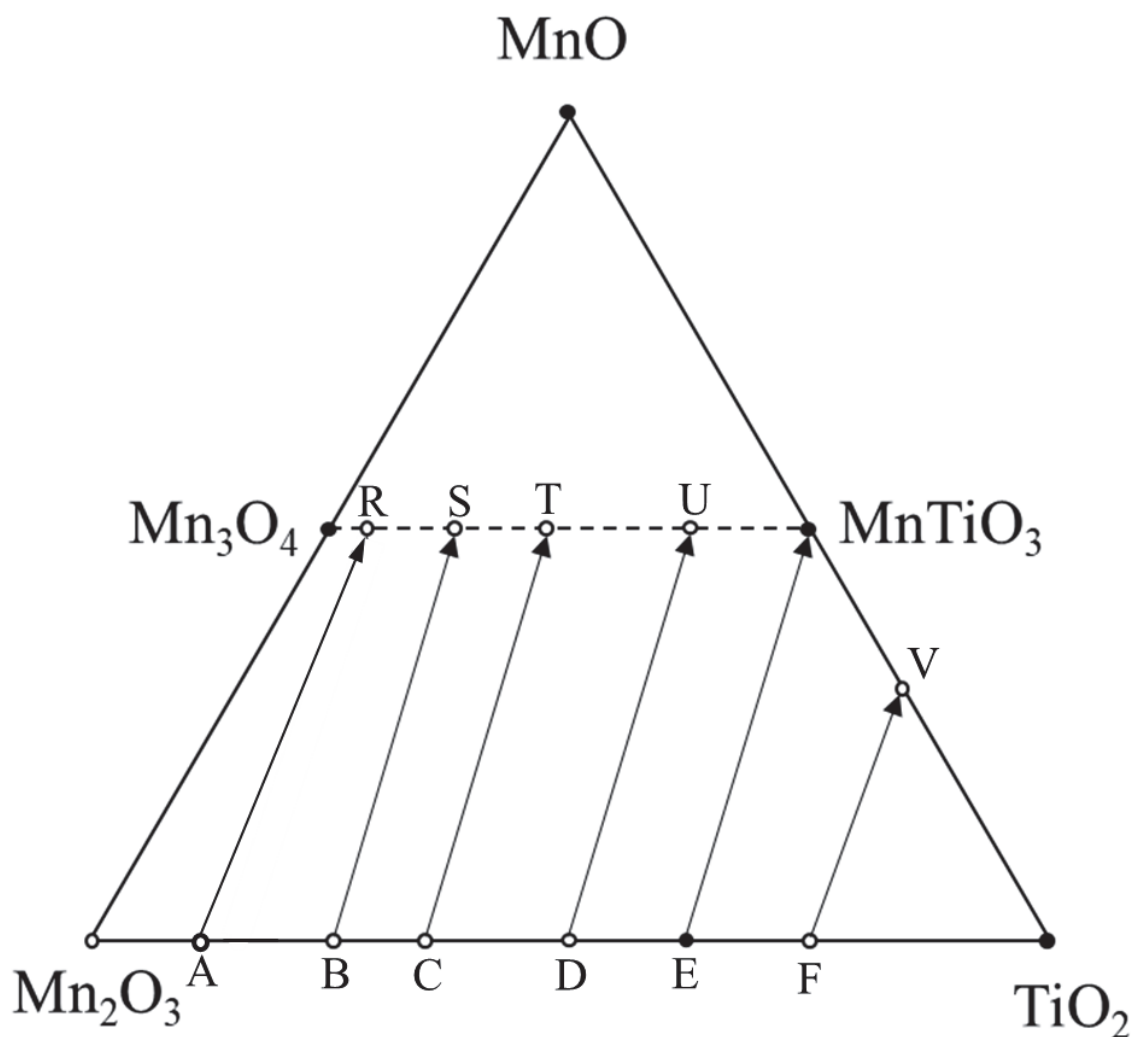
En el presente trabajo, la mezcla In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>:Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0:2:1 mostró en el equilibrio un patrón de difracción de rayos X de MnTiO<sub>3</sub> con estructura tipo ilmenita en estado monofase (celda hexagonal: a(Å) = 5.1371(5) y c(Å) = 14.282(1)), en concordancia al reportado en la base de datos del ICDD; por lo que esta mezcla experimentó la siguiente reacción:



Las mezclas de composición In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>:Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0:1:1, 0:1:2, 0:1:3 y 0:3:17 (en relación molar) presentaron las fases MnTiO<sub>3</sub> y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Considerando los datos de difracción de rayos X de polvos, así como el análisis gravimétrico, nosotros proponemos que ocurrieron las reacciones en dichas muestras:

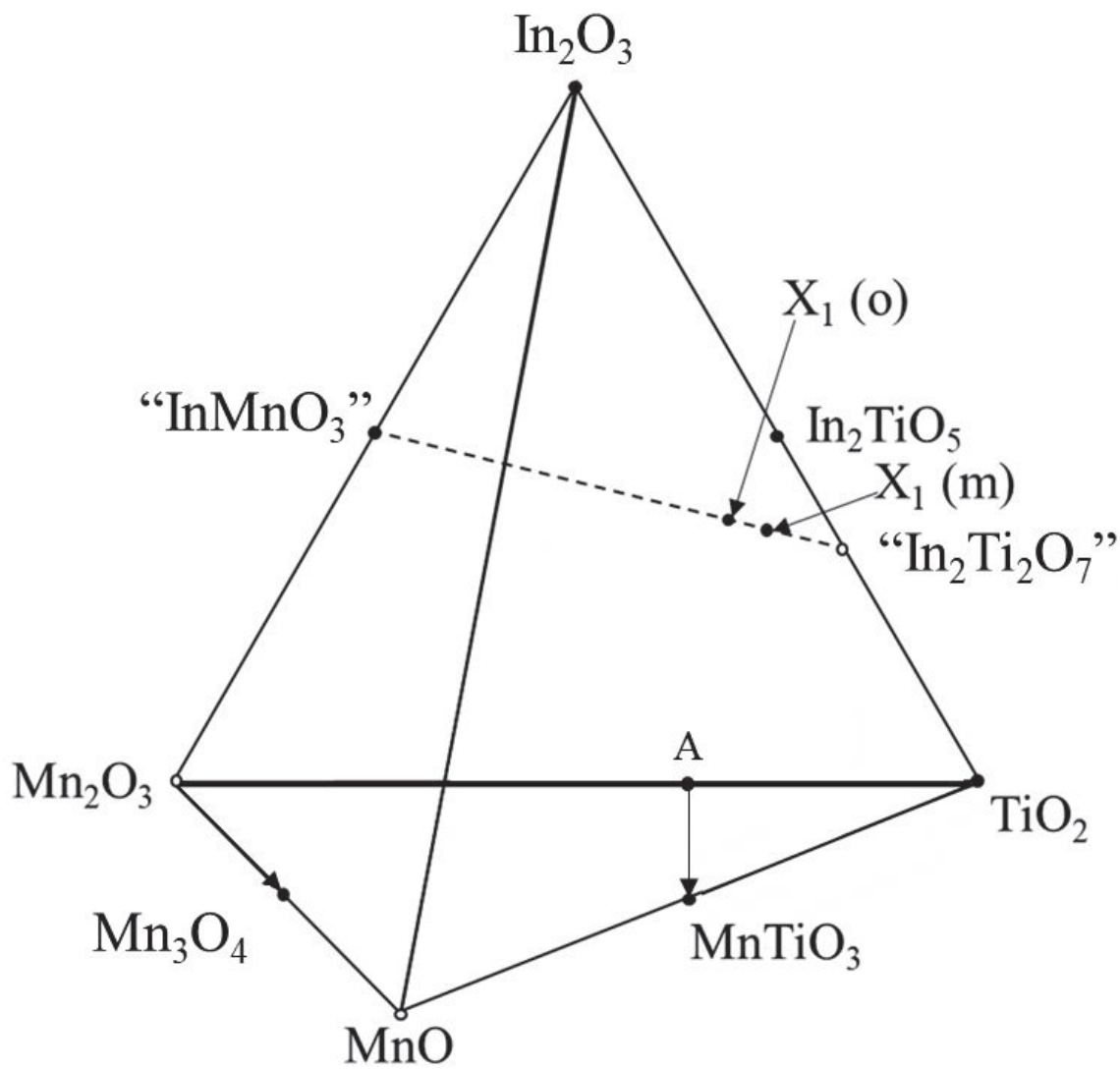


Dichas reacciones están representadas en la Figura 9.



**Figura 9.** Relación de fases en el sistema  $\text{TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  en aire. ●: una fase existente, ○: dos fases coexisten. La fase  $\text{MnTiO}_3$  fue sintetizada a partir de la mezcla  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = 0\text{:}2\text{:}1$ . La composición química ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 =$  en relación molar) de los puntos son los siguientes: A(0:3:17), B(0:1:3), C(0:1:2), D(0:1:1), E(0:2:1), F(0:3:1); mientras que la composición química de los puntos en el sistema binario  $\text{MnTiO}_3\text{-Mn}_3\text{O}_4$  ( $\text{MnTiO}_3\text{:Mn}_3\text{O}_4 =$  en relación molar) son: R(9:31), S(3:5), T(1:1), y U(3:1). El punto V corresponde a una mezcla de las fases  $\text{MnTiO}_3$  y  $\text{TiO}_2$  en proporción molar 2:1.

