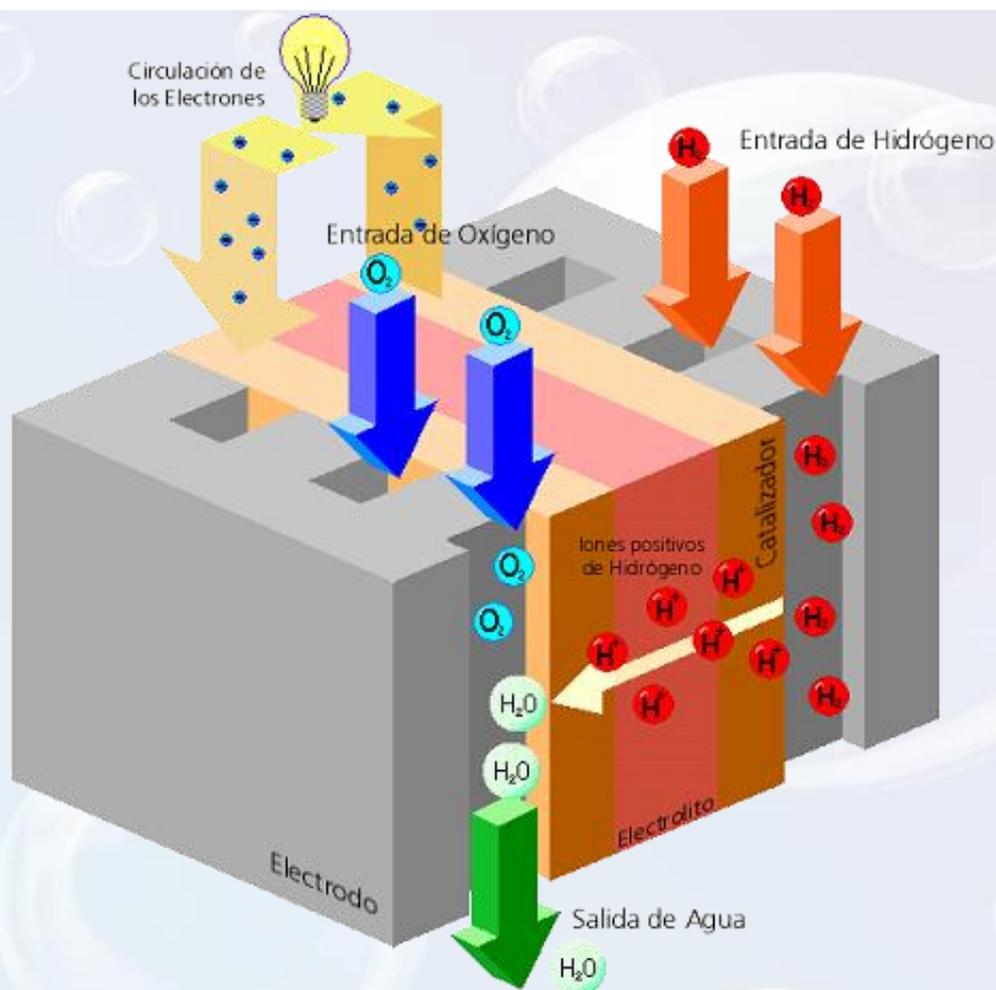


# Materiales conductores protónicos derivados de $\text{La}_3\text{NbO}_7$ para ITSOFC

*Síntesis, determinación estructural y caracterización eléctrica mediante  
espectroscopía de impedancia compleja.*



**Modesto González Rodríguez**

Curso 2019/2020

**Directores:**

Pedro Felipe Núñez Coello  
Vicente Daniel Rodríguez Armas



Dr. D. Pedro Felipe Núñez Coello, Catedrático de Universidad adscrito al Departamento de Química de la Universidad de La Laguna

y,

Dr. D. Vicente Daniel Rodríguez Armas, Catedrático de Universidad adscrito al Departamento de Física Aplicada de la Universidad de La Laguna

CERTIFICAN: Que la presente Memoria Experimental titulada **“Conductores protónicos derivados de  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  para ITSOFC”**, elaborada por el graduado D. Modesto González Rodríguez, ha sido realizada bajo su dirección en el Departamento de Química (U.D de Química Inorgánica) y autorizan su presentación y defensa pública.

Para que conste y surta los efectos oportunos, firman el presente certificado en La Laguna a siete de septiembre de dos mil veinte.



## AGRADECIMIENTOS

*Me gustaría agradecer profundamente a **Pedro F. Núñez Coello** y a **Vicente D. Rodríguez Armas** la oportunidad que se me ha dado para realizar este trabajo bajo su dirección. La orientación ofrecida y explicaciones continuas me han servido para aprender nuevos conceptos y mejorar los adquiridos durante el pasado, no solo en el ámbito académico, también en lo personal. Agradezco la paciencia y el tiempo dedicado para continuar con mi formación como investigador.*

*Gracias al profesor **Javier González Platas** por tu total disposición y por el apoyo dado durante todo el curso. Agradezco la formación y el trato que he recibido por tu parte, así como la dedicación incondicional a la ciencia y el entusiasmo a la hora de impartir docencia. También agradecer la lucha ejercida en el terrible mundo de la burocracia que envuelve este máster.*

*Quiero dar las gracias a **Stanislav Savvin** investigador responsable del equipo D2B en el Institut Laue-Langevin (ILL) en Grenoble, Francia. Gracias por haber realizado las medidas de difracción de neutrones y ayudado en la determinación estructural de los materiales objeto de este trabajo. También es de agradecer la ayuda a la hora de interpretar las medidas de impedancia.*

*Agradecer al resto de compañeros, en especial a **Luis Hernández González**, por su apoyo y predisposición a la hora de resolver los inconvenientes que surgen a diario. También a agradecer a **Laura Díaz**, las aclaraciones realizadas sobre trabajos previos.*

*Agradecer la financiación económica del proyecto MAT2016-80933 otorgado por MINECO. También agradecer los servicios y trato personal recibido por parte del Servicio de Difracción de Rayos x y del Servicio de Microscopía Electrónica pertenecientes al Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de La Laguna.*

*Gracias en general a toda mi familia, en especial a mis primos “los contrincarios” que me han servido de apoyo y distracción en los momentos difíciles.*

*Gracias también a quien me ayudó a comenzar esta aventura y adentrarme en el mundo de la Química.*

*Domingo 6 de Septiembre de 2020*



# Actitud.

“... es la disposición mental y neurológica, que ejerce una influencia directriz o dinámica sobre las reacciones del individuo respecto de todos los objetos y a todas las situaciones que les corresponden...”.

*Floyd Henry Allport*



## Lista de abreviaturas

WEMO:	World Energy Markets Observatory
GEI:	Gases de efecto invernadero
SOFC:	Pilas de combustible de óxidos sólidos
AFC:	Pilas de combustible alcalinas
PAFC:	Pilas de combustible de ácido fosfórico
MCFC:	Pilas de combustible de carbonatos fundidos
PEMFC:	Pilas de combustible de membrana polimérica
IT-SOFC:	Pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia
$V_{\dot{O}}$ :	Vacantes de oxígeno
$O_{\dot{O}}^x$ :	Oxígeno de la red
$OH_{\dot{O}}$ :	Grupo hidroxilo en el sitio del oxígeno
$e'$ :	Electrón libre
$h'$ :	Hueco electrónico libre
EDTA:	Ácido etilendiamintetracético.
XRD:	Difracción de rayos-X.
ND:	Difracción de neutrones
SEM:	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión.



# ÍNDICE

<b>RESUMEN .....</b>	<b>13</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>15</b>
<i>Pilas de Combustible .....</i>	<i>16</i>
<i>Tipos de pilas de combustible .....</i>	<i>18</i>
Pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC) .....	18
Pilas de combustible de uso directo de metanol (DMFC) .....	18
Pilas de combustible alcalinas (AFC) .....	19
Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) .....	19
Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC) .....	19
Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) .....	19
<i>Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) .....</i>	<i>20</i>
<i>Mecanismos de transporte iónico .....</i>	<i>22</i>
<b>MÉTODOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>25</b>
<i>Síntesis de materiales policristalinos.....</i>	<i>25</i>
Método de liofilización .....	25
Método sol-gel.....	28
Proceso de sinterización .....	29
<i>Caracterización estructural .....</i>	<i>30</i>
Difracción de rayos x (DRX).....	30
Difracción de neutrones (DN) .....	32
Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	33
<i>Caracterización eléctrica.....</i>	<i>35</i>
Conductividad de un material .....	35
Espectroscopía de impedancia compleja.....	35
Ajuste con circuitos equivalentes .....	38
Montaje experimental .....	40
<b>ESTUDIO DE LA SERIE <math>\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{NbO}_{7-6}</math> .....</b>	<b>42</b>
<i>Síntesis .....</i>	<i>42</i>
<i>Tratamiento térmico .....</i>	<i>43</i>
<i>Difracción de rayos x .....</i>	<i>44</i>
<i>Difracción de neutrones (ND).....</i>	<i>46</i>
<i>Propiedades eléctricas .....</i>	<i>47</i>
<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....</i>	<i>50</i>
<b>ESTUDIO DE LA SERIE <math>\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{YNbO}_{7-6}</math> .....</b>	<b>56</b>
<i>Síntesis .....</i>	<i>56</i>
<i>Tratamiento térmico .....</i>	<i>57</i>
<i>Difracción de rayos x .....</i>	<i>58</i>
<i>Caracterización eléctrica.....</i>	<i>62</i>

<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i> .....	64
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>71</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>74</b>
<b>Anexo 1: Química de los defectos y su influencia en la conductividad</b> .....	<b>78</b>
<b>Anexo 2: Refinamiento Rietveld.</b> ....	<b>80</b>
<b>Anexo 3: Condiciones de no equilibrio en espectroscopía de impedancia</b> .....	<b>89</b>
<b>Anexo 4: Espectroscopía de Impedancia: Obtención de resultados a partir de los diagramas de Nyquist</b> .....	<b>91</b>

## RESUMEN

El presente Trabajo de Fin de Máster se centra en el estudio de nuevos materiales cerámicos y su potencial uso como electrolito en celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia. Se han sintetizados diferentes materiales derivados de  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , separados en dos familias:  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{NbO}_{7-d}$  y  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{YNbO}_{7-d}$ , principalmente usando el método de liofilización y el método sol-gel. Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante difracción de rayos x, difracción de neutrones, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de impedancia compleja. Se ha determinado la estructura de los compuestos pertenecientes a la serie  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{NbO}_{7-d}$ , sin embargo, para los compuestos de la serie  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{YNbO}_{7-d}$  no se han conseguido referencias previas de su estructura ni de las propiedades eléctricas. Los materiales obtenidos muestran valores de conductividad iónica prometedores por lo que, la optimización de un método y condiciones de síntesis que den lugar a productos de elevada pureza, la determinación estructural y la caracterización de las propiedades eléctricas abren una nueva línea de investigación.



## INTRODUCCIÓN

La demanda energética mundial ha aumentado considerablemente desde el inicio del nuevo milenio. Desde el año 2010 la tasa de crecimiento de la demanda energética mundial es superior al 1% anual, habiendo superado el 2.35% en el año 2018 [1]. A pesar del gran desarrollo tecnológico actual, la demanda energética es satisfecha en un 75% aproximadamente por combustibles fósiles. Cabe destacar que a pesar de los constantes acuerdos (Protocolo de Kyoto [2] y Acuerdo de París [3]) la emisión de gases de efecto invernadero aumentó en 2018 un 2%, debido en gran medida, al aumento de la demanda energética de ese año. Esta cifra, pone fin a un periodo de estabilidad de 2 años, durante el cual no se había registrado un aumento significativo de estos gases. Del informe emitido por World Energy Markets Observatory (WEMO) se desprende que, lejos de llegar al compromiso fijado en el acuerdo de París, el cambio climático seguirá produciendo efectos negativos sobre la vida en la tierra, tales como el aumento de la temperatura media o la lluvia ácida.

Por otra parte, no debe sorprender este aumento (concentración de gases de efecto invernadero: GEI), puesto que en 2019 las inversiones en energías renovables descendieron un 14% respecto al mismo periodo del año anterior (primer semestre de 2018) poniendo de manifiesto un posible aumento de GEI. Aun así, el sector de las energías renovables sigue siendo uno de los sectores que más rápidamente crece a nivel mundial.

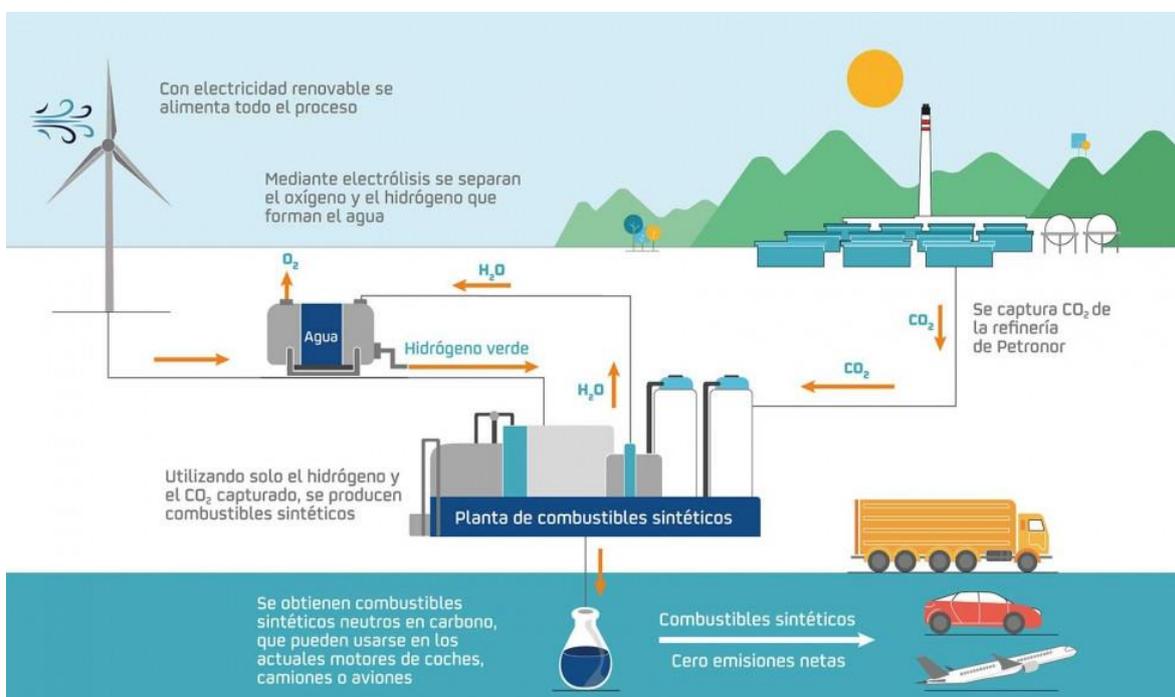


Fig. 1: Esquema simple de generación y consumo de hidrógeno

La gran mayoría de avances y desarrollos tecnológicos se centran en la generación de electricidad, bien sea mediante la optimización de aerogeneradores, mejora en las

turbinas de centrales hidroeléctricas o también en el descubrimiento y desarrollo de nuevos materiales usados para pilas de combustible.