Es ampliamente conocido que el ion In(III) se presenta mayormente en compuestos óxidos [9] y que  $\text{In}_2\text{O}_3$  mantiene hasta su punto de fusión ( $1910\text{ }^\circ\text{C}$ ) su estructura cristalina cúbica tipo C [27]; mientras que manganeso y titanio son metales de transición que exhiben varias valencias en óxidos; el manganeso exhibe Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(V), Mn(VI), aunque es aceptable que Mn(II) predomina en condiciones reductoras moderadas. Por otro lado, titanio se muestra como Ti(II), Ti(III) y Ti(IV), aunque Ti(IV) es estable aún en condiciones fuertemente reductoras [28]. No obstante,  $\text{TiO}_2$  prácticamente conserva su composición catión:anión de 1:2 hasta su punto de fusión ( $1865\text{ }^\circ\text{C}$ ) [29], [30]. Por lo anterior, nosotros consideramos que In(III) y Ti(IV) conservan su estado de oxidación en las condiciones empleadas en el presente trabajo. H. C. Hahn y Muan [31] reportaron que  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  experimenta una transformación de fase a  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  alrededor de los  $885\text{ }^\circ\text{C}$  en aire. Nosotros concluimos que una parte de Mn(III) del  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  experimentó una reducción a Mn(II) propiciado por la temperatura utilizada en este trabajo. Por lo anterior, consideramos necesario incluir óxido de manganeso divalente (MnO) para poder establecer las relaciones de fases del sistema en estudio. Así, las fases  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y  $\text{MnTiO}_3$  se ubican dentro del sistema ternario  $\text{TiO}_2$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -MnO. Por ello, nos enfocaremos más adelante en él un sistema cuaternario  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -MnO, tal como se muestra en la Figura 10. De acuerdo con esta Figura, la fase  $\text{MnTiO}_3$  con estructura tipo ilmenita es la única fase estable en el sistema binario MnO- $\text{TiO}_2$ , la cual se obtuvo en estado monofase a partir del tratamiento térmico de la mezcla  $\text{In}_2\text{O}_3$ : $\text{TiO}_2$ : $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 0$ :2:1 (en relación molar). Asimismo, para el sistema binario  $\text{In}_2\text{O}_3$ -MnO no se encontraron fases estables. Nosotros consideramos que únicamente manganeso experimenta cambio en el estado de oxidación de Mn(III) a Mn(II) bajo las condiciones de temperatura de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  en aire utilizadas en este trabajo.



**Figura 10.** Sistema cuaternario  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  en aire. ●: una fase existe. Las fases entre comillas son inestables a la temperatura de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . La fase  $X_1$  cambia a monocónica a mayor presencia de  $\text{TiO}_2$ . Debido a la temperatura  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  cambia a  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Para la mezcla correspondiente al punto A ( $\text{TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = 2\text{:}1$ ) se obtuvo  $\text{MnTiO}_3$  ( $\text{MnO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{MnTiO}_3$ ).

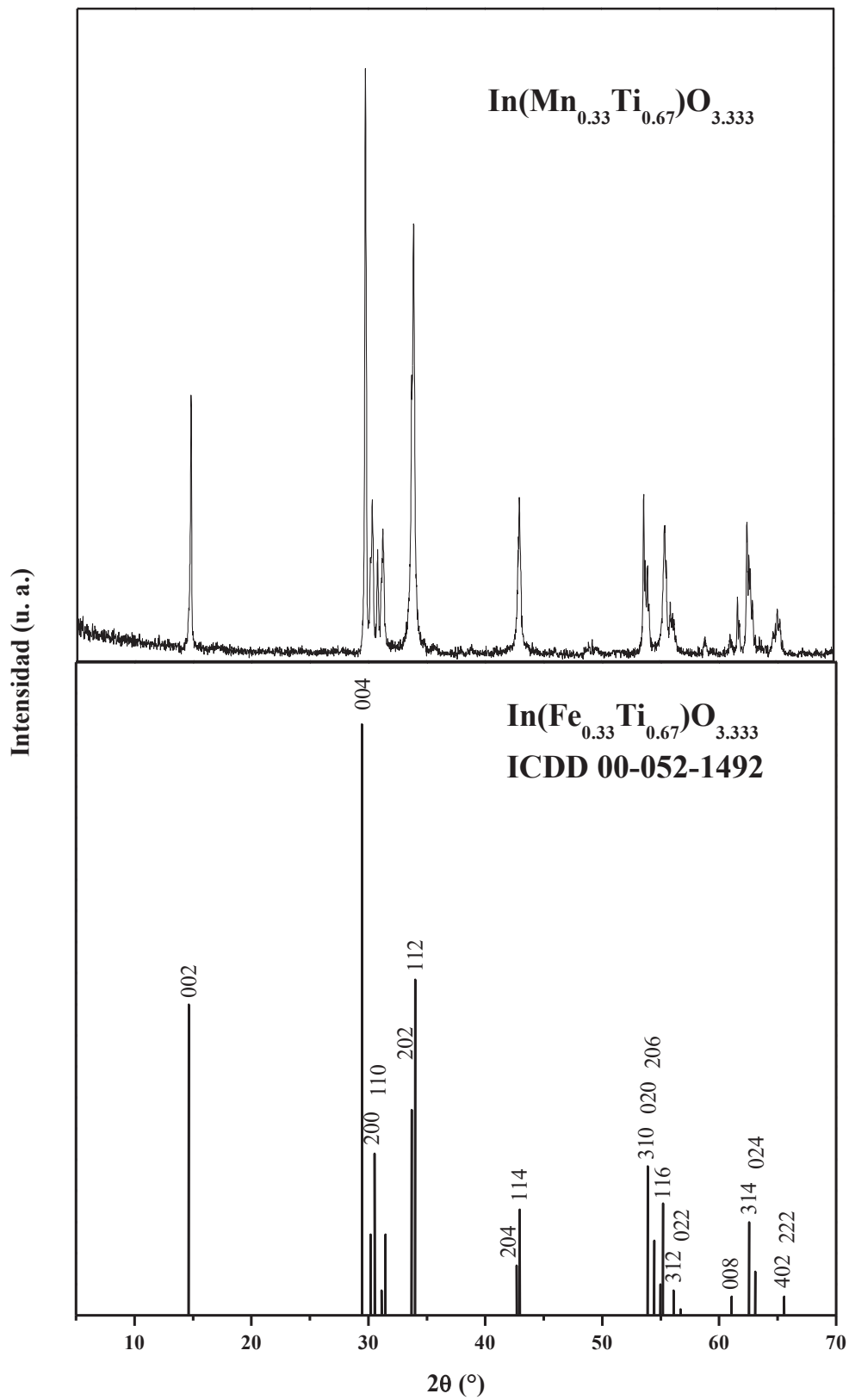


### *Sistema Cuaternario In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO*

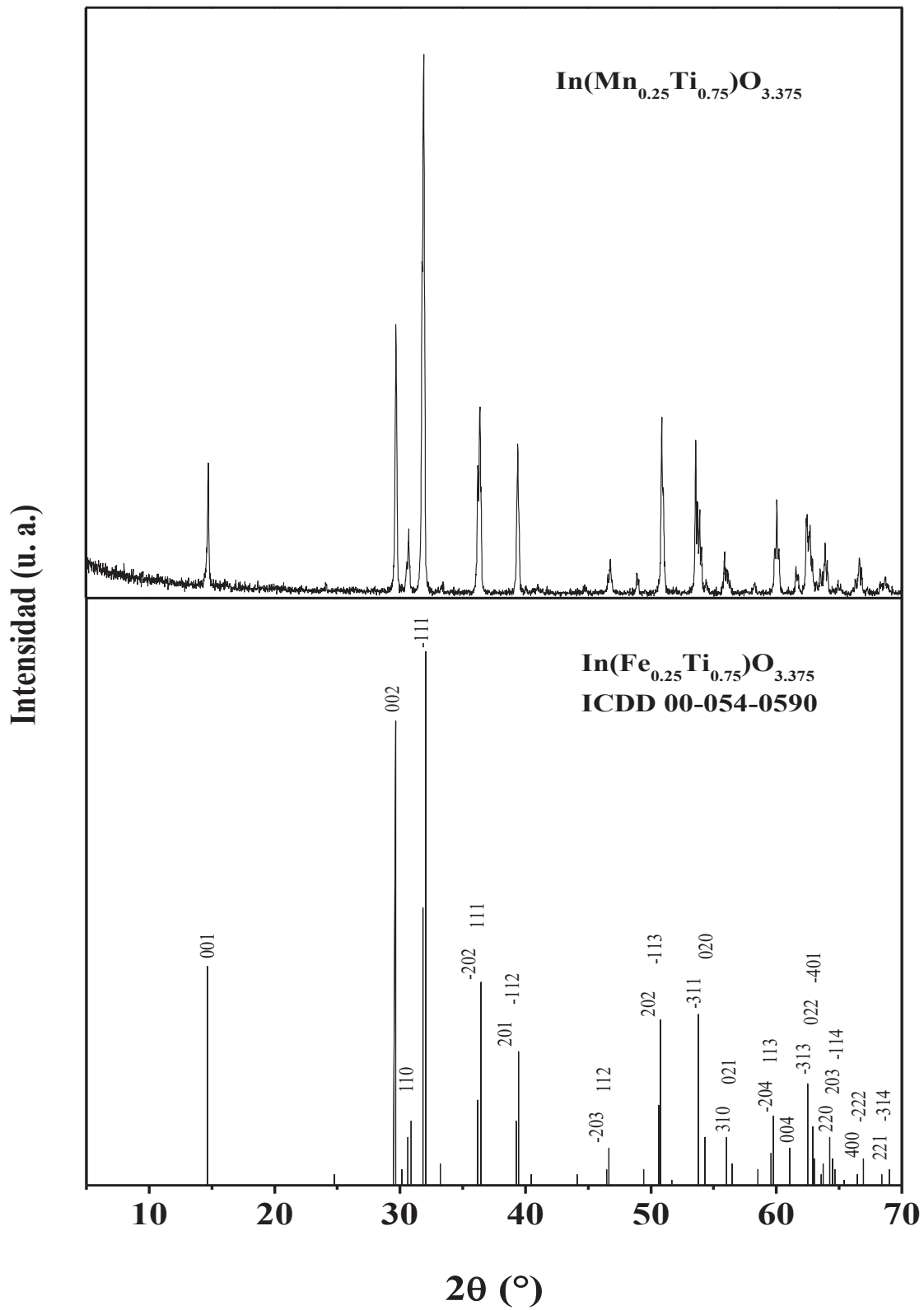
En este sistema cuaternario fueron obtenidas tres fases: dos de fórmula In(Mn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3+x/2</sub> y la tercera fase con estructura cúbica tipo C.

#### *Fase In(Mn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3+x/2</sub>*

En el presente trabajo, obtuvimos dos fases: una de fórmula In(Mn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3+x/2</sub> (x = 0.67: In(Mn<sub>0.33</sub>Ti<sub>0.67</sub>)O<sub>3.33</sub>) isoestructural a In(Fe<sub>0.33</sub>Ti<sub>0.67</sub>)O<sub>3.33</sub> ortorrómbico (Unison-X<sub>1</sub> (o)) con parámetros de red a(Å) = 5.9220(8), b(Å) = 3.3932(4) y c(Å) = 12.002(2), la Figura 11 exhibe la igualdad del patrón de difracción de rayos X de polvos de estas dos fases ortorrómbicas generado a partir de la base de datos; y otra fase de fórmula In(Mn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3+x/2</sub> (x = 0.75: In(Mn<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.75</sub>)O<sub>3.375</sub>) isoestructural a In(Fe<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.75</sub>)O<sub>3.375</sub> monoclinico (Unison-X<sub>1</sub> (m)) con parámetros de red a(Å) = 5.905(1), b(Å) = 3.415(9), c(Å) = 6.339(2) y β(°) = 108.06, en la Figura 12 se evidencia la gran similitud entre estas fases isoestructurales mediante los patrones de difracción de rayos X de polvos; ambas fases se encuentran a lo largo de la línea del sistema binario “InMnO<sub>3</sub>”-“In<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>”. La fase ortorrómbica In(Mn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3+x/2</sub> es estable en composiciones ricas en “InMnO<sub>3</sub>”, en tanto que la fase monoclinica In(Mn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3+x/2</sub> lo es a composiciones ricas en “In<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>” (Figura 10). No se manifestaron cambios en el peso, dentro del error experimental, antes y después del tratamiento térmico en las mezclas que presentaron In(Mn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3+x/2</sub>, tanto fase ortorrómbica como monoclinica en estado monofase; razón por la cual nosotros concluimos que Mn(III) mantiene su estado de oxidación. Consiguientemente, la fase In(Mn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3+x/2</sub> (ortorrómbica o monoclinica) se localiza dentro del sistema ternario In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De la misma manera que In(Fe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3+x/2</sub>, In(Mn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3+x/2</sub> exhibe polimorfismo con la composición química: a composiciones ricas a “InMnO<sub>3</sub>” la estructura ortorrómbica es estable mientras que en composiciones ricas en “In<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>” lo es la estructura monoclinica.



**Figura 11.** Difractogramas de  $\text{InMn}_{0.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_{3.333}$  ortorrómbico (ICDD 00-052-1492) e  $\text{InMn}_{0.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_{3.333}$  ortorrómbico sintetizado en este trabajo.



**Figura 12.** Difractogramas de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_{3.375}$  monoclinico (ICDD 00-054-0590) e  $\text{InMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_{3.375}$  monoclinico sintetizado en este trabajo.

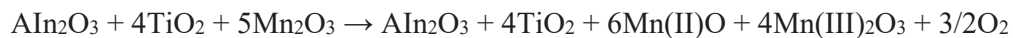
### *Fase con estructura cúbica Tipo C*

Como se mencionó anteriormente, mezclas en el sistema ternario  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  fueron calentadas  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  en aire y obtuvimos una gran área de solución sólida con estructura cúbica tipo C. La Tabla 3 presenta los datos de difracción de rayos X de polvos para la mezcla  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = 3\text{:2:2}$  (en relación molar) comparados con los de  $\text{In}_2\text{O}_3$  de la base de datos del Centro Internacional para Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés mientras que la Figura 13 exhibe el patrón de difracción de rayos X de polvos y el de  $\text{In}_2\text{O}_3$  generado a partir de la base de datos. En la Figura es evidente la gran similitud entre ambos datos de difracción. Por ello, nosotros concluimos que se obtuvimos una nueva fase con estructura cúbica tipo C. De acuerdo con el análisis gravimétrico llevado a cabo en este trabajo, esta solución sólida cúbica tipo C mostró ser deficiente en oxígeno. Por ejemplo, para la mezcla  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = 11\text{:4:5}$  (en relación molar), de acuerdo a los datos del análisis gravimétrico y de difracción de rayos X de polvos, nosotros proponemos la siguiente reacción química, en donde únicamente el ion manganeso experimenta reducción:



### *Área de solución sólida con estructura cúbica Tipo C*

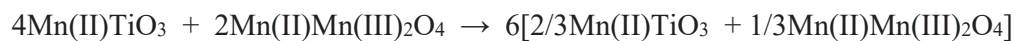
Tomando en cuenta los datos de difracción de rayos X de polvos, así como los del análisis gravimétrico, nosotros determinamos cuidadosamente la composición química de esta solución sólida con estructura cúbica tipo C y dilucidar, de manera aproximada, su área de existencia en el sistema ternario  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-MnTiO}_3\text{-Mn}_3\text{O}_4$ . Para ello, nosotros seleccionamos aquellas mezclas de composición  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = \text{A:0:B}$ ,  $\text{A:5:4}$ ,  $\text{A:1:1}$ ,  $\text{A:4:5}$ ,  $\text{A:4:7}$ ,  $\text{A:1:3}$ ,  $\text{A:1:9}$ , y  $\text{A:B:0}$  (en relación molar) para establecer el rango de solución sólida de la fase cúbica tipo C a lo largo de estas composiciones mediante el método paramétrico. Por ejemplo, para la mezcla  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = \text{A:4:5}$  tenemos:



donde,



así,



Por lo tanto, para las mezclas de composición  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{A}:4:5$  tenemos:



Tomando en cuenta esta relación molar y la constante de celda de la fase cúbica tipo C, nosotros determinamos su rango de solución sólida a lo largo del sistema binario  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $[2/3\text{Mn(II)TiO}_3 + 1/3\text{Mn(II)Mn(III)}_2\text{O}_4]$ .

Asimismo, se llevó a cabo para las mezclas  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{A}:0:\text{B}$ ,  $\text{A}:5:4$ ,  $\text{A}:1:1$ ,  $\text{A}:4:7$ ,  $\text{A}:1:3$ ,  $\text{A}:1:9$ , y  $\text{A}:\text{B}:0$  (en relación molar). Las Tablas 4-9 presentan los valores de la constante de celda unitaria de la fase cúbica tipo C y la composición química para dichas mezclas en los sistemas binarios  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $[(1-\alpha)\text{Mn(II)TiO}_3 + \alpha\text{Mn(II)Mn(III)}_2\text{O}_4]$  ( $\alpha = 0, 3/20, 3/8, 6/11, 2/3, 3/4, 5/6, 1$ ), mientras que las Figuras 14 y 15 son sus correspondientes representaciones gráficas. Con lo anterior, podemos establecer el diagrama de fases del sistema  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{MnTiO}_3$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a  $1200^\circ\text{C}$  en aire (véase Figura 16).

**Tabla 3.** Datos de difracción de Rayos X de polvos para  $\text{In}(\text{Ti}(\text{IV})_{0.333}\text{Mn}(\text{III})_{0.222}\text{Mn}(\text{II})_{0.444})\text{O}_{2.944}$  con estructura cúbica tipo C, sintetizado a partir de una mezcla  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Mn}_2\text{O}_3 = 3:2:2$  (en relación molar) a 1200 °C en aire y de  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ICDD No. 00-006-0416,  $a(\text{Å}) = 10.118$ , grupo espacial Ia3, No. 206).

h k l	$\text{In}(\text{Ti}(\text{IV})_{0.333}\text{Mn}(\text{III})_{0.222}\text{Mn}(\text{II})_{0.444})\text{O}_{2.944}$			$\text{In}_2\text{O}_3$	
	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{Calc.}} (\text{Å})$	I (%)	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	I (%)
2 1 1	4.0145	4.0232	11	4.1184	12
2 2 2	2.8391	2.8449	100	2.9136	100
3 2 1	2.6313	2.6338	1	2.6995	2
4 0 0	2.4594	2.4637	17	2.5239	28
4 1 1	2.3199	2.3228	4	2.3805	5
4 2 0	2.2003	2.2036	1	2.2576	1
3 3 2	2.0978	2.1011	6	2.1524	4
4 2 2	2.0084	2.0116	1	2.0607	1
5 1 1	1.9293	1.9327	4	1.9804	7
5 2 1	1.7983	1.7992	2	1.8434	2
4 4 0	1.7415	1.7421	25	1.7847	26
5 3 0	1.6891	1.6901	2	1.7630	2
6 1 1	1.5983	1.5987	3	1.6381	3
6 2 0	1.5579	1.5582	1	1.5984	1
5 4 1	1.5203	1.5206	3	1.5600	3
6 2 2	1.4856	1.4857	16	1.5240	19
6 3 1	1.4531	1.4530	3	1.4909	4
4 4 4	1.4223	1.4224	3	1.4593	4
5 4 3	1.3937	1.3937	1	1.4297	1
6 4 0	1.3665	1.3666	1	1.4019	1
7 2 1	1.3412	1.3411	2	1.3757	2
7 3 2	1.2517	1.2516	1	1.2841	1
8 0 0	1.2319	1.2319	2	1.2639	2
8 1 1	1.2130	1.2131	2	1.2448	2
8 2 0	1.1953	1.1951	1	1.2261	2
6 5 3	1.1781	1.1779	1	1.2087	2
8 3 1	1.1456	1.1456	2	1.1755	2
6 6 2	1.1305	1.1304	3	1.1600	4
8 4 0	1.1019	1.1018	3	1.1305	3
8 3 3	1.0882	1.0883	1	1.1168	1
8 4 2	1.0753	1.0753	1	1.1033	1
9 2 1	1.0628	1.0627	1	1.0905	1
8 5 1	1.0390	1.0388	1	1.0660	1
9 3 2	1.0166	1.0165	1	1.0431	1
8 4 4	1.0063	1.0058	3	1.0322	3