Una fuente de energía es todo fenómeno físico o químico del que se puede obtener energía con la finalidad de obtener un beneficio, normalmente económico. Se puede clasificar en fuentes de energía primaria (sol, viento, mar, etc.) o fuentes de energía secundaria (energía eléctrica, petróleo, carbón, etc.) [4], también se pueden clasificar en renovables o no renovables (dependiendo de si el consumo es superior o no, a la regeneración de dicha fuente). El hidrógeno se ha posicionado como un combustible prometedor, ya sea por su uso en combustión directa (fuente de energía secundaria) o por su uso como acumulador de energía (vector energético). La implantación de tecnologías que hagan uso del hidrógeno en nuestra sociedad (Fig. 1) da lugar a un sistema político-energético denominado Economía del Hidrógeno [5].

## Pilas de Combustible

Por definición, una pila de combustible es un dispositivo de conversión energética basado en celdas electroquímicas que producen electricidad directamente a partir de la oxidación de un combustible y la reducción simultánea de un oxidante, encontrándose ambos, generalmente, en estado gaseoso [6]. Cada pila consta de varias partes bien diferenciadas [7-9]:

Cátodo: es la parte de la pila donde se produce la reducción del oxígeno. La reacción que tiene lugar es:



Ánodo: es la parte de la pila donde se produce la oxidación del combustible, normalmente el hidrógeno. La reacción que tiene lugar es:



Electrolito: Es otra parte esencial de la pila de combustible. La membrana debe ser semipermeable, es decir, debe estar diseñada de tal modo que permita solamente la difusión de ciertas especies a través de ella siendo estanco a los gases ( $O_2$ ,  $H_2$ , etc.) y aislante eléctrico, pero conductor iónico ( $O^{2-}$ ,  $H^+$ , etc.). Dependiendo del tipo de especie que migra, se pueden diferenciar diferentes tipos de electrolitos y de pilas. Debe presentar ciertas características, como ser un buen aislante electrónico (evitar cortocircuito entre los electrodos que disminuye la eficacia de la pila), presentar buena conductividad iónica, ser inerte respecto a posibles reacciones con los electrodos y a los ambientes reductores/oxidantes, tener buena sinterabilidad y que sufra los mínimos efectos de envejecimiento [10-11].

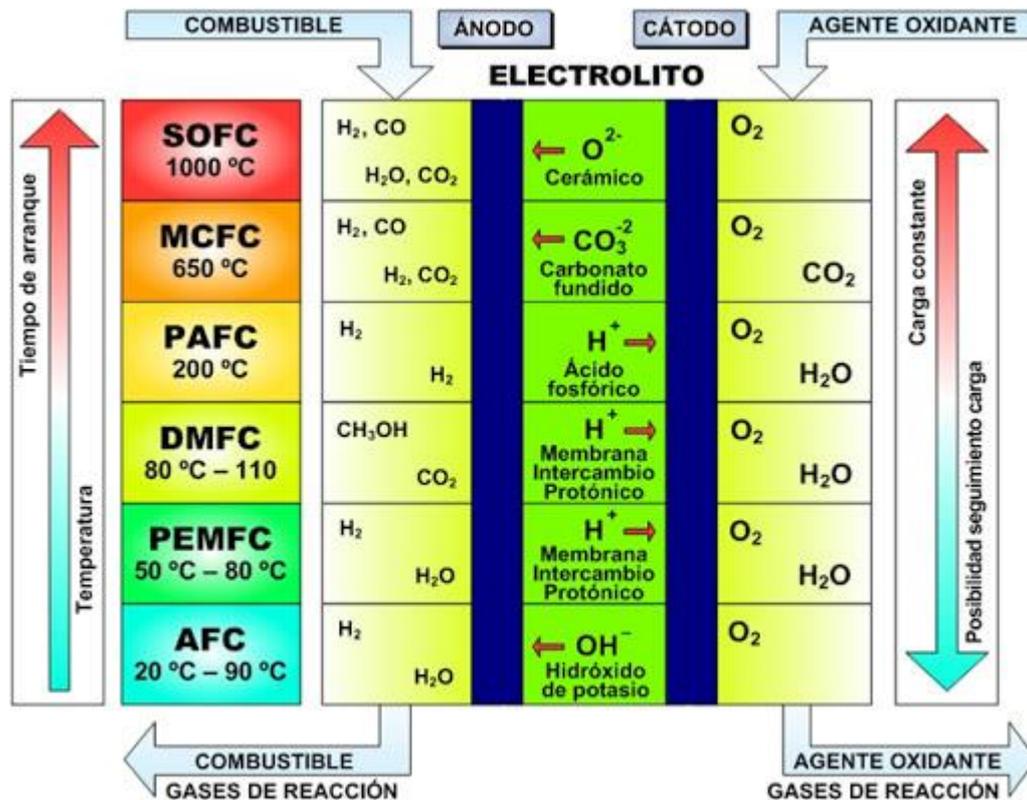


Fig. 2: Migración de las diferentes especies en función del tipo de membrana

La principal ventaja de las pilas de combustible es que convierten la energía química almacenada en los combustibles en energía eléctrica en un solo paso, mientras que en los procesos convencionales es necesario varios procesos de conversión de energía que están sujetos a las limitaciones termodinámicas del ciclo de Carnot. Los procesos de conversión no se producen con el 100% de rendimiento, por lo que las sucesivas etapas disminuyen la eficacia total del proceso.

Otra de las bondades que presentan las pilas de combustibles son:

**•Alta eficiencia:** Dependiendo del tipo de pila de combustible los rendimientos oscilan desde un 30% para las AFC (Alkaline Fuel Cell) hasta un 50% en las SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Asimismo, los rendimientos pueden aumentarse si se acopla un sistema de cogeneración, que aprovecha las altas temperaturas de la pila para generar vapor de agua, que a su vez mueve una turbina y genera corriente eléctrica. En estos casos, el rendimiento puede llegar hasta el 80% [12-13]

**•Compatibilidad medioambiental:** La mayoría de las pilas utilizan hidrógeno para operar, pero también pueden hacerlo haciendo uso de combustibles tradicionales como el metano, reduciendo el impacto de este respecto a su uso en procesos de combustión. El mayor residuo que genera una pila de combustible es agua en estado líquido, si se usa

hidrógeno como combustible, disminuyendo en varios órdenes de magnitud los típicos residuos de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$  generados en procesos de combustión. Además, reduce considerablemente la emisión de partículas potencialmente cancerígenas.

**•Modularidad:** Las pilas se pueden construir en diferentes tamaños y se pueden interconectar fácilmente dando lugar a módulos o *Stacks*. Esto hace que las pilas se puedan diseñar en función de la demanda de energía requerida.

**•Facilidad de emplazamiento:** Las pilas de combustible carecen de piezas móviles, por lo que la generación de ruido es mínima, haciéndolas ideales para su uso en turismos o en áreas residenciales, incluso, pueden ser instaladas en el interior de la vivienda.

**•Versatilidad de combustibles:** como ya se ha visto, dependiendo del tipo de membrana de la pila, éstas pueden funcionar con diferentes combustibles como por ejemplo  $\text{H}_2/\text{O}_2$ ,  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  etc.

## Tipos de pilas de combustible

De manera clásica, existen diferentes tipos de pilas de combustible dependiendo de la naturaleza del electrolito, y en menor medida de la temperatura de trabajo [14]. Los 6 tipos de pilas (Tabla 1) más conocidos son:

Pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC): Utilizan como electrolito una membrana de intercambio iónico que es un excelente conductor protónico. Su temperatura de trabajo está entre los 60-80°C. Es necesario el uso de Pt como catalizador, lo que encarece el producto final. Se consiguen densidades de corriente en torno a los 1.5 Kw/cm<sup>2</sup>, pero son muy sensibles a la presencia de CO en el ambiente incluso por debajo de una concentración  $[\text{CO}] < 100$  ppm [15]. Operan a baja temperatura, por lo que son perfectas candidatas para ser incluidas en equipos domésticos y en medios de transporte.

Pilas de combustible de uso directo de metanol (DMFC): Son similares a las de membrana polimérica, pero en este caso, el ánodo contiene un catalizador que es capaz de oxidar al metanol, generando el hidrógeno necesario para el funcionamiento de la pila. El mayor inconveniente de este tipo de pilas es la formación de un cortocircuito entre los electrodos, consumiendo de manera instantánea la energía eléctrica producida. Otro inconveniente es el “Crossover”, el paso de moléculas de metanol a través de la membrana.

Pilas de combustible alcalinas (AFC): Este tipo de pilas utilizan una disolución de KOH concentrado como electrolito, donde los OH<sup>-</sup> son los portadores de carga. Son muy sensibles a la presencia de CO y CO<sub>2</sub>, dando lugar a formación de carbonatos y posterior envenenamiento de la celda.

Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC): Se utiliza ácido fosfórico concentrado sobre una matriz de carburo de silicio, donde los electrodos son de carbono poroso e incluyen platino como catalizador. La naturaleza corrosiva del electrolito y las cantidades de platino necesarias hacen que el interés en este tipo de pilas haya disminuido. Además, tienen el mismo inconveniente de un electrolito líquido, además de posibles fugas de material.

Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC): Este tipo de pilas utiliza un electrolito compuesto por carbonato de litio y carbonato de potasio, fijados sobre una matriz de aluminato de litio. En este caso no es necesario el Platino como catalizador, ya que para los electrodos se utiliza Níquel (ánodo) y Oxido de Níquel (cátodo). La formación de H<sub>2</sub>O en el ánodo diluye el combustible y contribuye a una bajada en el rendimiento de la pila [16].

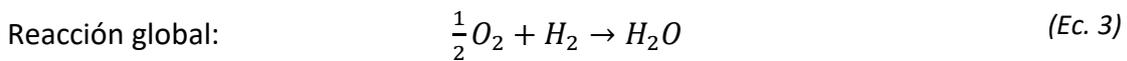
Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC): Este tipo de pilas trabajan con electrolitos compuestos por óxidos de diferentes metales. Cierta tipo de óxidos tiene la propiedad de transportar iones oxido a través de su estructura a temperaturas moderadamente altas (600-1000°C). Son una de las pilas que mayor actividad investigadora están registrando.

**Tabla 1:** Resumen de los diferentes tipos de pilas y sus características

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC	DMFC
<b>Electrolito</b>	Membrana de Polímero Sólido	Solución Alcalina	Ácido Fosfórico	Carbonatos Fundidos	Óxido Sólido	Membrana de Polímero Sólido
<b>Temperatura Operación (°C)</b>	60 - 80	100 - 120	200 - 250	600 - 700	800 - 1000	50 - 120
<b>Rango potencia</b>	5 - 250 kW	5 - 150 kW	50 kW - 11 MW	100 kW - 2 MW	100 - 250 kW	5 kW
<b>Ventajas</b>	Baja Temperatura Arranque rápido Baja corrosión y mantenimiento	Mayor eficiencia Reacción catódica más rápida	Acepta H <sub>2</sub> impuro	Reformado interno Cogeneración	Reformado interno Cogeneración	No necesita reformador de combustible
<b>Aplicaciones</b>	Transporte Portátiles Residencial	Espaciales	Generación eléctrica distribuida y calor	Generación eléctrica distribuida y calor	Generación eléctrica distribuida y calor	Portátiles

## Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC)

Como ya se ha comentado anteriormente, este tipo de pilas se basa en el aprovechamiento de la energía química entre el oxígeno y el hidrógeno, transportando iones óxido a través de una membrana permeable a los iones  $O^{2-}$ , para su posterior reacción con el hidrógeno dando lugar a agua como producto de reacción, de acuerdo con la siguiente expresión:



Con un transporte neto de  $2e^-$ , que son los responsables de generar la corriente eléctrica en la pila.

Una de las grandes ventajas de las celdas tipo SOFC radica en el hecho de que el transporte de carga se realiza mediante iones oxígeno, eliminando los fenómenos de corrosión, comunes en los otros tipos de pilas. Por otro lado, las altas temperaturas de trabajo hacen que sean prescindibles los metales nobles catalizadores, sin embargo, afectan negativamente a los componentes mecánicos de la pila, impidiendo el uso de metales como el acero inoxidable. El éxito de este tipo de sistemas pasa por obtener electrolitos que operen a temperatura intermedia (ITSOFC) eliminando por tanto los problemas que genera la alta temperatura [17]

Normalmente una celda tipo SOFC opera gracias a la difusión de iones óxido desde el cátodo hasta el ánodo. Una vez que los iones óxido llegan a la superficie de contacto del ánodo, se recombinan con el hidrógeno dando lugar a agua como subproducto. La presencia de agua en la zona del ánodo diluye el combustible. Existe una variante para salvar este inconveniente: la generación de electrolitos a base de óxidos que sean conductores protónicos (Fig. 3b). Este tipo de electrolitos transportan los protones hasta el cátodo, para su posterior recombinación con el oxígeno, generando agua en la zona catódica, evitando así la dilución del combustible.