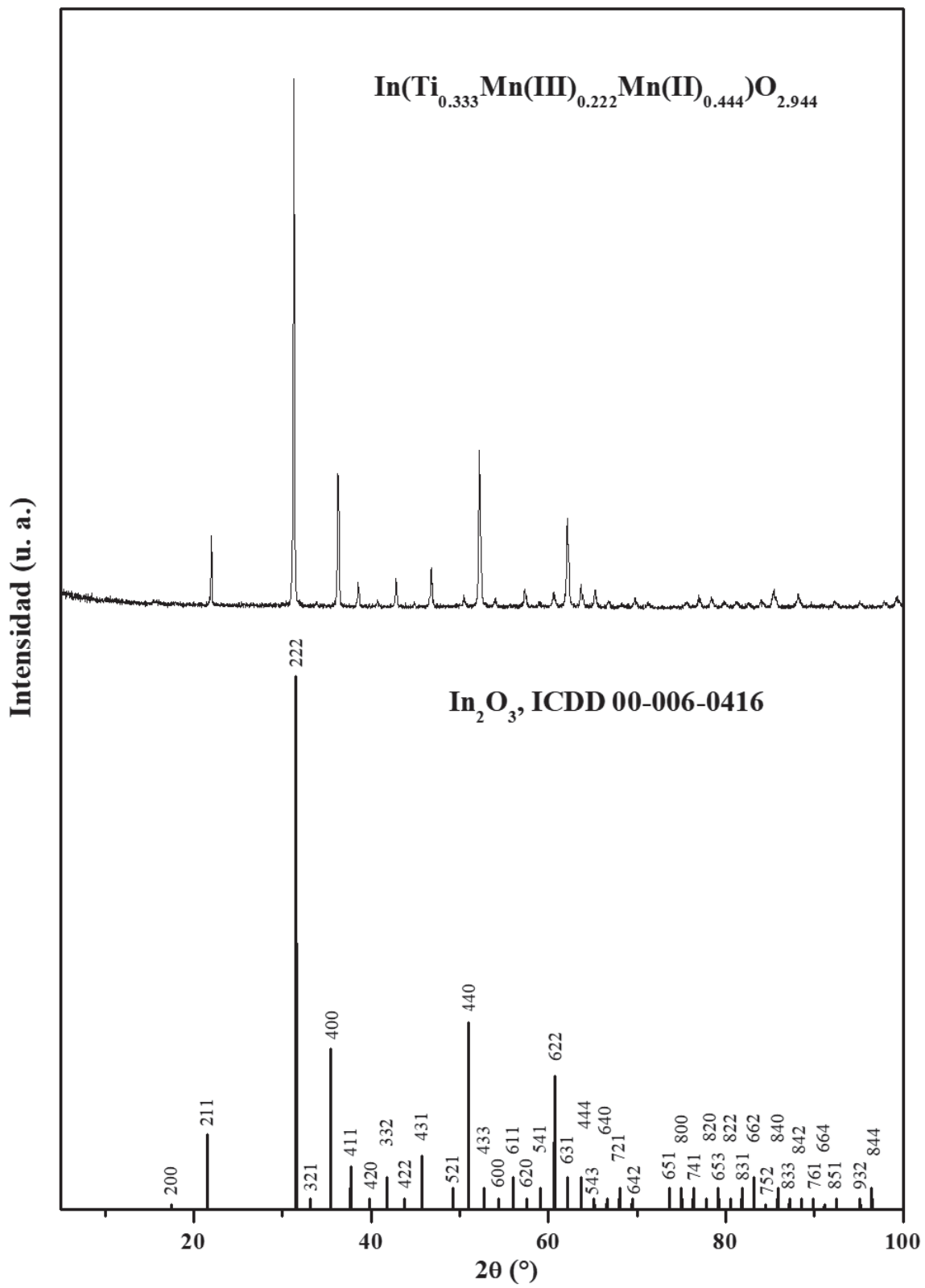


Figura 13. Difractogramas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ICDD 00-006-0416) e  $\text{InTi}_{0.333}\text{Mn(III)}_{0.222}\text{Mn(II)}_{0.444}\text{O}_{2.944}$ .

**Tabla 4. Mezclas de inicio y parámetro de celda unitaria para cúbica tipo C en el sistema  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  a 1200 °C en aire.  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = \text{A:5:4}$  (en relación molar).**

Mezcla de inicio $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3$ (en relación molar)	$\text{In}_2\text{O}_3\text{:MnTiO}_3\text{:Mn}_3\text{O}_4$ (en relación molar)	$\text{In}_2\text{O}_3\text{:}[5/6\text{MnTiO}_3+$ $1/6\text{Mn}_3\text{O}_4]$ (en relación molar)	a (Å)
82:10:8	0.872:0.106:0.021	0.872:0.137	10.0600(3)
73:15:12	0.802:0.165:0.033	0.802:0.198	10.0298(3)
64:20:16	0.727:0.227:0.045	0.727:0.273	9.9933(3)
55:25:20	0.647:0.291:0.059	0.647:0.353	9.9461(6)
46:30:24	0.561:0.366:0.073	0.561:0.439	9.8804(8)
37:35:28	0.468:0.443:0.089	0.468:0.532	9.796(3)
28:40:32	0.368:0.526:0.105	0.368:0.632	9.9292(9)
19:45:36	0.260:0.616:0.123	0.260:0.740	9.7170(6)*
1:0:0	1:0:0	1:0	10.116

\*: para una estructura cúbica tipo C en equilibrio con  $\text{MnTiO}_3$  e  $\text{In}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ .

**Tabla 5. Mezclas de inicio y parámetros de celda unitaria para cúbica tipo C en el sistema  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  a 1200 °C en aire.  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = \text{A:1:1}$  (en relación molar).**

Mezcla de inicio $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3$ (en relación molar)	$\text{In}_2\text{O}_3\text{:MnTiO}_3\text{:Mn}_3\text{O}_4$ (en relación molar)	$\text{In}_2\text{O}_3\text{:}[2/3\text{MnTiO}_3+$ $1/3\text{Mn}_3\text{O}_4]$ (en relación molar)	a (Å)
8:1:1	0.857:0.107:0.036	0.857:0.143	10.0427(5)
70:15:15	0.777:0.167:0.056	0.777:0.222	10.0002(4)
6:2:2	0.692:0.231:0.077	0.692:0.308	9.9499(5)
2:1:1	0.600:0.300:0.100	0.600:0.400	9.8928(8)
3:2:2	0.529:0.353:0.118	0.529:0.471	9.8460(6)
4:3:3	0.500:0.375:0.125	0.500:0.500	9.8003(6)
1:1:1	0.429:0.429:0.143	0.429:0.571	9.7868(4)
30:35:35	0.391:0.457:0.152	0.391:0.609	9.7561(4)
2:4:4	0.273:0.546:0.132	0.273:0.727	9.7194(4)*
2:9:9	0.143:0.643:0.214	0.143:0.857	9.7011(7)*
1:0:0	1:0:0	1:0	10.116

\*: para una estructura cúbica tipo C en equilibrio con  $\text{MnTiO}_3$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .



**Tabla 6. Mezclas de inicio y parámetros de celda unitaria para cúbica tipo C en el sistema  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  a 1200 °C en aire.  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = \text{A:4:5}$  (en relación molar).**

Mezcla de inicio $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3$ (en relación molar)	$\text{In}_2\text{O}_3\text{:MnTiO}_3\text{:Mn}_3\text{O}_4$ (en relación molar)	$\text{In}_2\text{O}_3\text{:}[2/3\text{MnTiO}_3 + 1/3\text{Mn}_3\text{O}_4]$ (en relación molar)	a (Å)
36:4:5	.857:0.095:0.048	0.857:0.143	10.0373(2)
18.75:4:5	0.778:0.148:0.074	0.777:0.223	9.9912(3)
11:4:5	0.647:0.235:0.118	0.647:0.353	9.9105(6)
7:4:5	0.538:0.308:0.154	0.538:0.462	9.8451(6)
7:8:10	0.368:0.421:0.211	0.368:0.632	9.7478(4)
1:4:5	0.143:0.571:0.286	0.143:0.857	9.7041(7)*
1:0:0	1:0:0	1:0	10.116

\*: para una fase con estructura cúbica tipo C en equilibrio con  $\text{MnTiO}_3$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

**Tabla 7. Mezclas de inicio y parámetros de celda unitaria para cúbica tipo C en el sistema  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  a 1200 °C en aire.  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = \text{A:4:7}$  (en relación molar).**

Mezcla de inicio $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3$ (en relación molar)	$\text{In}_2\text{O}_3\text{:MnTiO}_3\text{:Mn}_3\text{O}_4$ (en relación molar)	$\text{In}_2\text{O}_3\text{:}[6/11\text{MnTiO}_3 + 5/11\text{Mn}_3\text{O}_4]$ (en relación molar)	a (Å)
81:7:12	0.866:0.073:0.061	0.866:0.134	10.0343(3)
70:11:19	0.779:0.121:0.101	0.779:0.221	9.9971(3)
600:145:255	0.639:0.168:0.140	0.693:0.307	9.9650(4)
9:4:7	0.551:0.245:0.204	0.551:0.449	9.8911(9)
17:12:21	0.436:0.308:0.256	0.436:0.564	9.8232(6)
11:16:28	0.273:0.397:0.331	0.273:0.729	9.7390(4)*
1:0:0	1:0:0	1:0	10.116

\*: para una fase con estructura cúbica tipo C en equilibrio con  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

**Tabla 8. Mezclas de inicio, fases obtenidas y parámetros de celda unitaria para cúbica tipo C en el sistema  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  a 1200 °C en aire.  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = \text{A:1:3}$  (en relación molar).**

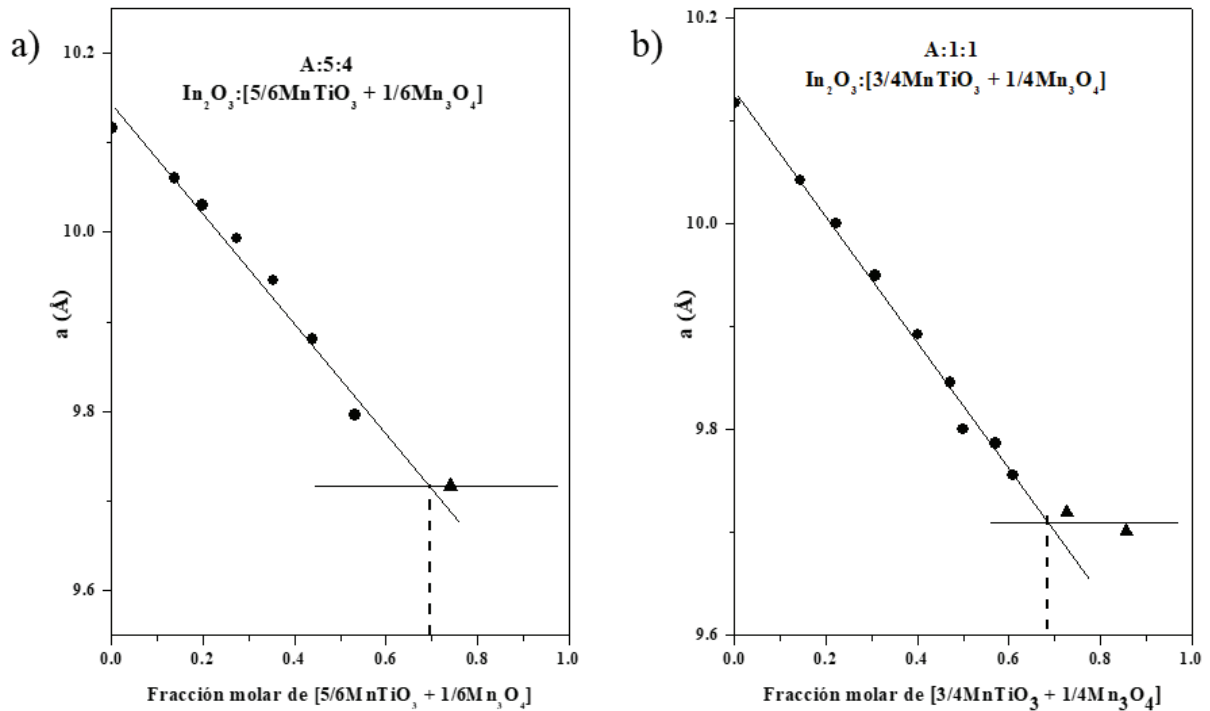
Mezcla de inicio $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3$ (en relación molar)	$\text{In}_2\text{O}_3\text{:MnTiO}_3\text{:Mn}_3\text{O}_4$ (en relación molar)	$\text{In}_2\text{O}_3\text{:}[3/8\text{MnTiO}_3 + 5/8\text{Mn}_3\text{O}_4]$ (en relación molar)	a (Å)
16:1:3	0.857:0.054:0.089	0.857:0.143	10.0475(2)
28:3:9	0.778:0.083:0.139	0.778:0.222	10.0294(3)
6:1:3	0.692:0.115:0.192	0.692:0.308	9.9908(4)
8:3:9	0.500:0.188:0.313	0.500:0.500	9.9660(4)*

\*: para una fase con estructura cúbica tipo C en equilibrio con  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

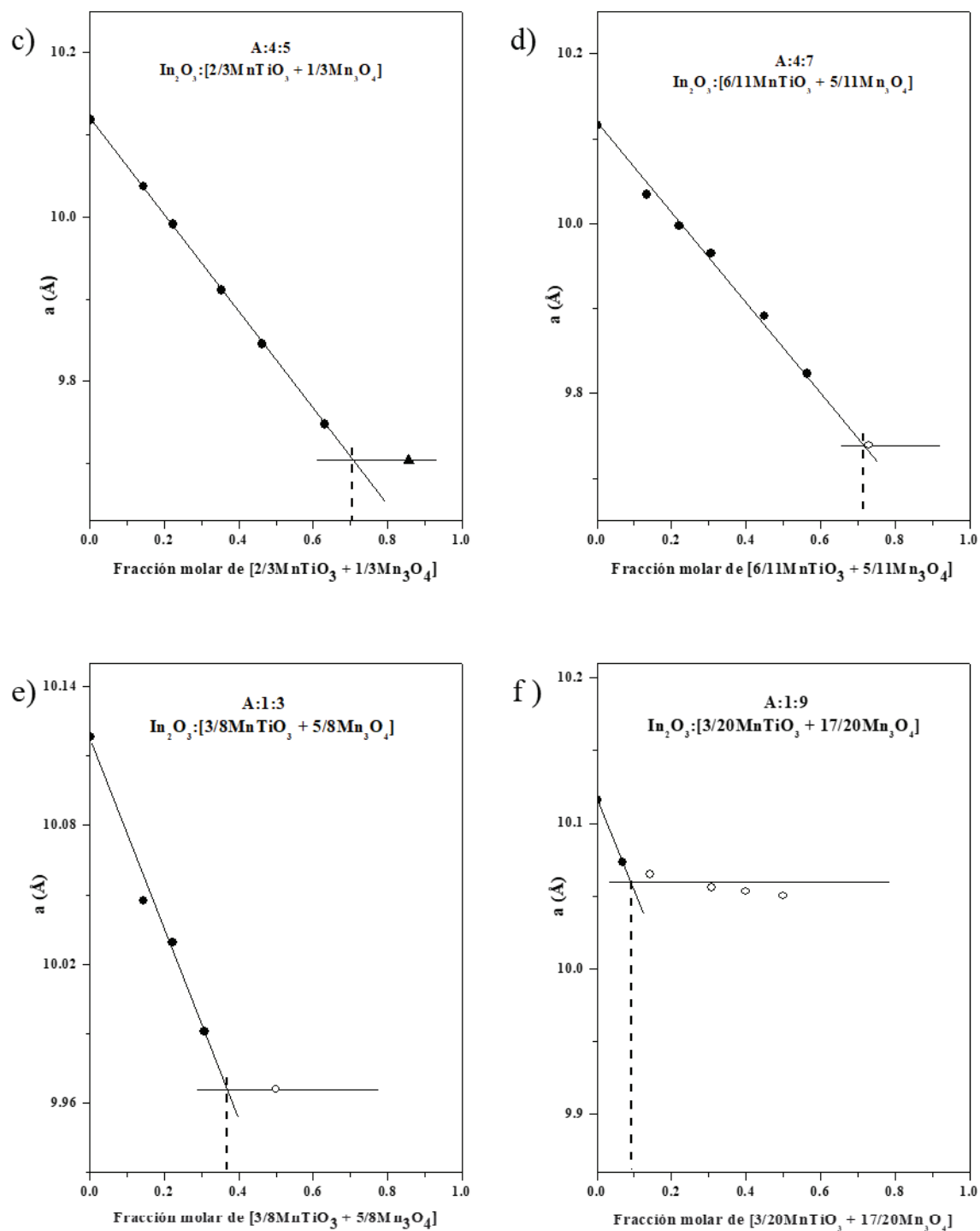
**Tabla 9. Mezclas de inicio, fases obtenidas y parámetros de celda unitaria para cúbica tipo C en el sistema  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  a 1200 °C en aire.  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = \text{A:1:9}$  (en relación molar).**

Mezcla de inicio $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3$ (en relación molar)	$\text{In}_2\text{O}_3\text{:MnTiO}_3\text{:Mn}_3\text{O}_4$ (en relación molar)	$\text{In}_2\text{O}_3\text{:}[3/20\text{MnTiO}_3 + 17/20\text{Mn}_3\text{O}_4]$ (en relación molar)	a (Å)
90:1:9	0.931:0.010:0.059	0.931:0.069	10.0730(3)
40:1:9	0.857:0.021:0.121	0.857:0.143	10.0648(4)*
15:1:9	0.692:0.231:0.077	0.692:0.308	10.0557(4)*
10:1:9	0.600:0.030:0.340	0.600:0.400	10.0531(4)*
20:3:29	0.500:0.075:0.425	0.500:0.500	10.0502(3)*
1:0:0	1:0:0	1:0	10.116