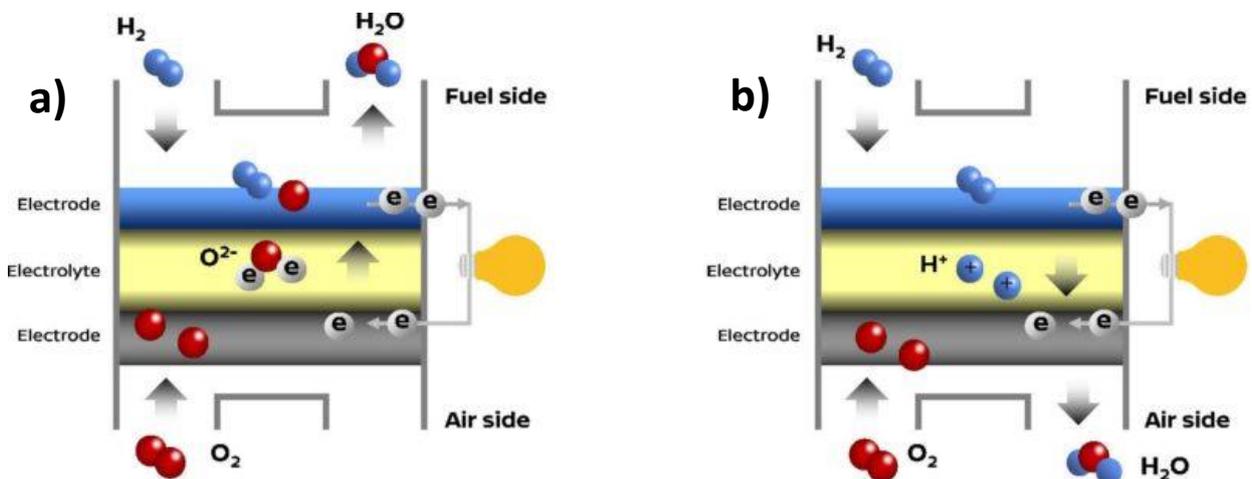


Fig. 3: Funcionamiento de una celda tipo SOFC en función del electrolito que transfiere.

El material más empleado hasta el momento como electrolito es el YSZ, siendo éste una mezcla al 8% en moles de óxido de itrio en óxido de zirconio. Este material es el elegido por su gran estabilidad en atmósfera oxidante y reductora, además de un buen nivel de conductividad iónica [18]. También se han estudiado otros tipos de materiales derivados del óxido de cerio (CGO, CSO, etc.), galato de lantano (LSGM), vanadato de bismuto V o molibdato de lantano. A continuación (Tabla 2) se muestran algunos de los electrolitos más comunes:

**Tabla 2:** Ventajas e inconvenientes de diferentes tipos de electrolito para SOFC.

ELECTROLITO	VENTAJAS	INCONVENIENTES
<b>Zr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub></b> (Fluorita)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Excelente estabilidad en condiciones reductoras y oxidantes.</li> <li>● Aceptable conductividad iónica a alta temperatura</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Baja conductividad iónica T&lt;800°C. (0,03 S·cm<sup>-1</sup> a 800°C) (Mori, 1994).</li> <li>● Incompatibilidad con muchos electrodos.</li> </ul>
<b>Zr<sub>0.84</sub>Sc<sub>0.16</sub>O<sub>2-δ</sub></b> (Fluorita)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Alta conductividad iónica V<sub>O</sub><sup>••</sup>. (0,1 S·cm<sup>-1</sup> a 800°C).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Elevado precio del Sc.</li> <li>● Envejecimiento prematuro a alta temperatura.</li> </ul>
<b>Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub></b> (Fluorita)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Alta conductividad iónica V<sub>O</sub><sup>••</sup>. (0,05 S·cm<sup>-1</sup> a 700°C) (Pérez-Coll, 2004).</li> <li>● Buena compatibilidad química con la mayoría de electrodos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Alta conductividad electrónica por encima de 700°C.</li> <li>● Baja estabilidad por encima de 700°C debido a la reducción Ce<sup>+4</sup> + e<sup>-</sup> → Ce<sup>+3</sup>.</li> </ul>
<b>La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub></b> (Perovskita)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Alta conductividad V<sub>O</sub><sup>••</sup> (0,1 S·cm<sup>-1</sup> a 800°C) y alto dominio iónico (Ishihara, 2004).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Segregación de fases durante la síntesis.</li> <li>● Incompatibilidad con NiO y muchos electrodos tipo perovskita.</li> </ul>
<b>La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub></b> (Perovskita)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Alta conductividad iónica V<sub>O</sub><sup>••</sup> o H<sup>+</sup>. (0,1 S·cm<sup>-1</sup> a 750°C) (Lacorre, 2000).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Fácil reducción Mo<sup>+6</sup> + 2e<sup>-</sup> → Ce<sup>+4</sup> por encima de 700°C.</li> <li>● Incompatibilidad (física y química) con muchos electrodos.</li> <li>● Transición de fase a ≈580°C.</li> </ul>
<b>BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub></b> (Perovskita)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Alta conductividad protónica. (1,1 · 10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup> a 600°C) (Katahira, 2000).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Baja densificación.</li> <li>● Elevada resistencia del limite de grano.</li> </ul>

La conducción iónica es una propiedad intrínseca de ciertos materiales. La movilidad de los iones oxígeno solo es posible en un número limitado de estructuras, la mayoría de ellas relacionada con la estructura tipo fluorita [19]. Este tipo de estructura es del tipo cúbica centrada en las caras (FCC) con los cationes ocupando el centro de las caras y los vértices del cubo y los aniones ocupando todos los huecos tetraédricos (Fig. 4a). Otro tipo de compuestos ampliamente utilizados por su versatilidad y estabilidad son los compuestos con estructura tipo perovskita [20], cuya disposición son capas de octaedros que comparten vértices y capas de cationes (Fig. 4b).

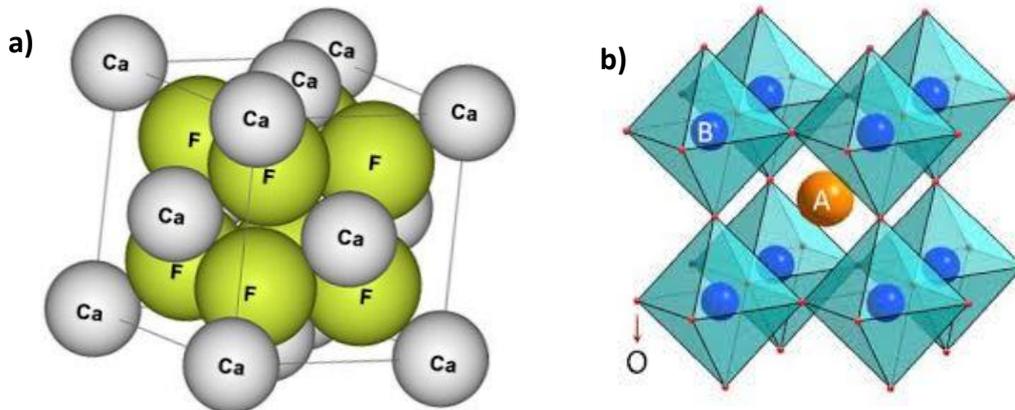


Fig. 4: a) Estructura tipo fluorita y b) estructura tipo perovskita

## Mecanismos de transporte iónico

Es bien sabido que no existen sólidos iónicos perfectos. Generalmente todos los sólidos contienen impurezas generando distorsiones en la red cristalina. Con frecuencia, estas impurezas son las que dotan al material de propiedades útiles a escala macroscópica, por ejemplo, la conductividad iónica de algunas cerámicas, y de los sólidos cristalinos viene dada por estas impurezas. Los defectos pueden clasificarse según su tamaño y forma en:

- **Defectos Schottky:** Son defectos puntuales intrínsecos [21]. Este tipo de defectos se debe a la eliminación de una unidad estequiométrica en la red del cristal, dando lugar a vacantes catiónicas y aniónicas (Fig. 5a). En estos defectos, la estequiometría del cristal permanece constante, por el contrario, la densidad de este disminuye.
- **Defectos Frenkel:** Son defectos puntuales intrínsecos [22]. Este tipo de defectos se debe al desplazamiento de ciertos iones del cristal,

normalmente los cationes, hacia posiciones intersticiales (Fig. 5b). Estos desplazamientos se deben normalmente a fluctuaciones térmicas.

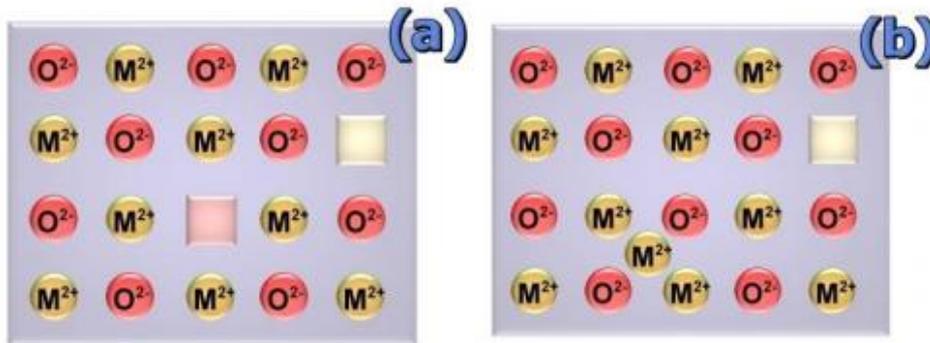
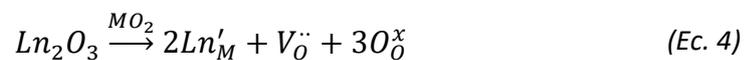


Fig. 5: a) Defectos Shottky y b) Defectos Frenkel

- Defectos Koch-Wagner: son defectos puntuales extrínsecos [23]. Este tipo de defectos ocurre cuando se introducen impurezas dopantes en el cristal. Para generar dichas vacantes, normalmente se sustituye un átomo metálico de la red por otro en menor estado de oxidación, forzando por tanto a crear una vacante de oxígeno para mantener la electroneutralidad del cristal.

Un ejemplo de defecto Koch-Wagner, es la introducción de un lantánido en una estructura tipo fluorita dando lugar a una vacante de oxígeno, por cada dos átomos de lantánido (M con estado de oxidación +4 y lantánido con estado de oxidación +3), que se llevaría a cabo mediante la siguiente reacción; en la nomenclatura de Kröger-Vink:



La facilidad con la que unos iones pueden migrar a través de un sólido define el potencial de este material para su uso como conductor iónico. Existen tres mecanismos básicos, según el modelo de "hopping", para la conducción iónica a través de un sólido (Fig. 6). Los iones óxidos pueden saltar desde una posición adyacente hacia una vacante, pueden saltar entre huecos intersticiales o también pueden saltar desde posiciones intersticiales hacia las vacantes de la red.

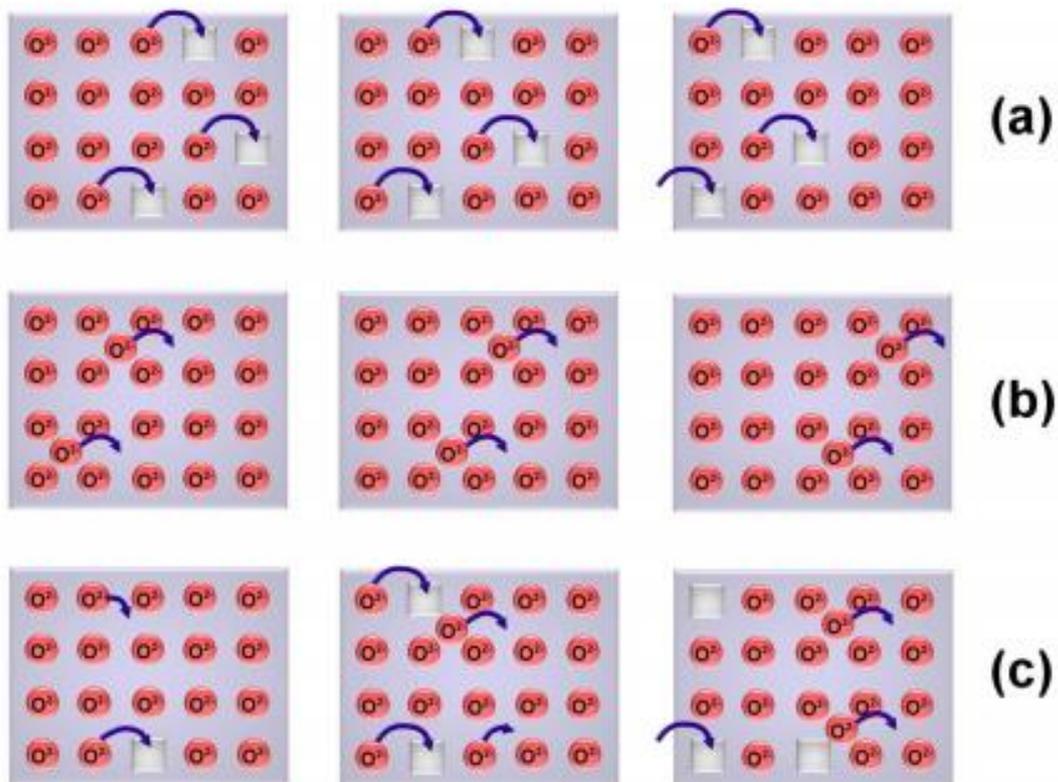


Fig. 6: Modelo de transporte por "hopping" a) Saltos entre vacantes, b) Saltos entre posiciones intersticiales y c) saltos entre vacantes y posiciones intersticiales.

Como ya se ha visto, las vacantes en una red cristalina normalmente son las responsables de que un material presente conductividad iónica. Sin embargo, un gran aumento en la concentración de las vacantes puede provocar distorsiones importantes en la red, provocando una disminución en la conductividad total o, en el peor de los casos, cambiando la estructura interna del material. La disminución de la conductividad esta relacionada con la interacción tipo coulomb entre las vacantes y las especies dopantes [24-25] o entre las propias vacantes. Estas interacciones pueden asociar las vacantes de distinto signo, dando lugar a un clúster, limitando su movilidad y en consecuencia disminuyendo la conductividad iónica.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se hará una descripción del método de síntesis usado durante el presente trabajo. Por otro lado, se explicará de manera genérica las diferentes técnicas empleadas para la caracterización de los materiales sintetizados por difracción de rayos x (DRX), por difracción de neutrones (DN) y microscopía electrónica de barrido (SEM)

Por último, se hará una introducción a la caracterización de propiedades eléctricas haciendo uso de la Espectroscopía de Impedancia Compleja, así como, las aproximaciones necesarias para la interpretación de los resultados.