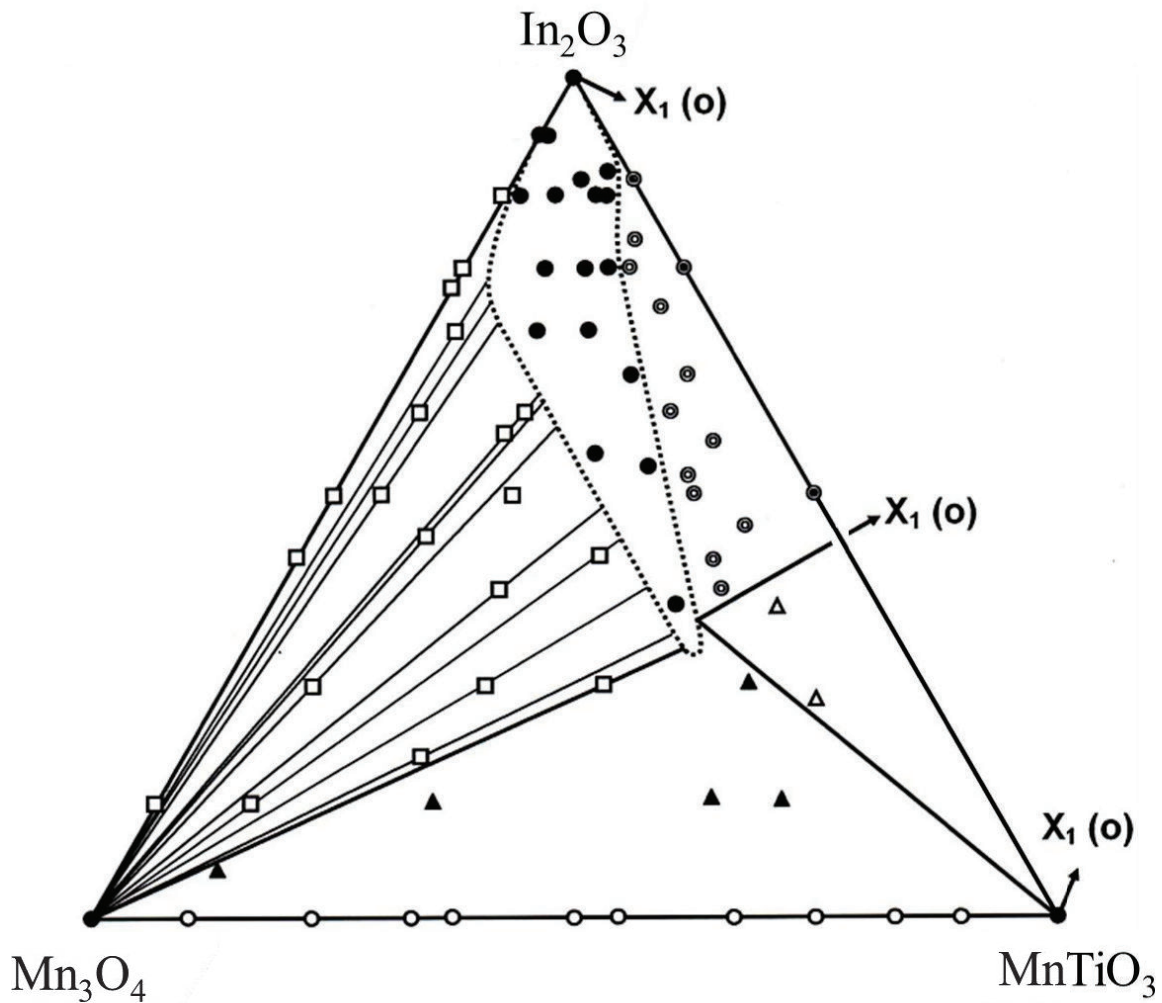
\*: para una estructura cúbica tipo C en equilibrio con  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .



**Figura 14.** Relaciones entre la constante de celda cúbica tipo C y la composición química para las mezclas  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 =$  a) A:5:4 y b) A:1:1 (en relación molar). ●: una fase existe, y ▲: tres fases coexisten.



**Figura 15.** Relaciones entre la constante de celda cúbica tipo C y la composición química para las mezclas  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{c}$ ) A:4:5, d) A:4:7, e) A:1:3 y f) A:1:9 (en relación molar). ●: una fase existe, ○: dos fases coexisten, y ▲: tres fases coexisten.



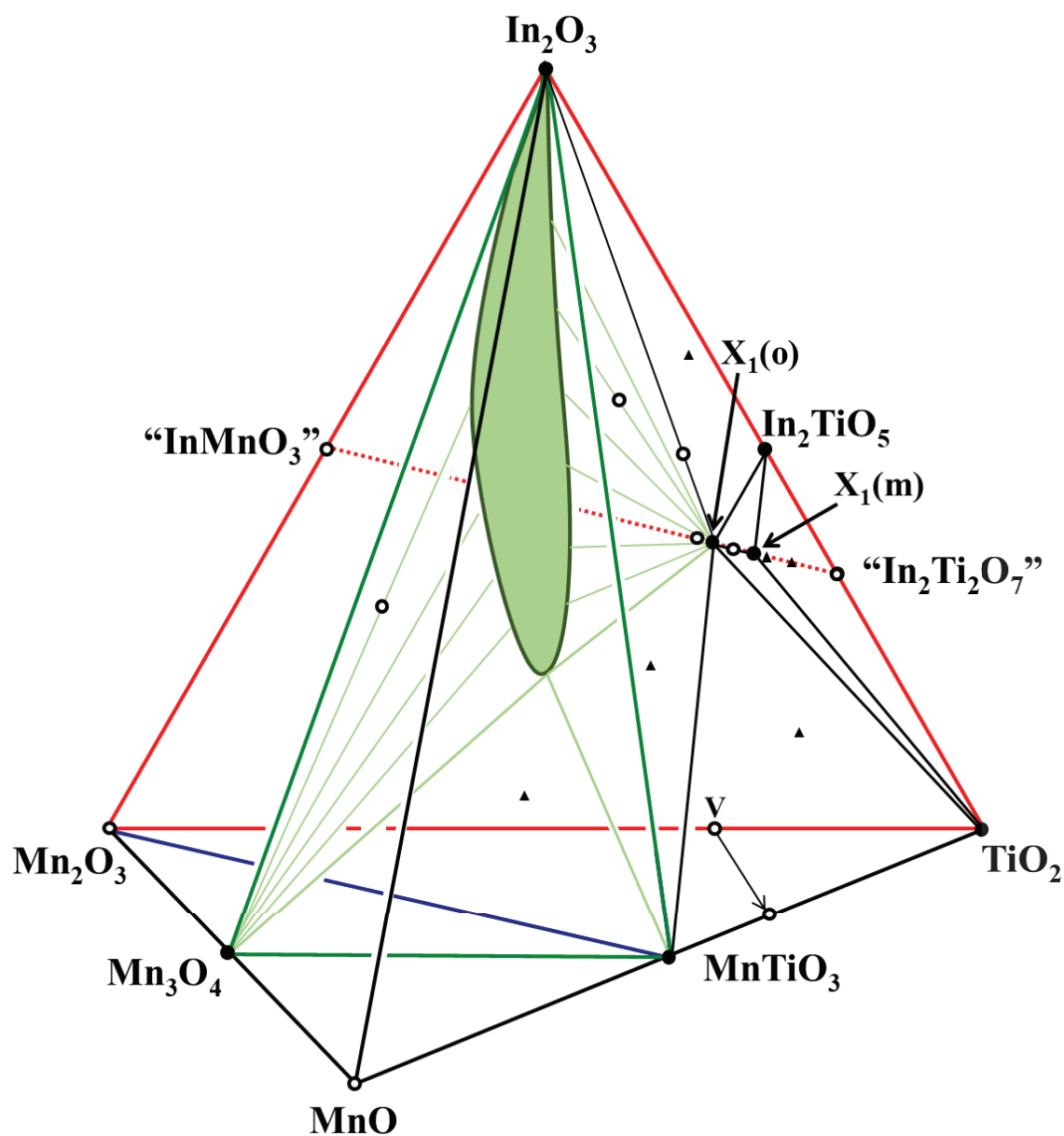
**Figura 16.** Sistema ternario  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{MnTiO}_3$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  en aire. ●: Estructura cúbica tipo C, □: Tipo C +  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . ▲: Tipo C +  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  +  $\text{MnTiO}_3$ , △: Tipo C +  $\text{MnTiO}_3$  + Unison  $X_1$  ortorrómbico, ⊙: Tipo C + Unison  $X_1$  ortorrómbico, ⊖:  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  +  $\text{MnTiO}_3$ . La línea punteada indica el área de estabilidad de la solución sólida cúbica tipo C.

### *Descripción del Sistema Cuaternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$*

Dentro de este sistema cuaternario (Figura 17) existen cinco subáreas donde coexisten tres fases: en la primera coexisten  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnTiO}_3$  y solución sólida tipo C; en la segunda se tiene solución sólida tipo C,  $\text{MnTiO}_3$  e  $\text{In}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ; mientras que en la tercera, coexisten  $\text{MnTiO}_3$ ,  $\text{In}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$  y  $\text{TiO}_2$ ; en la cuarta subárea están presentes las fases  $\text{In}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{In}_2\text{TiO}_5$ ; y en la quinta subárea coexisten  $\text{In}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ,  $\text{In}_2\text{TiO}_5$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Asimismo, se presentan seis subáreas donde coexisten dos fases: en una primera coexisten  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y solución sólida tipo C; en la segunda, coexisten solución sólida tipo C e  $\text{In}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ; mientras que en una tercera subárea contiene  $\text{In}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; una cuarta presenta las fases  $\text{In}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$  y  $\text{MnTiO}_3$ ; en la quinta subárea contiene  $\text{In}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$  y  $\text{TiO}_2$ ; finalmente, en la sexta subárea coexisten  $\text{In}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$  e  $\text{In}_2\text{TiO}_5$ .

El área en la cual se tiene la nueva fase con estructura cúbica tipo C se localiza dentro del sistema ternario  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-MnTiO}_3\text{-Mn}_3\text{O}_4$ , cabe destacar que esta nueva fase presenta diversos estados de oxidación:  $\text{In(III)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Mn(III)}$  y  $\text{Ti(IV)}$ .



**Figura 17.** Sistema cuaternario  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  en aire. Las fases entre comillas son inestables a la temperatura designada. ●: una fase existe, ○: dos fases coexisten, ▲: Tres fases coexisten. La superficie color verde representa el área de la solución sólida cúbica tipo C. La línea roja punteada es el sistema binario “ $\text{InMnO}_5$ ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” donde  $\text{In}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$  tanto ortorrómbico como monoclinico son estables. Para la mezcla correspondiente al punto V ( $\text{TiO}_2\text{:Mn}_2\text{O}_3 = 3\text{:}1$ ).