### Síntesis de materiales policristalinos

Existen diversos métodos para la síntesis de materiales policristalinos. El más común y tradicional es el método cerámico. Este método requiere temperaturas muy altas y el resultado final no siempre es homogéneo. El tiempo de reacción y la temperatura son dos factores a tener en cuenta, ya que limitan el transporte y la difusión de las especies en el medio de reacción.

Con el fin de salvar las limitaciones impuestas por la difusión de las especies, se han desarrollado métodos como el uso de precursores, sol-gel, liofilización o spray combustión. En este apartado se desarrollará el método de liofilización y se hará un breve resumen del método sol-gel.

### Método de liofilización

El método de liofilización es un método de secado que se lleva utilizando hace décadas tanto en la industria farmacéutica como alimenticia. Muchos productos no se pueden deshidratar mediante la aplicación de calor. La liofilización es una técnica alternativa que permite eliminar un disolvente, generalmente agua, de una muestra sin aumentar la temperatura de esta.

La primera vez que se utilizó esta técnica a la preparación de materiales data de 1970 [26]. Se realiza en medio acuoso, por lo que permite obtener un precursor perfectamente homogéneo y estequiométrico. En primer lugar, se congela la disolución, posteriormente se elimina el agua mediante sublimación, por último, se calcina y

descompone los restos obteniendo el producto final. Los principales pasos en una síntesis por liofilización se muestran en la Fig. 7.

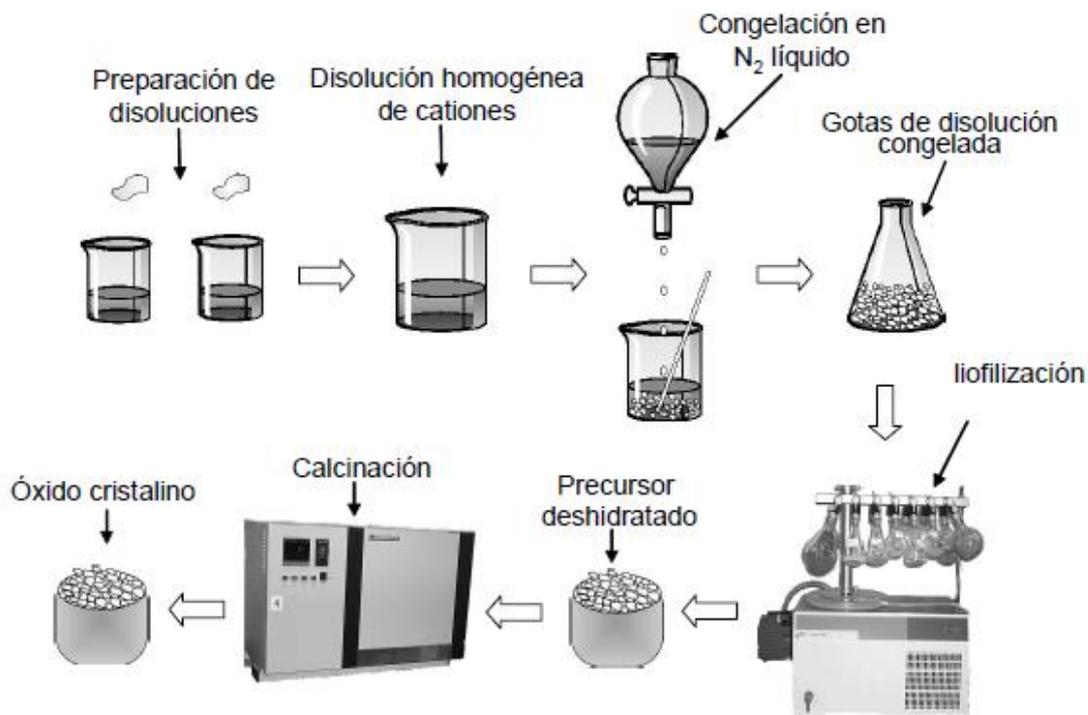


Fig. 7: Esquema general de una síntesis realizada por liofilización

### Principios de liofilización

En la primera etapa de una síntesis llevada a cabo por liofilización se debe preparar diversas disoluciones que contengan los cationes metálicos presentes en el producto final. Como norma general se suelen utilizar sales de nitrato, ya que son compuestos solubles y los restos de nitrógeno se pueden eliminar fácilmente en la descomposición [27]. El uso de este tipo de sales a menudo conlleva grandes errores a la hora de pesar la cantidad de sal necesaria, puesto que en la mayoría de los casos se desconoce la cantidad de agua que puede estar retenida en el sólido. Este inconveniente se puede evitar utilizando los correspondientes óxidos de los metales, disolviéndolos posteriormente en ácido nítrico concentrado o haciendo una termogravimetría para determinar el contenido en metal del reactivo. Con frecuencia es necesario el uso de agentes complejantes como EDTA para garantizar que todos los cationes se mantienen en disolución especialmente al subir el pH a 7.5.

## *Congelación*

Una vez se ha obtenido una disolución clara y transparente que contiene los cationes metálicos en proporciones estequiométricas, la disolución debe congelarse. Para ello, se gotea la disolución sobre nitrógeno líquido. Las gotas de la disolución se congelan inmediatamente después de entrar en contacto con el nitrógeno líquido, que se encuentra a 77K. Esta rápida congelación, provoca cristales de pequeño tamaño amorfos, que se pueden deshidratar fácilmente. Por el contrario, una congelación lenta provocaría gradientes de concentración, provocando segregación de fases en el producto final. Así, se obtiene un sólido amorfo, congelado a 77K, donde los iones metálicos están mezclados a nivel atómico.

## *Etapas de secado*

Una vez se tiene el precursor congelado, este debe ser introducido en el equipo de liofilización. Este equipo es capaz de eliminar el agua del sólido amorfo congelado mediante sublimación.

El liofilizador consta de una bomba de vacío, que mantiene baja la presión de vapor en la superficie del sólido, y de una cámara de congelación a  $-58^{\circ}\text{C}$ , donde se congela el vapor de agua sublimado, para evitar que dañe la bomba de vacío.

La velocidad de sublimación va a depender de la diferencia de temperatura entre el sólido congelado y el condensador. El proceso de secado va a depender de la facilidad con la que las moléculas de agua migren desde el seno del sólido hasta la superficie, donde posteriormente pasarán a fase vapor. La temperatura ideal será aquella que garantice una buena movilidad de las moléculas de agua y sea suficientemente baja para garantizar la integridad del producto (evitar la redisolución).

En la Fig. 8 se muestra un diagrama de fases típico. El producto a liofilizar debe ser congelado por debajo del punto eutéctico o bien debajo del punto de transición vítrea (Punto A). El condensador debe estar a unos 20 grados por debajo de la temperatura de la muestra (Punto D). La temperatura de la muestra se eleva justamente por debajo de la temperatura crítica (Punto B), reduciendo la presión y haciendo vacío con la bomba (Punto C). En este punto comienza el proceso de secado [28].

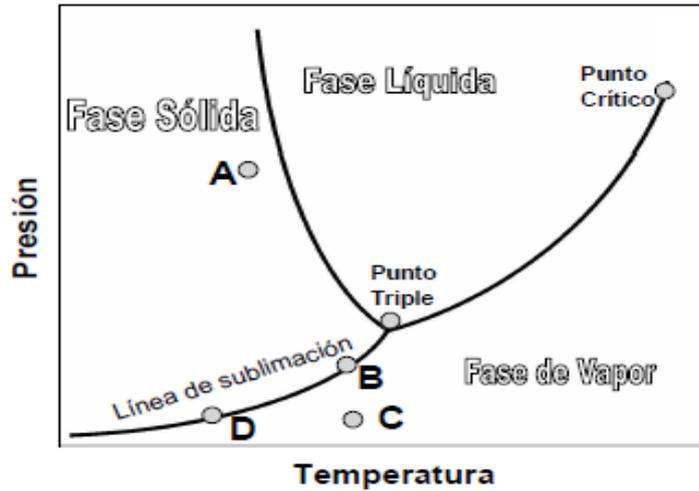


Fig. 8: Diagrama de fases de una disolución acuosa

### Descomposición y calcinación

El sólido deshidratado del liofilizador es muy higroscópico, es necesario descomponerlo para eliminar los restos volátiles y de materia orgánica. En primer lugar, se introduce en el horno a una temperatura de 300°C durante 3 horas con el objetivo de eliminar por descomposición la materia orgánica y sus compuestos. A continuación, se muele el sólido y se le aplica un tratamiento térmico de 600°C durante 6 horas, con el fin de eliminar cualquier resto de materia orgánica que pueda quedar del proceso de síntesis. Una vez llegados a este punto obtenemos el producto final policristalino con una elevada pureza, aunque en la mayoría de los casos no se ha formado la fase final.



Fig. 8: Método de liofilización empleado en la muestra  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ : a) Disolución congelada, b) inicio del proceso de liofilización, c) producto al finalizar el proceso de liofilización y d) tratamiento térmico a baja temperatura (300°C)

### Método sol-gel

El método sol-gel es un método ampliamente utilizado, puesto que evita algunos problemas inherentes al método cerámico. En primer lugar, se forma por adición de

ácido cítrico un coloide “sol” que contiene los cationes metálicos en la relación estequiométrica. Normalmente se puede partir de las sales de nitrato o de los acetatos. Una vez se tenga el “sol”, se le añade un agente gelificante [29], normalmente polietilenglicol. Una vez que la disolución contiene el agente gelificante, ésta se calienta con el fin de evaporar parte del disolvente y formar el precursor o “gel”. Una vez obtenido el gel, se calcina eliminando los restos de materia orgánica (Fig. 9)

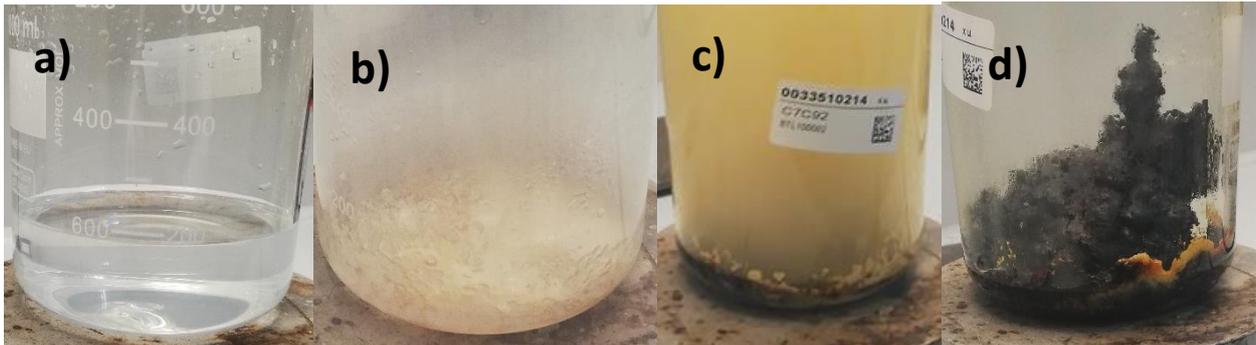


Fig. 9: Síntesis sol gel para una muestra de  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  a) Disolución en proceso de gelificación, b) eliminación de agua en el gel, c) calcinación del gel y d) precursor con materia orgánica

## Proceso de sinterización

Para lograr resultados reproducibles de medidas de conductividad iónica y electrónicas es necesario que los materiales preparados sean densos, es decir, que la densidad relativa sea, como mínimo el 90% de la densidad teórica.

Con el fin de densificar los materiales (Fig. 10), se les aplica un programa térmico de alta temperatura, cuya finalidad es fusionar los granos, o al menos, reducir el espacio que existe entre ellos. Para que un proceso de sinterización resulte exitoso, se debe partir del menor tamaño de grano posible, esto se debe a que, al aumentar la temperatura, los granos aumentan de tamaño, pudiendo producir repulsiones entre ellos, disminuyendo la densidad del material. Para los materiales estudiados en este trabajo es necesario elevar la temperatura hasta los  $1400^\circ\text{C}$  o  $1500^\circ\text{C}$ . En ciertos casos el uso de agentes de sinterización como óxido de zinc u óxido de cobalto puede aumentar la densidad u obtener una alta densidad relativa a menor temperatura. Este tipo de agentes, crean una estructura nanocrystalina alrededor de los granos facilitando la sinterización y aumentando la densidad en el material. En nuestros productos hemos detectado reacción a  $1400^\circ\text{C}$ - $1500^\circ\text{C}$  entre el lantano y el aluminio de la placa de alúmina. Por ello, hacemos tres pastillas, colocando producto en polvo entre ellas y formando una especie de sándwich. La pastilla inferior es de sacrificio y es desechada. De este modo se consiguen materiales no contaminados por el aluminio de la placa de alúmina (Fig. 10).

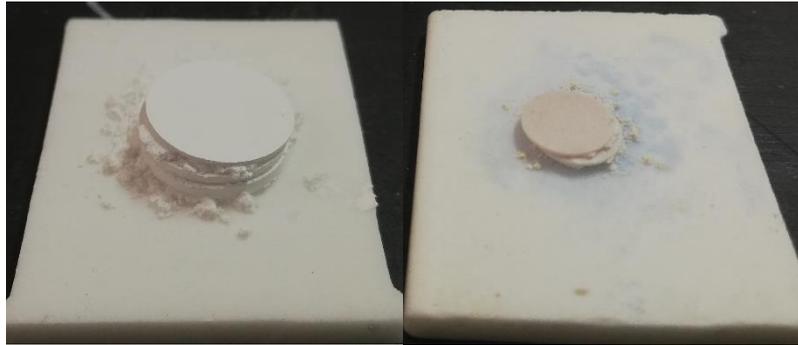


Fig. 10: Imagen de una pastilla antes (izq.) y después del proceso de sinterización (der.) del material  $\text{La}_{2.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NbO}_{6.95}$

## Caracterización estructural

### Difracción de rayos x (DRX)

La difracción de rayos x es posiblemente, la técnica más común a la hora de determinar la estructura cristalina de materiales [30]. La técnica se basa en la interacción que tiene lugar entre la radiación, cuya longitud de onda ( $\lambda$ ) es del orden de magnitud de las distancias interatómicas (rayos x), y los electrones más externos de los átomos que forman la red cristalina. Esta técnica no es destructiva, por lo que se puede recuperar la muestra una vez ha sido medida.

Existen diferentes formas de obtener la radiación, la más común es utilizar una lámpara de cátodo hueco, cuyo material catódico es de cobre, que da lugar a radiación de longitud de onda  $K\alpha_1 = 1,54060 \text{ \AA}$  y  $K\alpha_2 = 1,54433 \text{ \AA}$ . La radiación producida en esta lámpara es consecuencia de la emisión de un fotón cuando el cobre pasa de un estado excitado a un estado de mínima energía. El electrón excitado puede tener dos estados de espín:  $+1/2$  o  $-1/2$ , esto da lugar a las dos longitudes de onda de emisión, cuya relación de intensidad es 2:1 siendo mayoritaria la  $K\alpha_1$ . Además, en este tipo de procesos, también se genera radiación  $K\beta$  que es eliminada mediante un filtro de níquel metálico. Cabe destacar que este tipo de radiación tiene un índice de refracción muy bajo, lo que dificulta que pueda converger o divergir por medio de lentes, afectando directamente a la resolución.

La difracción de Rayos X se basa en un fenómeno denominado dispersión o *scattering*; cuando un haz de luz es dispersado por partículas que son pequeñas respecto a su  $\lambda$ , la radiación dispersada tiene la misma intensidad en todas las direcciones. Sin embargo, cuando es dispersada por partículas grandes respecto a su longitud de onda, entonces la radiación dispersada de diferentes regiones tendrá una intensidad máxima solo en la dirección de la luz, esto se debe a que la intensidad de *scattering* decae rápidamente con el ángulo [31] (Fig. 11).

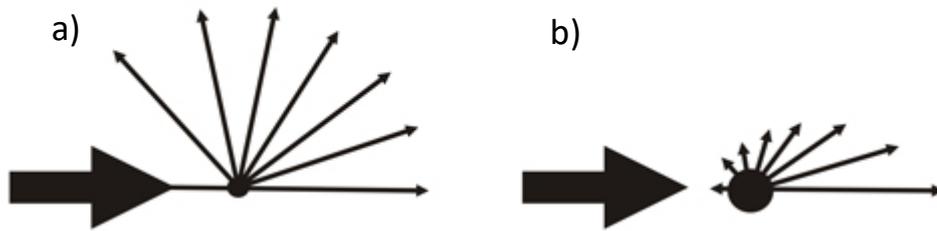


Fig. 11: a) Procesos de *scattering* para  $\lambda \gg$  partícula (DN) y b) procesos para  $\lambda \sim$  partícula (DRX)

Para que una reflexión pueda ser observada en un difractograma, se tiene que cumplir la ley de Bragg. Solo se observarán aquellas reflexiones donde el haz difractado y el incidente estén en fase, por lo que se tiene que cumplir que la distancia EF + EG sea igual a un múltiplo de la longitud de onda (Fig. 12). Por geometría, se tiene que cumplir que  $EF = EG = d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta$ , de donde se deduce la ley de Bragg:

$n$  = número entero  
 $\lambda$  = longitud de onda  
 $d_{hkl}$  = distancia entre planos  
 $\text{sen}\theta$  = seno del ángulo difractado

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (\text{Ec. 5})$$

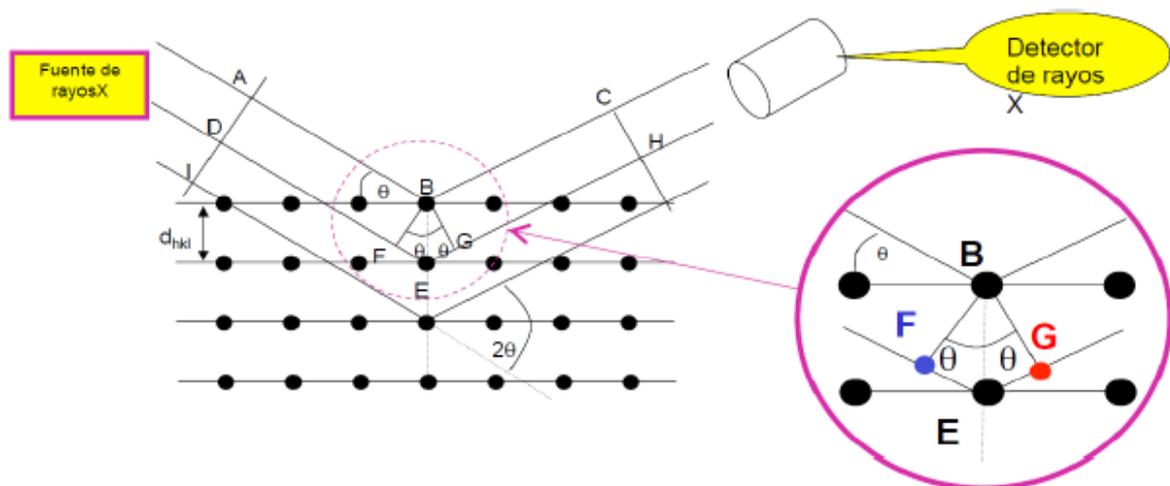


Fig. 12: Esquema de las condiciones necesarias para que una reflexión sea observable en un difractograma (Ley de Bragg)

Con la técnica de rayos x, se puede obtener la siguiente información:

- De la posición de los picos: la simetría y los parámetros de la celda unidad
- Del perfil y de la intensidad (área integrada) de los picos de Bragg usando un refinamiento Rietveld [32]: la estructura cristalina, la vibración térmica, la posición de los átomos, etc.
- De la anchura de los picos del perfil mediante la ecuación de Scherrer [33]: el tamaño medio del cristal

La difracción de rayos X puede realizarse tanto en polvo como en monocristal. En general, con un monocristal adecuado se puede determinar la estructura cristalina más fácilmente que en polvo, pero no siempre es posible obtener un monocristal relativamente grande. Para el caso de muestras policristalinas en polvo, se realiza la suposición de que existe un gran número de pequeños monocristales orientados al azar (se debe tener cuidado con cristales con tendencia a orientaciones preferenciales), siendo razonable pensar que la radiación reflejada recogerá todos los planos de reflexión, que aparecerán a diferentes valores del ángulo  $2\theta$ .

## Difracción de neutrones (DN)

Aunque como norma general la estructura de un sólido se puede determinar mediante difracción de rayos x, existen determinados casos donde el uso de otro tipo de radiación como neutrones o electrones podría ser ventajoso. Las posiciones atómicas de los hidrógenos que forman parte de una estructura difícilmente se pueden determinar mediante rayos x, en cambio, un haz de neutrones es capaz de diferenciar los diferentes isótopos de un mismo compuesto, en este caso, del hidrógeno [34]. En el presente trabajo se estudian compuestos con la capacidad de transportar protones a través de su red cristalina, por lo que el uso de la difracción de neutrones es fundamental para determinar los mecanismos de transporte protónico.

Actualmente, la fuente más común utilizada para realizar este tipo de experimentos son los neutrones liberados en procesos nucleares, siendo esta la fuente de neutrones que utiliza el Instituto Laue Langevin (ILL) de Grenoble, Francia.

Los neutrones producidos en este reactor son moderados con agua deuterada, pudiendo calcular su energía cinética a través de la expresión:

$$\frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{3}{2} kT \quad (\text{Ec. 6})$$

Siendo  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura en grados Kelvin,  $m$  la masa del neutrón y  $v$  su velocidad.

Aplicando condiciones normales, la radiación producida por los electrones es de  $1.55 \text{ \AA}$  y su energía equivalente a  $40 \text{ meV}$ . Esto solo debe tomarse como un dato teórico, puesto que en la realidad hay una estrecha banda de energías.

Al contrario de lo que ocurre en la difracción de rayos x, los neutrones son difractados por los núcleos atómicos, (los rayos x son difractados por los electrones más externos de los átomos). Cuando se utiliza un haz de neutrones, la difracción se produce con igual intensidad en todas las direcciones (véase Fig. 11).

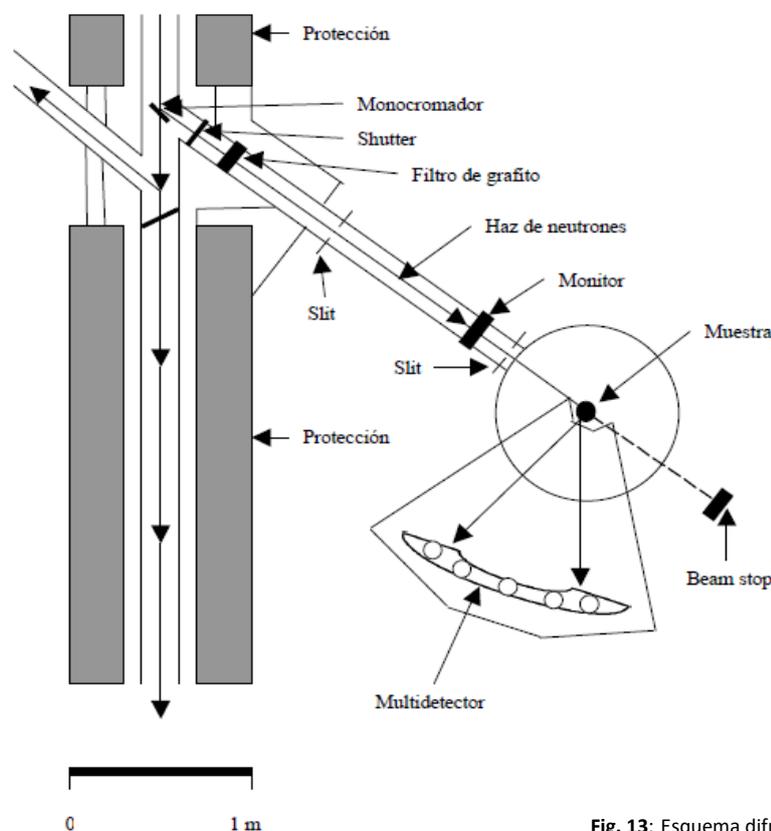


Fig. 13: Esquema difractor DIB del ILL

## Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Este tipo de técnica hace incidir un haz de electrones sobre una muestra bajo alto vacío, para posteriormente detectar los electrones de baja energía emitidos por la superficie de la muestra generando una imagen como resultado. El haz puede ser focalizado en zonas de hasta  $20 \text{ \AA}$  de diámetro, además puede ser dirigido (deflectado) por bobinas mediante campos magnéticos. Para facilitar la reflexión de los electrones, la muestra se suele recubrir con una delgada capa metalizada (por ejemplo, oro o plata) o por una capa de carbono. Este tipo de técnicas da información muy útil sobre la

morfología y topología de la muestra (por ejemplo, visualizar el tamaño de grano, o la porosidad del material) [35]. Una de las ventajas que aporta sobre la técnica de microscopía electrónica de transmisión radica en que los electrones no atraviesan la muestra, siendo estos reflejados en la superficie y no atravesando el material como ocurre en la microscopía electrónica de transmisión.

Por otro lado, el equipo disponible en el SEGAI de la Universidad de La Laguna (Fig. 14), permite hacer análisis composicional de la muestra. Para ello se analizan los electrones emitidos por la muestra. Con ayuda de un software informático y teniendo en cuenta la energía de ionización de los elementos presentes se puede asociar la emisión a cada uno de los elementos químicos (EDX).



Fig. 13: Microscopio SEM ZEISS EVO 15 con resolución de 2 nm

Para la toma de imágenes mediante SEM, las muestras deben ser preparadas. En este caso, las muestras en pastilla fueron pulidas superficialmente, y posteriormente, sometidas a un proceso de *etching* con la finalidad de observar mejor los granos en la superficie. El revelado se realizó una vez la pastilla fue pulida, introduciéndola en el horno durante dos horas y elevando la temperatura hasta el 80% de la temperatura en grados Kelvin de sinterización.

## Caracterización eléctrica

### Conductividad de un material

La conductividad de un material está relacionada con la resistividad del siguiente modo:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = R \frac{S}{L} \quad (\text{Ec. 7})$$

Siendo,  $\rho$  la resistividad del material,  $\sigma$  la conductividad, R la resistencia, S la superficie y L el espesor del material.

La resistencia de un material se puede medir fácilmente mediante la ley de Ohm:

$$V = I * R \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde V es el potencial aplicado, I la intensidad de corriente y R la resistencia del material.

Sin embargo, un conductor iónico no se puede medir mediante la aplicación de un voltaje constante, puesto que éste se comportaría como un condensador, polarizando los extremos del material y produciendo la separación de cargas hacia los electrodos (los iones óxido se mueven hacia el electrodo positivo, mientras que las vacantes migran hacia el electrodo negativo). Esta polarización lleva asociada una resistencia, que al medir se suma a la propia resistencia del material dando como resultado una resistencia mayor a la real.

La espectroscopía de impedancia compleja es uno de los métodos más ampliamente utilizados para determinar la conductividad iónica de los materiales. La conductividad se puede medir comparando la impedancia medida con la de un circuito eléctrico equivalente. La dificultad de este método reside en que los espectros no son fáciles de interpretar, además, una determinada medida se puede representar por uno o más circuitos equivalentes

### Espectroscopía de impedancia compleja

Este tipo de técnica fue ampliamente descrita por J. R. MacDonal [36] en su libro titulado *Impedance Spectroscopy*. Esta técnica se basa en la aplicación de una corriente alterna de bajo potencial y de frecuencia variable sobre la muestra. Con la aplicación del potencial alterno y de bajo módulo se consigue minimizar los efectos de polarización en el material debidos a la corriente. El potencial que se aplica a la muestra es de la forma:

$$\tilde{E}(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde  $E_0$  es el potencial que se le aplica a la muestra y  $\omega$  es la frecuencia angular de la corriente que es variable.

La corriente que se mide a través de la muestra es del tipo:

$$\tilde{I}(t) = I_0 e^{i(\omega t + \theta)} \quad (\text{Ec. 10})$$

Siendo  $\theta$  el desfase entre el potencial aplicado y la corriente medida, cuyo valor se asocia a la componente capacitiva del sistema.