## Conclusiones

Se establecieron las relaciones de fases en el sistema cuaternario  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  en aire mediante el método de enfriamiento rápido, análisis gravimétrico y difracción de rayos X de polvos.

En el sistema ternario  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  se obtuvieron 2 fases:  $\text{In}(\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  con estructura cristalina ortorrómbica, isoestructural a  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ortorrómbico (grupo espacial  $\text{Cmcm}$ , No. 63,  $z = 4$ ) y otra fase de fórmula  $\text{In}(\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_{3.375}$  monoclinico, isoestructural a  $\text{In}(\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_{3.375}$  monoclinico (grupo espacial  $\text{C2/m}$ , No. 12,  $z = 2$ ) a lo largo de la línea del sistema binario “ $\text{InMnO}_3$ ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”, en las proximidades de “ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”.  $\text{In}(\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ortorrómbico es estable a composiciones ricas en “ $\text{InMnO}_3$ ”, mientras que  $\text{In}(\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_{3.375}$  monoclinico lo es en composiciones ricas en “ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”. De acuerdo con el análisis gravimétrico, el estado de oxidación del manganeso es de  $\text{Mn(III)}$ .

En el sistema cuaternario  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  se obtuvo una nueva fase. Aunque en el presente nosotros no conocemos en detalle su estructura cristalina, nosotros podemos concluir que: a) esta nueva fase tiene una estructura cúbica tipo C, b) que de acuerdo al análisis gravimétrico, sus cationes constituyentes poseen los siguientes estados de oxidación:  $\text{In(III)}$ ,  $\text{Mn(III)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  y  $\text{Ti(IV)}$ , con la consideración razonable de que los iones  $\text{In}$  y  $\text{Ti}$  no experimentan cambios en su estado de oxidación a la temperatura empleada en este trabajo; y c) esta nueva fase presenta una gran área de solución sólida dentro del sistema ternario  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-MnTiO}_3\text{-Mn}_3\text{O}_4$ . Dicha área se localiza en la parte rica en  $\text{In}_2\text{O}_3$  de dicho sistema.

## Perspectivas y Recomendaciones

Realizar estudios a diferentes temperaturas, para determinar que las fases presentes tienen transformación de fase con la temperatura.

Efectuar estudios con XPS para corroborar el estado de oxidación de los cationes constituyentes de este sistema.

Obtener monocristal para realizar análisis de difracción de rayos X de monocristal, para determinar la estructura cristalina de esta nueva fase cúbica tipo C.

Llevar a cabo estudios de las propiedades físicas de esta nueva fase obtenida en el presente trabajo.



## Bibliografía

- [1] Y. Ogo, H. Yanagi, T. Kamiya, K. Nomura, M. Hirano y H. Hosono, «Epitaxial Film Growth, Optical, Electrical, and Magnetic Properties of Layered Oxide  $\text{In}_3\text{FeTi}_2\text{O}_{10}$ ,» *J of Applied Phy*, nº 101, p. 103714, 2007.
- [2] Yuichi Michiue, Francisco Brown, Noboru Kimizuka, Mitsuko Onoda, Masaki Nakamura, Mamoru Watanabe, Masahiro Orita, and Hiromichi Ohta, «Crystal Structure of  $\text{InTi}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3.375}$  and Phase Relations in the Pseudobinary System  $\text{InFeO}_3\text{-In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  at 1300 °C,» *Chemical Mater.*, vol. 12, p. 2244, 2000.
- [3] Giaquinta, D. & Hans-Coonrad zur Loye, « $\text{InMnO}_3$ : A New Transition Metal Oxide with an Unusual  $\text{ABO}_3$  Structure,» *American Chemical Society*, nº 114, pp. 10952-10953, 1992.
- [4] L. H. Brixner, «Preparation and Properties of the  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Type Rare Earth Titanates,» *Inorganic Chemistry*, pp. 1065-1067, 1964.
- [5] F. Brown, Estudio de la Química de los Cristales en los Sistemas  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-A}_2\text{O}_3$  e  $\text{In}_2\text{O}_3\text{TiO}_2\text{-BO}$  Sinterizados a Elevadas Temperaturas en Aire (A: Al, Cr, Fe o Ga; B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn), Hermosillo, Sonora: Univerisdad de Sonora, 2002.
- [6] Khattak y Wang, «Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths,» *K. A. Gsschneider Jr. y L. Eyring (Editores) Noth-Halland Publishing Co.*, p. 525, 1979.
- [7] Michiue, Y., Brown, F., Kimizuka, N., Watanabe, M., Orita, M., & Ohta, H., «Orthorhombic  $\text{InFe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_{3.33}$ ,» *Acta Crystallographic*, vol. C55, p. 1755, 1999.
- [8] N. Kimizuka. Y. Mohri. y F. Brown, «Orthorhombic  $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$  ( $0.50 \leq x \leq 0.69$ ) and Monoclinic  $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$  ( $0.73 \leq x \leq 0.75$ ) in the System  $\text{InFeO}_3\text{-In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  at 1300° C in Air: II. Synthesis and Crystal Structures,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 157, nº 1, pp. 13-22, 2001.
- [9] R. Shannon, «Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides,» *Acta Crystallographica Section A*, vol. volume 32, nº number 5, p. 751–767, 1976. doi:10.1107/S0567739476001551.

- [10] C. X. Q. Huaqiang, L. Tu y Z. & M. Z. Qiming, «Oxides,» *Applications Physics*, vol. IV, n° 83, pp. 261-263, 2003.
- [11] E. Red, «Óxido de titanio IV,» MediaWiki, 22 Abril 2018. [En línea]. Disponible en: [http://www.ecured.cu/Óxido\\_de\\_titanio\\_IV](http://www.ecured.cu/Óxido_de_titanio_IV). [Último acceso: Mayo 2019].
- [12] Greedan, J. E., Bieringer, M., Britten, J. F., Giaquinta, D. M., & Zur Loye, H. C., «Synthesis, Crystal Structure, and Unusual Magnetic Properties of  $\text{InMnO}_3$ ,» *Journal of Solid State Chemistry*, n° 116, pp. 118-130, 1995.
- [13] Sénégas, J., Manaud, J. P., & Galy, J., Sur un Nouveau Type d'Oxydes Doubles  $\text{M}^{IV}\text{In}_2\text{O}_5$  (M=Ti, V): Etude Cristalochimique, *Acta Crystallogr. Sect. B* 31, 1614, 1975.
- [14] R. S. Roth, «Pyrochlore-Type Compounds Containing Double Oxides of Trivalent and Tetravalent Ions,» *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 56, n° 1, pp. 17-25, 1956.
- [15] G. Aminoff, «XXVIII. Über die Kristallstruktur von Hausmannit,» *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 1, n° 64, pp. 475-490, 1926.
- [16] S. Ardizzone, C.L. Bianchi, D. Tirelli, «Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects,» 1998, p. 305.
- [17] R. Wang, C.-X. Yang, Y.-G. Shi, Y.-Z. Sun, G.-B. Li, T.-N. Jin, G.-W. Qin y F.-H. y L. J.-H. Liao, «Phase Relationship, Structure and Cationic Distribution of Oxides in the  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  System Synthesized at  $1200^\circ\text{C}$ ,» *Acta Phys.-Chim. Sin*, vol. 28, n° 5, pp. 1021-1029 doi: 10.3866/PKU.WHXB201202271, 2012.
- [18] E. Aukrust y A. Muan, «Phase Relations in the System Cobalt Oxide-Manganese Oxide in Air,» *Journal of the American Ceramic Society*, n° 10, pp. 511. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1963.tb13790x>, 1963.
- [19] McMurdie, H. F., Sullivan, B. M., & Mauer, F. A., «High-Temperature X-Ray Study of the System  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,» *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. Volumen 45, pp. 35-41, 1950.
- [20] R. S. Roth, «Classification of Perovskite and Other  $\text{ABO}_3$ -Type Compounds,» *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 58, n° 2, pp. 75-88, 1957.

- [21] P. V. (. Editor), «PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, SpringerMaterials (online database), Springer, Heidelberg (ed.) SpringerMaterials. MnTiO<sub>3</sub> (TiMnO<sub>3</sub>) Crystal Structure,» Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, 2016. [En línea]. Disponible en: [https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_1101862](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1101862). [Último acceso: 04 03 2020].
- [22] Mohanty, U., Kaushik, S. D., Bhatt, H., Deo, M. N., & Naik, I., «Neutron Diffraction and Magnetic Behavior of Ilmenite MnTiO<sub>3</sub>,» *AIP Conference Proceedings*, vol. 2115, n° 030514, pp. 1-4 <https://doi.org/10.1063/1.5113353>, 2019.
- [23] Maurya, R. K., Sharma, P., Patel, A., & Bindu, R., «Direct evidence of the existence of Mn<sup>3+</sup> ions in MnTiO<sub>3</sub>,» *A Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics*, vol. 119, n° 37001, pp. 6 <https://doi.org/10.1209/0295-5075/119/37001>, 2017.
- [24] Zhou, G., Chen, D., & Xu, G., «Synthesis and characterization of ilmenite-type CoTiO<sub>3</sub>,» *Acta Chim. Sinica*, n° 20, pp. 1920-1971, 2005.
- [25] Enhessari, M., Parviz, A., Karamali, E., & Ozaee, K., «Synthesis, characterisation and optical properties of MnTiO<sub>3</sub> nanopowders,» *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 3, n° 7, pp. 327-335, <https://doi.org/10.1080/17458080.2010.529173>, 2012.
- [26] Koop-Santa, C., Sanchez-Martinez, A., López-Mena, E. R., Ponce-Ruiz, J. L., Orozco-Guareño, E., & Ceballos-Sanchez, O., «Physicochemical properties of MnTiO<sub>3</sub> powders obtained by molten salt method,» *Ceramics International*, 2021.
- [27] H. Okamoto, «In-O (indium-Oxygen),» *J. Phys Equil and Diff.*, vol. 28, pp. 591-592 DOI: 10.1007/s11669-007-9191-x, 2007.
- [28] Kang, Y. B., & Lee, H. G., «Experimental study of phase equilibria in the MnO-"TiO<sub>2</sub>"-"Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" system,» *ISIJ Internacional*, vol. 45, n° 11, pp. 1543-1551, 2005.
- [29] J. Murray y H. Wriedt, «The O-Ti (Oxygen-Titanium) System,» *JEP*, n° 8, pp. 148-165 <https://doi.org/10.1007/BF02873201>, 1987.
- [30] H. Okamoto, «O-Ti (Oxygen-Titanium),» *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, n° 32, pp. 473-474 <https://doi.org/10.1007/s11669-011-9935-5>, 2011.
- [31] W. C. Huan y A. Muan., «Studies in the system Mn-O: The Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO equilibria.,» *Am. J. Sci.*, vol. 1, n° 258, pp. 66-78, 1960.