Se define la impedancia como el cociente entre el potencial y la intensidad medida:

$$\tilde{Z}(\omega) = \frac{\tilde{E}(t)}{\tilde{I}(t)} = |Z| e^{-i\theta} \quad (\text{Ec. 11})$$

La impedancia también puede expresarse como:

$$\tilde{Z}(\omega) = |Z| e^{-i\theta} = |Z| \cos \theta - i |Z| \sin \theta = Z' - iZ'' \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde  $Z'$  es la parte real y  $Z''$  es la parte imaginaria.

La representación de  $Z''$  vs  $Z'$  da como resultado un gráfico del tipo Nyquist (Fig. 14):

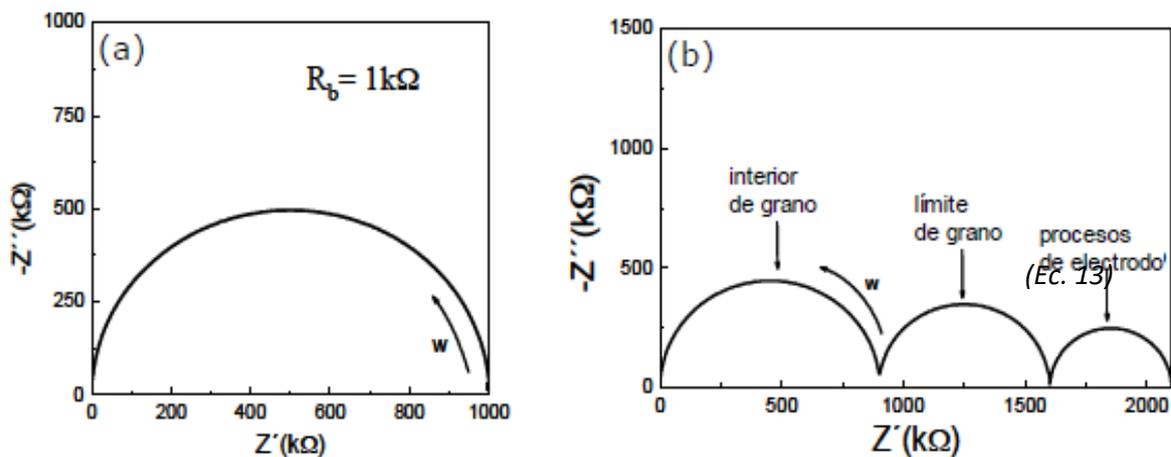


Fig. 14: Simulaciones de diagramas de Nyquist para a) muestra conductora iónica pura ideal y b) muestra conductora ideal con la frecuencia de los procesos muy diferentes

La representación en el plano de las impedancias complejo es un semicírculo de radio  $R_b$  igual a la resistencia del material (Fig 14a). Debido a que los transportadores deben moverse entre los granos, en el interior de estos y en la interfase electrolito-electrodo, el diagrama dará lugar a diferentes semicírculos, cuya interpretación corresponde a la resistencia de los diferentes procesos que ocurren (Fig 14b). Por otro lado, la capacidad de estos procesos puede calcularse fácilmente a partir de la expresión:

$$f_{max} = \frac{1}{2\pi RC} \quad (Ec. 14)$$

Donde  $f_{max}$  es la frecuencia angular del máximo, R es la resistencia del proceso y C es la capacitancia (comportamiento de condensador).

Si la frecuencia de relajación de los diferentes procesos es suficientemente distinta, los procesos se manifestarán como semicírculos independientes (Fig 14b). En realidad, las frecuencias de relajación suelen ser próximas entre sí, dando lugar a solapamiento de los semicírculos (Fig. 15):

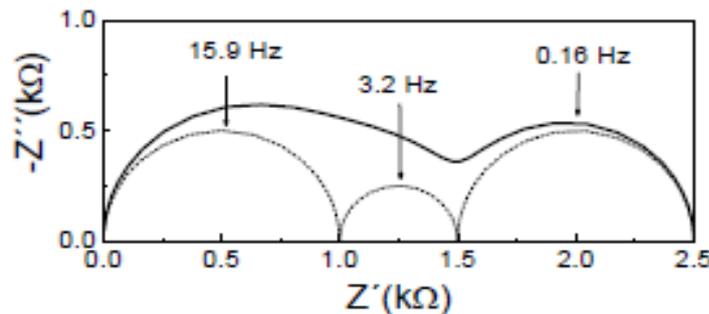


Fig. 15: Deconvolución simulada de semicírculos correspondientes a tres procesos diferentes.

En resumen, la conductividad total de un material puede expresarse como:

$$\sigma_T = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{S} \cdot (R_B + R_{GB} + R_{el})$$

Siendo  $\sigma_T$  la conductividad total,  $R_B$  la resistencia del *bulk*,  $R_{GB}$  es la resistencia del límite de grano y  $R_{el}$  la resistencia del electrodo.

#### Modelo de Brick-Layer

Los electrolitos más comunes en celdas tipo SOFC son materiales policristalinos. Hasta ahora se han visto los mecanismos de conducción en sólidos cristalinos. En el caso de muestras policristalinas, se debe tener en cuenta la conducción en el límite de grano (conducción entre granos), la conducción entre granos, la propia del grano (se comporta como un monocristal) y la de interfase con los electrodos. Debido a que cada grano es diferente del adyacente, surge la necesidad de establecer un modelo que permita sacar conclusiones más o menos fieles a la realidad. El modelo de Brick Layer (Fig. 16) idealiza la morfología del sólido asumiendo que la muestra consiste en granos cúbicos idénticos entre sí [37-39].

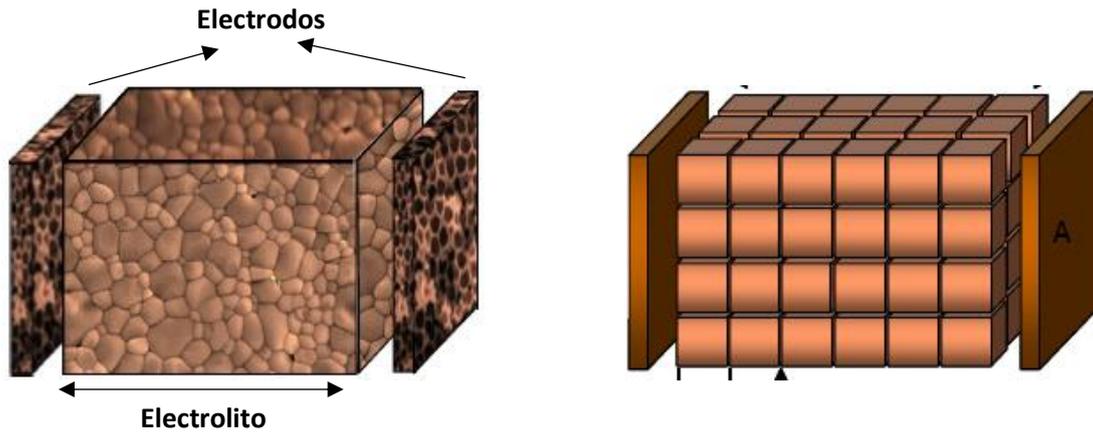


Fig. 16: Idealización del electrolito según modelo de Brik-Layer

Debe tenerse en cuenta que este modelo es sólo una aproximación a la realidad, y por tanto, se producen desviaciones del mismo. Algunos de los factores que afectan negativamente a la idealidad de este modelo son la porosidad del material, la diferencia entre los tamaños de grano o la mezcla de fases [40]. La conductividad en el límite de grano [41] puede expresarse como:

$$\sigma_{GB} = 2\pi \cdot f_{GB} \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde  $\sigma_{GB}$  es la conductividad en el límite de grano,  $f_{GB}$  es la frecuencia máxima de relajación del proceso,  $\varepsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío y  $\varepsilon_r$  la permitividad del material, que puede obtenerse a partir de los valores de capacidad del bulk y de los factores geométricos de la muestra:

$$C_B = (\varepsilon_r)_B \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{L} \quad (\text{Ec. 16})$$

### Ajuste con circuitos equivalentes

Como ya se ha comentado, una de las posibles interpretaciones ofrecidas por la espectroscopía de impedancias complejas es la asociación de los diagramas de impedancia con circuitos eléctricos, con la finalidad de obtener los valores de resistencia y capacidad de las diferentes regiones del material. Para un solo proceso, la impedancia puede escribirse como:

$$\tilde{Z} = \frac{1}{1/R + j\omega RC} \quad (\text{Ec. 17})$$

Siendo  $R$  la resistencia,  $C$  la capacidad y  $\omega=2\pi f$  la frecuencia angular.

Las componentes real e imaginaria de la impedancia puede escribirse como:

$$Z' = \frac{1/R}{(1/R)^2 + (\omega RC)^2} \quad \text{y} \quad Z'' = \frac{\omega RC}{(1/R)^2 + (\omega RC)^2} \quad (\text{Ec. 18 y 19})$$

De estas dos ecuaciones, elevando al cuadrado y sumando, se obtiene:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (\text{Ec. 20})$$

Esta ecuación representa a una circunferencia y se demuestra así que un circuito RC es un semicírculo en el plano complejo de impedancias.

En materiales policristalinos, existen diferentes procesos que pueden asociarse a circuitos RC en serie [42] como tantos arcos estimemos que aparecen en el espectro de impedancias. De esta manera, se podría obtener valores de Resistencia y Capacidad para cada proceso por separado. En la Fig. 17 se muestra el circuito asociado a una simulación de un espectro de impedancias.

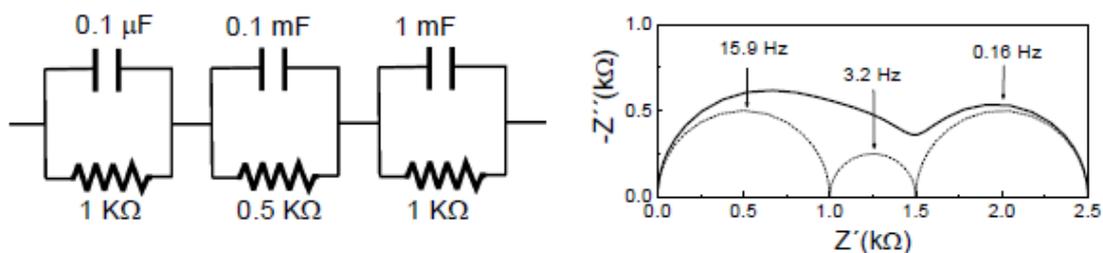


Fig. 17: Simulación de un espectro para tres circuitos RC en serie

Con frecuencia, la combinación en serie de circuitos RC no se ajusta del todo bien con los espectros de impedancia. Esto se debe a que los procesos no tienen su centro en el eje real del plano complejo, apareciendo normalmente desplazado hacia valores negativos. Esto es consecuencia de que no existe una única frecuencia de relajación, sino que los procesos de relajación ocurren en una distribución discreta de frecuencias muy próximas. Este problema ha sido tratado por *Cole-Cole* [43] quienes introdujeron el Elemento Constante de Fase (CPE=Q) como corrección al problema comentado anteriormente. Se define el factor Q como:

$$Z_Q = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (\text{Ec. 21})$$

Donde n toma valores de  $0 < n < 1$  y está relacionado con el ángulo de depresión  $\theta$ . Se puede encontrar una relación entre la capacidad C y el elemento constante de fase Q comparando las frecuencias de relajación [44]:

$$\omega_i = (R_i \cdot C_i)^{-1} = (R_i \cdot Q_i)^{\frac{-1}{n_i}} \quad (\text{Ec. 22})$$

## Montaje experimental

Para hacer las medidas de impedancia, es necesario un analizador de respuesta de frecuencias (FRA). En el presente trabajo se ha utilizado un analizador *Solartron SI 1260* cuyo rango de frecuencias oscila entre los mHz y 1 MHz. Las perturbaciones con corriente alterna se deben realizar al menor voltaje posible, con el fin de garantizar la linealidad de los datos y, además, provocar el menor efecto capacitivo posible. Normalmente, cuando se realizan medidas a menor temperatura, es necesario aplicar perturbaciones de mayor potencial debido a que la resistencia eléctrica del material es mucho mayor. Las medidas se pueden automatizar [45] por un software desarrollado en la ULL:

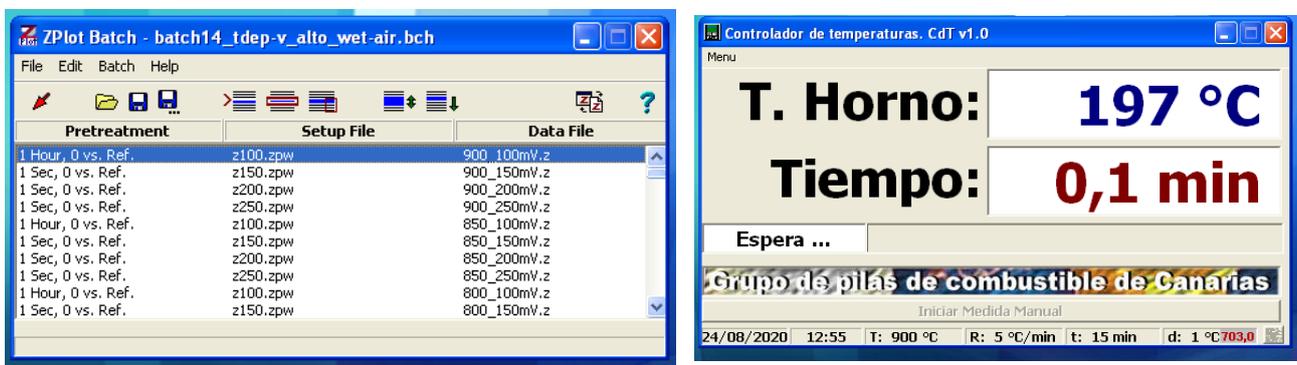


Fig. 18: Capturas de pantallas de programa ZPlot con medidas programadas (izq) y controlador de temperatura para automatizar el proceso (der)

Como norma general, la muestra que se va a medir es de forma circular, de 7-10 milímetros de diámetro aproximadamente, dependiendo de la cantidad de muestra disponible y del diámetro de troquel usado. En primer lugar, ambas caras de la pastilla se recubren con pintura de platino a modo de electrodo y se calcinan a 950°C durante 2h. Posteriormente, la pastilla se sitúa sobre uno de los contactos del analizador que está situado en el extremo de un tubo de alúmina (Fig. 19a). Posteriormente se cierra el circuito por la parte superior y se mantiene todo unido con la ayuda de un alambre de Nicron unido a un muelle y aislado con alúmina (Fig. 19a y 19b). El electrodo de trabajo y su referencia están cortocircuitados sobre la propia muestra, al igual que el contraelectrodo y su referencia. Con este tipo de montaje (4 contactos), la resistencia que mide en analizador de impedancia es debida solo a la muestra sin ninguna contribución óhmica asociada a los hilos que hacen las conexiones a la pastilla (hilos de Platino). Puesto que la celda en su conjunto se introduce en un horno, la corriente que circula por éste puede afectar a las medidas de impedancia, por lo que los cables de los

contactos deben estar dispuestos de forma paralela (Fig. 19d) desde un mismo extremo del horno.

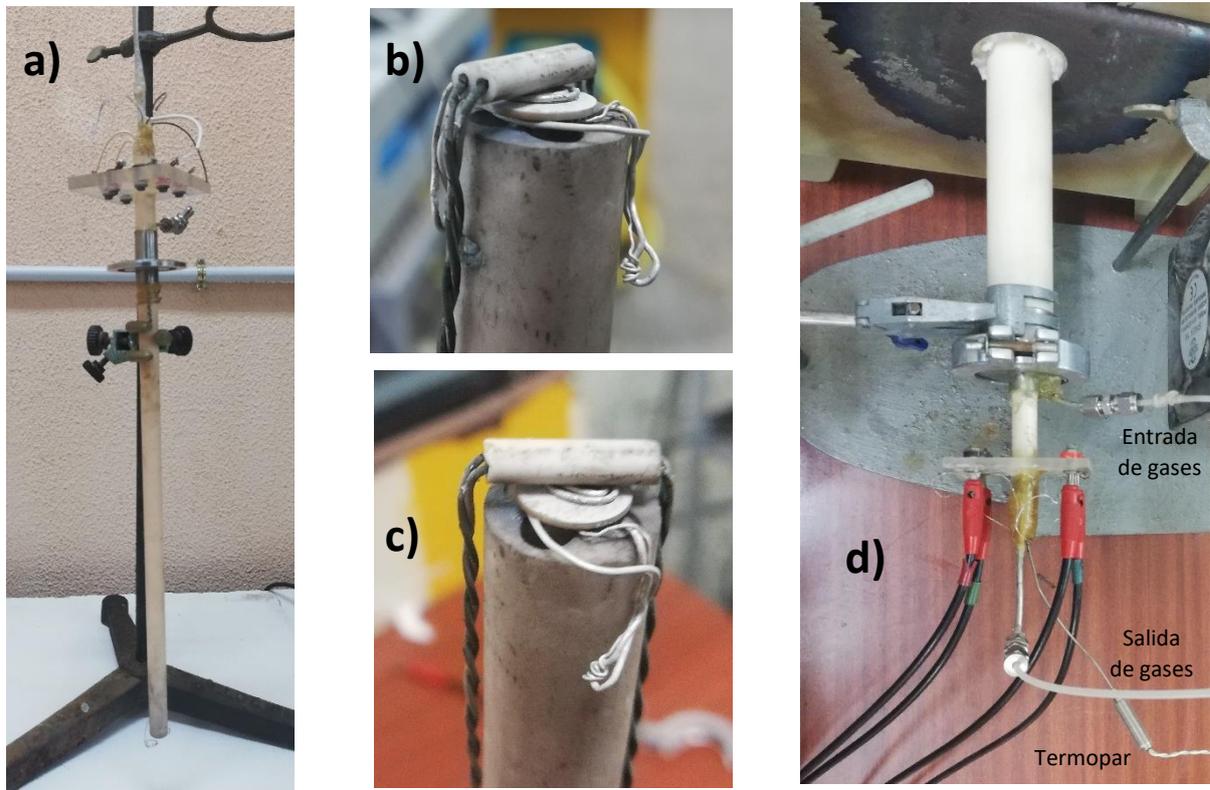


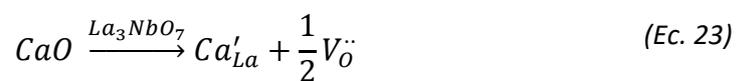
Fig. 19: Detalles de la celda de medida: a) imagen de la celda de impedancia; b) y c) detalle del montaje de la pastilla en el extremo de la celda; y d) disposición paralela de los cables y entrada y salida de los gases en la base de la celda

Por otro lado, la celda se introduce en una cámara aislada, que puede ser de cuarzo o alúmina, lo que permite controlar la atmósfera de la muestra.

## ESTUDIO DE LA SERIE $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{NbO}_{7-\delta}$

En este capítulo se abordará la síntesis, la determinación estructural y el estudio de las propiedades eléctricas de la familia de compuestos derivados de  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{NbO}_{7-\delta}$  con  $x = 0.0, 0.1$  y  $0.2$ .

Para la fase que no contiene calcio, la resistividad es muy alta. En cambio, cuando se adiciona calcio a la estructura, los átomos de lantano son reemplazados por átomos de calcio de ligeramente menor tamaño ( $\text{Ca}^{+2} = 1.26 \text{ \AA}$  y  $\text{La}^{+3} = 1.30 \text{ \AA}$ ) y menor carga formal, por lo que se crean vacantes de oxígeno en la estructura con el fin de mantener la electroneutralidad de la red. La reacción que tiene lugar es:



Para preparar las disoluciones estequiométricas de los compuestos es necesario conocer el valor exacto de  $\delta$  en  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{NbO}_{7-\delta}$  puesto que el peso del compuesto depende de la cantidad de oxígeno presente en él. Este parámetro se puede calcular fácilmente a partir de los estados de oxidación formal y aplicando el principio de electroneutralidad. Para nuestro caso genérico se tiene que:

$$3 \cdot (3 - x)\{\text{La}^{3+}\} + 2 \cdot x\{\text{Ca}^{2+}\} + 5\{\text{Nb}^{5+}\} = 2 \cdot (7 - \delta)\{\text{O}^{2-}\} \quad (\text{Ec. 24})$$

$$14 - x = 14 - 2\delta$$

$$\delta = \frac{x}{2}$$

### Síntesis

Para esta serie, solo se realizó la síntesis mediante el método de liofilización. Para ello fue necesario modificar el método tradicional y añadir EDTA en relación 3:4 respecto al número de moles de iones metálicos (EDTA:M). Por otro lado, es necesario un control minucioso del pH, pues éste afecta de manera catastrófica al proceso de liofilización. Para esta familia de compuestos el pH debe fijarse a 7.6, de lo contrario se licua el sólido congelado durante la liofilización.

En primer lugar, se calentó óxido de lantano en un crisol de alúmina a  $900^\circ\text{C}$  durante 6h con el fin de eliminar posibles restos de humedad y especies carbonáceas. Los iones de niobio se obtienen a partir de una sal soluble de oxalato de niobio y amonio (Namox), cuya pureza en niobio se obtuvo mediante gravimetría. En una preparación típica se pesa la cantidad estequiométrica de los óxidos, se disuelve el óxido de lantano en 5 ml de ácido nítrico concentrado y 5ml de agua; y en 10 ml de agua el oxalato de niobio y amonio, en ambos casos es necesario aumentar la temperatura para favorecer la

disolución de la sal. Del mismo modo, el aporte de iones calcio se realiza mediante carbonato cálcico que se disuelve fácilmente en agua ligeramente acidificada. Con el fin de aumentar la concentración de complejante, la disolución de niobio se añade sobre la disolución de EDTA. Posteriormente se añade la disolución que contiene calcio. Por último, la disolución de lantano debe añadirse lentamente ajustando de manera simultánea el pH de la disolución resultante con ayuda de amoníaco concentrado (Fig. 20). En ocasiones, es necesario aumentar la temperatura de la disolución hasta los 60° con el fin de favorecer la redisolución del precipitado. Para esta serie de compuestos se ha realizado la síntesis con diferentes relaciones molares de calcio,  $x= 0.0, 0.1$  y  $0.2$ .

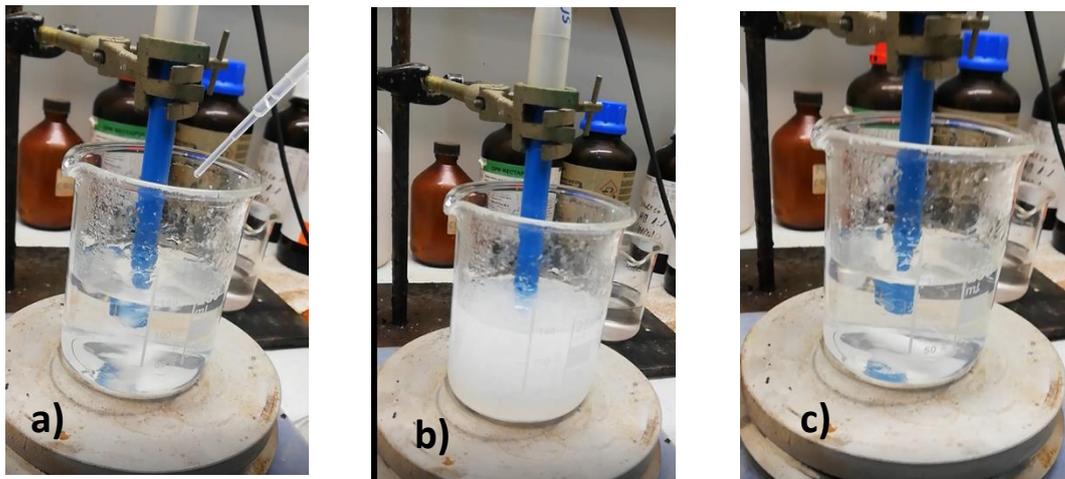


Fig. 20: Detalles de la disolución de lantano sobre la disolución de los demás reactivos con EDTA a) inicio de adición de lantano, b) precipitado formado como consecuencia de la adición de lantano, c) redisolución del precipitado por agitación y calentamiento.

## Tratamiento térmico

Con el fin de obtener la mayor densidad posible se realizaron diferentes tratamientos térmicos para el sinterizado. En la Tabla 3 se muestra la densidad de la pastilla en función de los diferentes programas térmicos:

**Tabla. 3:** Diferentes programas térmicos aplicados a varias muestras de la serie  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{NbO}_{7-δ}$

Compuesto	Ascenso	Meseta	Tiempo	Descenso	Densidad
$\text{La}_3\text{NbO}_7$	5°C/min	1450°C	24 h	TA	5,09 g/cm <sup>3</sup>
$\text{La}_3\text{NbO}_7$	5°C/min	1450°C	36 h	TA	4,78 g/cm <sup>3</sup>
$\text{La}_3\text{NbO}_7$	5°C/min	1500°C	24 h	TA	5,20 g/cm <sup>3</sup>
$\text{La}_3\text{NbO}_7$	5°C/min	1500°C	36 h	TA	4,66 g/cm <sup>3</sup>

El tratamiento térmico de 1500°C y 24h es el que mayor densidad da como resultado, por consiguiente, este fue el aplicado a la serie de muestras del presente capítulo. A

continuación, se muestra una tabla con la densidad relativa de los materiales sintetizados para esta serie.

**Tabla. 4:** Densidades de las diferentes muestras caracterizadas eléctricamente pertenecientes a la serie  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{NbO}_{7-\delta}$

Compuesto	Dens. Exp	Dens. Teo	Dens. Rel
$\text{La}_3\text{NbO}_7$	5,5 g/cm <sup>3</sup>	6,20 g/cm <sup>3</sup>	89%
$\text{La}_{2,9}\text{Ca}_{0,1}\text{NbO}_{6,95}$	5,54 g/cm <sup>3</sup>	6,17 g/cm <sup>3</sup>	90%
$\text{La}_{2,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NbO}_{6,9}$	5,43 g/cm <sup>3</sup>	6,09 g/cm <sup>3</sup>	89%

### Difracción de rayos x

La caracterización estructural se ha realizado mediante rayos x de las diferentes muestras con el fin de identificar la estructura obtenida y la posible segregación de fases que haya podido tener lugar. En la tabla 5 se muestran los diferentes parámetros de celda obtenidos mediante refinamiento Rietveld para cada una de las muestras. Los iones Lantano ocupan los sitios de Wyckoff 8d y 4c; el calcio tiende a ocupar el mismo sitio 8d del La, pero estamos estudiando la posibilidad de que ocupe, además de este sitio 8d el sitio 4c del La; el Nb ocupa un sitio 4b; y finalmente iones oxígeno ocupan 3 sitios diferentes 8d y uno 4c.

En el Anexo II se adjuntan los detalles de los refinamientos para cada una de las fases, incluyendo las posiciones atómicas, etc.

**Tabla. 5:** Parámetros de celda y factores de acuerdo obtenidos mediante refinamiento Rietveld para la serie  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{NbO}_{7-\delta}$

Compuesto	a (Å)	b(Å)	c (Å)	v (Å <sup>3</sup> )	$\chi^2$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
$\text{La}_3\text{NbO}_7$	7,75109	11,1656	7,62637	660,030	2,98	15,1	13,4	7,74
$\text{La}_{2,9}\text{Ca}_{0,1}\text{NbO}_{6,95}$	7,74663	11,1564	7,60734	657,459	3,19	16,7	14,2	7,97
$\text{La}_{2,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NbO}_{6,9}$	7,74595	11,1559	7,60708	657,350	4,44	17,3	16,6	7,87

Como cabe esperar, el volumen de la celda unidad disminuye al aumentar la proporción de calcio en la red. Esto se debe a que los iones  $\text{Ca}^{2+}$  poseen un radio iónico ligeramente inferior al de  $\text{La}^{3+}$ . La estructura es ortorrómbica con grupo espacial  $Pnma$ . Mediante la base de datos COD y el programa Match3, la estructura se ha identificado como una Weberita [46] (estructura derivada de la Fluorita). La Fig. 21 muestra un difractograma experimental comparado con otro obtenido de la base de datos ICSD.