- [32] L. B.V., «Tabla Periódica- Elementos,» Lenntech, 2019. [En línea]. Disponible en: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/>. [Último acceso: 27 Agosto 2019].
- [35] L. Gang, Y. Xiaoxia, C. Zhigang, W. Xuewen, Q. Gao y C. Hui-Ming, «TiO<sub>2</sub>,» *Mater. Chem.*, nº 19, pp. 6590-6596, 2009.
- [36] C. Ye, S. Pan y X. & L. G. Teng, «óxidos,» *Appl. Phys.*, nº 102, p. 13520, 2007.
- [37] Rao, C. y Gopalakrishnan, J., «New directions in solid state chemistry,» Reino Unido, Cambridge university Press, 1997, pp. 157-163.
- [38] A. West, «Basic Solid State chemistry,» Inglaterra, John Wiley & Sons, 1999, pp. 60-63.
- [39] A. R. West, «Crystals, defects, Non-Steqiometry and Solid Solutions,» de *Solid State Chemistry ans its Application*, Reino Unido, John Wiley & Sons, 2014, pp. 83-84, 96-98.
- [40] J. Aguilar, «Estructuras Cristalinas,» Universidad Rafael Landívar, 2013. [En línea]. Disponible en: [http://recursosbiblio.url.edu.gt/Libros/2013/cml/3-Estructuras\\_Cristalinas.pdf](http://recursosbiblio.url.edu.gt/Libros/2013/cml/3-Estructuras_Cristalinas.pdf). [Último acceso: 26 Agosto 2019].
- [41] A. R. West, «The seven crystal systems,» de *Solid Stated chemistry and its applications*, Reino Unido, Wiley, 2014, p. 3.
- [42] Kimizuka, N. & Mohri, T., «Spinel, YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, y Yb<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Types Strcutures for Compounds in the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - BO Systems: [A: Fe, Ga or Al; B: Mg, MnFe, Ni, Cu or Zn] at Temperatures over 1000°C,» *Journal of Solid State Chemistry*, nº 60, pp. 382-384, 1985.
- [43] H. Kasper, «Neuartige Phasen mit Wurtzitähnlichen Strukturen in System ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,» *Anorg. Allg. Chem.*, nº 349, p. 113, 1967.
- [44] Mohri T. y Kimizuka N., «Structural Classification of RAO<sub>3</sub>(MO)<sub>m</sub> compounds (R=Sc, In, Y, or Lanthanides; A=Fe(II), Ga, Cr or Al; M: divalent Cation; n = 1-11),» *Journal Solid Stated Chemistry*, nº 78, p. 98, 1989.
- [45] N. Kimizuka y E. & S. K. Takayama-Muromachi, «The system R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-M'O,» de *The handbook on the Physics and Chemistry or Rare-Earths*, Ámsterdam, Elsevier, 1990, p. 283.
- [46] K. Kato, I. Kawada y N. & K. T. Kimizuka, «Die Kristallstruktur von YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,» *Z. Kristallogr*, nº 141, p. 314, 1975.

- [47] N. Kimizuka, K. Kato, I. shindo y I. & K. T. Kawada, «New Compounds of  $\text{Yb}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$  and  $\text{Yb}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}$ ,» *Acta Crystallographic Sect.*, n° B32, p. 1620, 1976.
- [48] Kimizuka, N., & Takayama, E., «The Phsae Relations in the  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O}_3\text{-BO}$  Systems at Elevated Temperatures [A: Fe or Ga, B: Cu or Co],» *Jounal SolidState Chemistry*, n° 53, p. 217, 1984.
- [49] Nakamura, M., & Kimizuka, N., « $\text{In}(\text{Ti}_{1/2}\text{M}_{1/2})\text{O}_3(\text{MO})_m$  Compounds (M= Zn or Mg, m: Natural Number): Synthesis and Crystal Structures,» *Journal Applycations Physics*, n° 32, p. 184, 1993.
- [50] Brown, F., Flores, M., Kimizuka, N., Michiue, Y., Onoda, M., Mohri, T., Ishizawa, N. & Nakamura, M., «Phsae Relations in the System  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  at  $1100^\circ\text{C}$  in Air,» *Journal of solid State Chemistry*, n° 144, pp. 91-99, 1999.
- [51] F. Brown, N. Kimizuka, Y. Michiue, T. Mohri, M. Nakamura, M. Orita y K. Morita, «New Compounds in  $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AO}_{10}$ ,  $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$ , and Their Solid Solitions (A: Al, Cr, Mn, Fe, or Ga; B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn): Synthesis and Crystal Structures,» *Journal of Solid State Chemistry*, n° 147, pp. 438-449, 1999.
- [52] Grajczyk, R., & Subramanian, M. A., «Structure-property relationships pf  $\text{Ybfe}_2\text{O}_4\text{-}$  and  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7\text{-}$  type layered oxides: Abird's eye view,» *Elsevier*, n° 43, pp. 37-46, 2015.
- [54] Wang, D., Xu, H., Ma, J., Lu, X., Qi, J., & Song, S., «Marophology Control Studies of  $\text{MnTiO}_3$  Nanostructures with Exposed {0001 Facets as a High-Performance Catalyst for Water Purification,» *American Chemical Society*, vol. 10, n° 37, pp. 31631-31640, 2018.
- [55] A. Muan. y. S. Somiya, «The system iron oxide-manganese oxide in air,» *American Journal of Science*, vol. 260, n° 1, pp. 230-240, 1962.
- [56] McMurdie, H. F., Sullivan, B. M., & Mauer, F. A., «High-Temperature X-Ray Study of the System  $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ ,» *Journal of REsearch of the National Bureau of Standars*, vol. 45, n° RP2111, pp. 35-41, 1950.
- [57] A. Muan. y. S. Somiya, «The systme iron oxide-manganese oxide in air,» *American Journal of Science*, vol. 260, pp. 230-240, 1962.

- [58] O. O. Prieto y Mahaney, «Estudio sobre las dependencias intrínsecas de las actividades fotocatalíticas sobre las propiedades estructurales y físicas de fotocatalizadores de óxido de titanio (IV),» *Embajada del Japón en Bolivia*, 2009.
- [59] Matsuo, T., Mori, S., Ban, A., & Imaya, A., «Advantages of IGZO Oxide Semiconducto,» *SID Symposium digest of Technical Papers*, vol. 45, n° 1, pp. 83-86, 2014.
- [60] F. Cubillas, «Síntesis y Caracterización Cristalográfica de Nuevos Compuestos  $\text{In}(\text{A}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  (A: Fe, Al, Cr, Ga o V),» Universidad de Sonora, Hermosillo, 2015.
- [61] R. Classen y L. Grifalco, «Materials of Energy Utilization,» *Scientific American*, 1986.
- [62] Wells, «Structural Inorganic Chemistry,» *Clarendon Press*, vol. 5 Ed., n° 63-66, 1978.
- [63] N. B. S. (US), «Monogr.,» vol. 10, n° 38, p. 25, 1972.
- [64] Swanson, *Nat. Bur. Stand. (US)*, vol. 5, n° 26, p. 539, 1955.
- [65] J. E. Colman Lerner, Contaminación ambiental análisis y mitigación/remoción de material particulado (MP) y compuestos orgánicos volátiles (COVs) y semivolátiles (COSVs), La Plata: Universidad Nacional de La Plata, 2013.
- [66] Panda, S. K., Hudon, P., & Jung, I. H., «Coupled experimental study and thermodynamic modeling of the  $\text{MnO-Mn}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  system,» *Calphad*, vol. 66, n° 101639, pp. 1-16, 2019.
- [67] Brown, F., Kimizuka, N., Michiue, Y., Mohri, T., Nakamura, M., Orita, M., & Morita, K., «New Compounds  $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AO}_{10}$ ,  $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$ , and Their Solid Solutions (A: Al, Cr, Mn, Fe, or Ga; B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn): Synthesis and Crystal Structures,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 147, n° 2, pp. 438-449, 1999.
- [68] K. T. Jacob, A. Kumar, G. Rajitha y Y. Wased, «Thermodynamic Data for  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnO}_2$ ,» *High Temp. Mater. Proc*, vol. 30, p. 459-472 DOI 10.1515/HTMP.2011.069, 2011.
- [69] Angela Möllera, Peer Schmidtb y Oliver Fastje, «Redox-Reaktion und Gasphasenabscheidung im System In/Mn/O,» *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 633, p. 16541658, 2007.

[70] Meyer, R. J., & Rötgers, K., «(1908). Die Dissoziationstemperaturen der Manganoxyde  $MnO_2$  und  $Mn_2O_3$  in Luft und Sauerstoff. Zeitschrift Für Anorganische Chemie, 57(1), 104–112. doi:10.1002/zaac.19080570105 ».