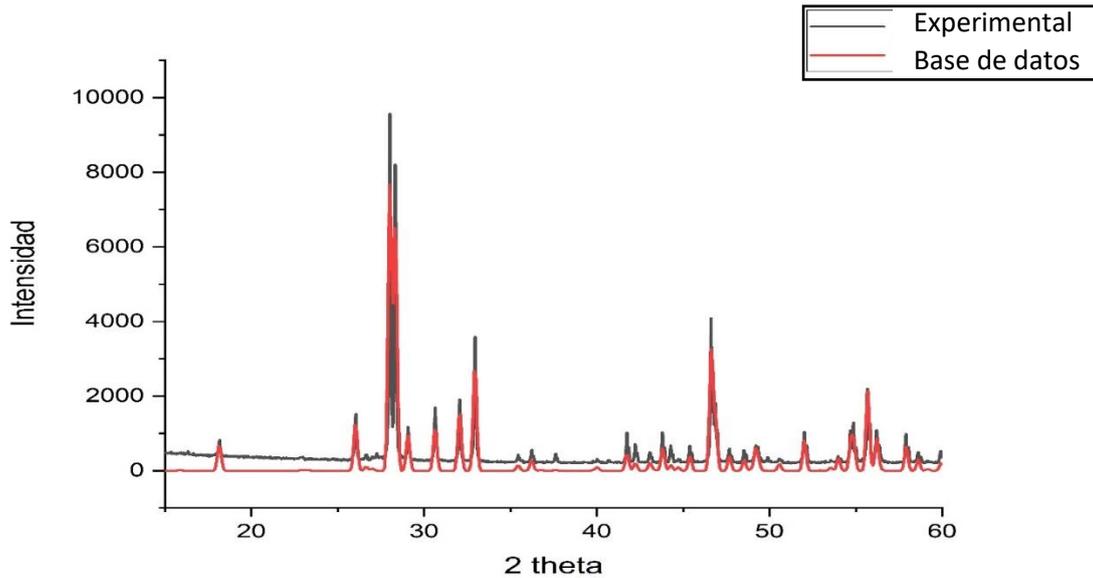


Fig. 21: Difractograma obtenido de la base de datos (abajo) y experimental (arriba) para la muestra sin calcio

Por otro lado, en la Fig. 22 se muestran los difractogramas experimentales correspondientes a las fases con y sin calcio. Se puede apreciar como la adición de calcio no da lugar a nuevos picos de difracción como cabe esperar, pues se pretende sustituir átomos de  $\text{La}^{3+}$  parcialmente por átomos de  $\text{Ca}^{2+}$ . Por otra parte, no se aprecian picos que sean indicio de la existencia de segregaciones de fase, indicando que el método de síntesis y el tratamiento térmico son adecuados en este caso.

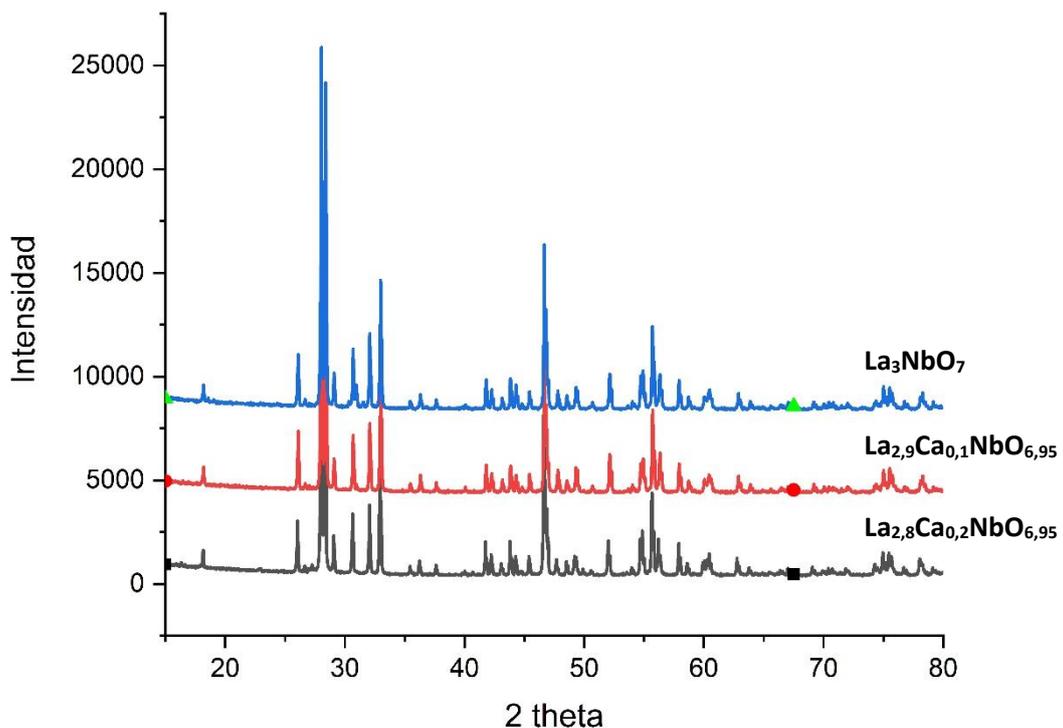


Fig. 22: Difractogramas de DRX correspondientes a las diferentes muestras de esta serie con estructura

## Difracción de neutrones (ND)

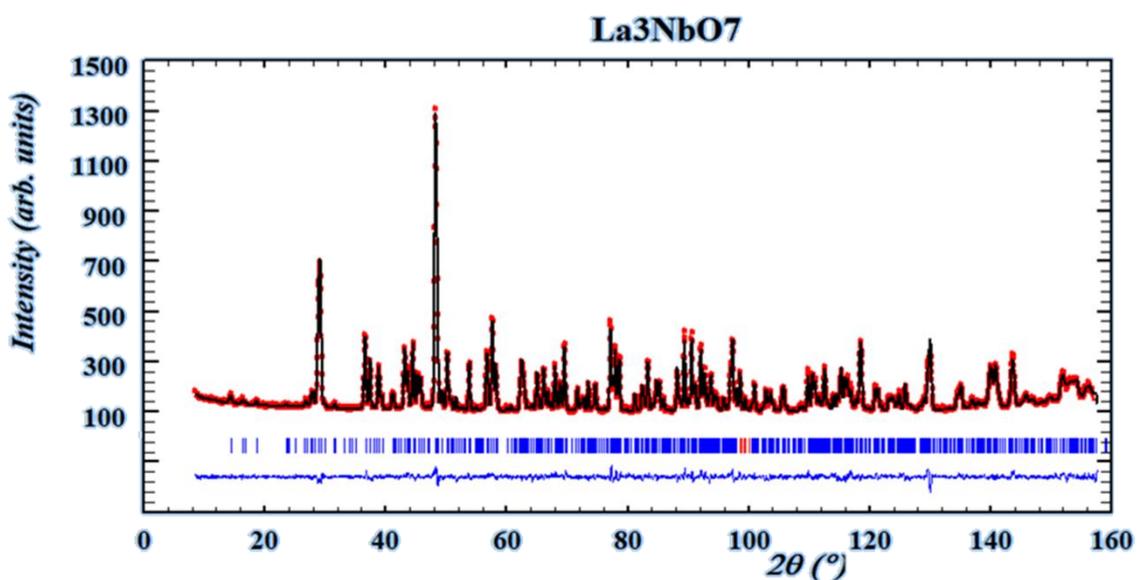
Esta serie de compuestos se han caracterizado mediante difracción de neutrones. Las medidas se han realizado en el *Institut Laue-Langevin*. Con el fin de determinar su estructura, se aplicó el mismo modelo que el empleado para el caso de la difracción de rayos x. Los resultados obtenidos a partir del refinamiento Rietveld se muestran en la Tabla 6.

**Tabla. 6:** Parámetros de celda y los factores de acuerdo obtenidos mediante refinamiento Rietveld de los diferentes difractogramas obtenidos con haz de neutrones para la serie  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{NbO}_{7-6}$

Compuesto	a (Å)	b(Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	$\chi^2$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
$\text{La}_3\text{NbO}_7$	7,7576	11,172	7,6346	661,67	2,21	8,86	9,28	6,24
$\text{La}_{2,9}\text{Ca}_{0,1}\text{NbO}_{6,95}$	7,7541	11,165	7,6149	659,26	2,87	9,32	9,84	5,8
$\text{La}_{2,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NbO}_{6,9}$	7,7541	11,155	7,6148	658,66	3,78	11,5	12	6,17

Si se comparan los datos con la Tabla 5, no se observan diferencias significativas entre los parámetros de celda. Dado que los factores de acuerdo son relativamente bajos, podemos asegurar que los diferentes compuestos se ajustan bien al modelo planteado. Para cada una de las series, y teniendo en cuenta las posiciones atómicas posibles para el grupo espacial *Pnma*, se confirma por difracción de neutrones los resultados obtenidos por difracción de rayos x.

Los refinamientos Rietveld para cada uno de los compuestos se muestran en las Fig. 23, 24 y 25.



**Fig. 23:** Refinamiento Rietveld para un difractograma de neutrones correspondiente al compuesto  $\text{La}_3\text{NbO}_7$

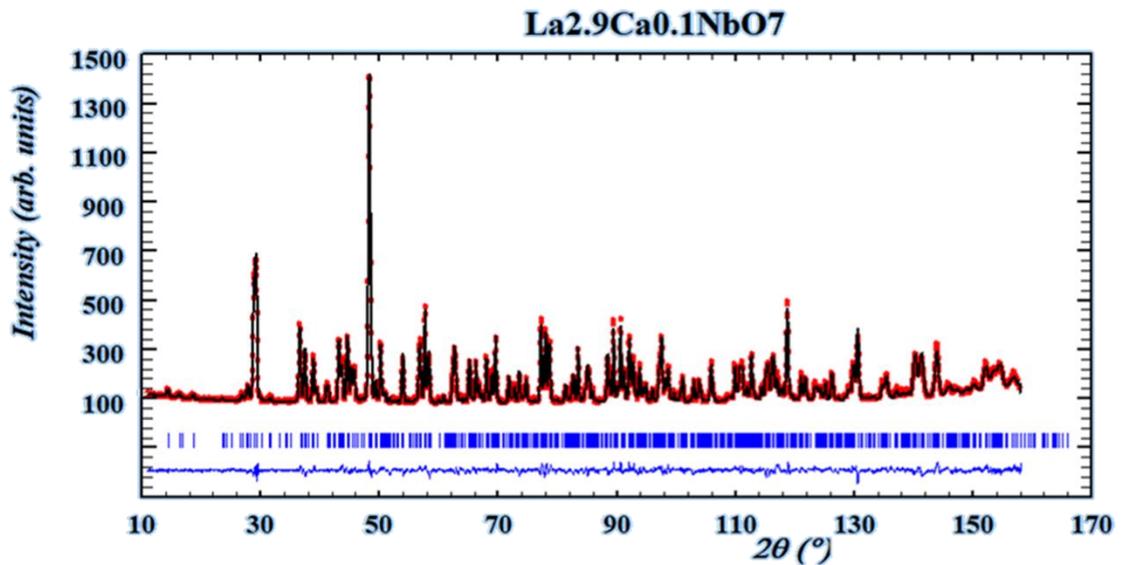


Fig. 24: Refinamiento Rietveld para un difractograma de neutrones correspondiente al compuesto  $\text{La}_{2.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NbO}_{6.95}$

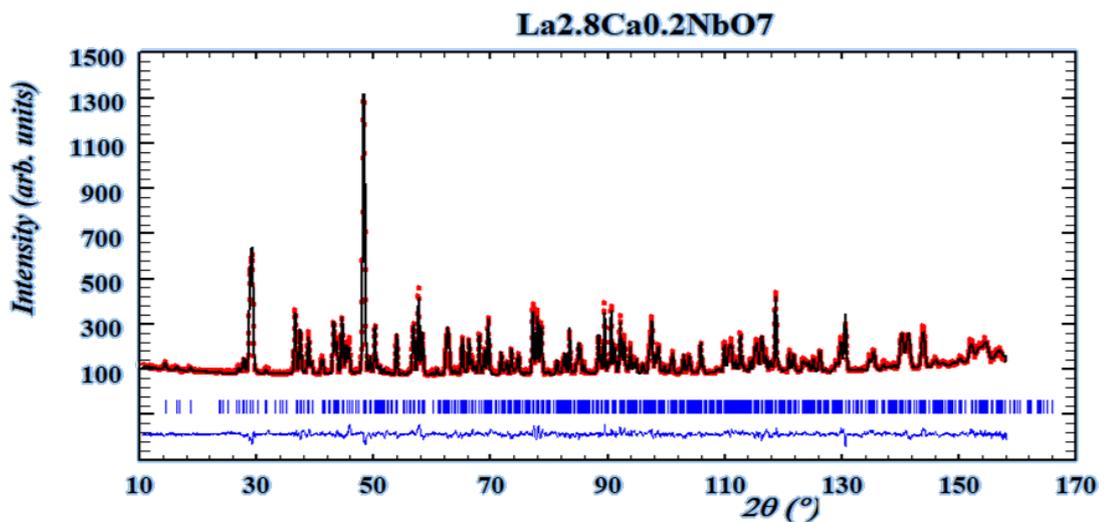


Fig. 25: Refinamiento Rietveld para un difractograma de neutrones correspondiente al compuesto  $\text{La}_{2.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NbO}_{6.9}$

## Propiedades eléctricas

Se ha estudiado la conductividad de los diferentes materiales mediante espectroscopía de impedancia compleja. En este trabajo solo se hará el estudio de la variación de la conductividad en el interior de grano. La determinación de la conductividad iónica en el límite de grano y en los procesos de electrodo será el objeto de trabajo futuro.

Para asegurar que un material tiene comportamiento de conductor protónico, normalmente se mide la conductividad de éste en dos ambientes diferentes: aire ambiente seco, y aire ambiente húmedo (explicación en el Anexo I). La conductividad protónica se pondrá de manifiesto, en general en el intervalo en torno a 400-600 °C, si

se observa un aumento significativo de la conductividad en ambiente húmedo frente a un ambiente seco (Fig. 26, 27 y 28).

A continuación, se muestra como varia la conductividad de los diferentes compuestos de esta serie en función de la temperatura (representación de Arrhenius) para la atmosfera de aire seco/húmedo en las fig. 26, 27 y 28.

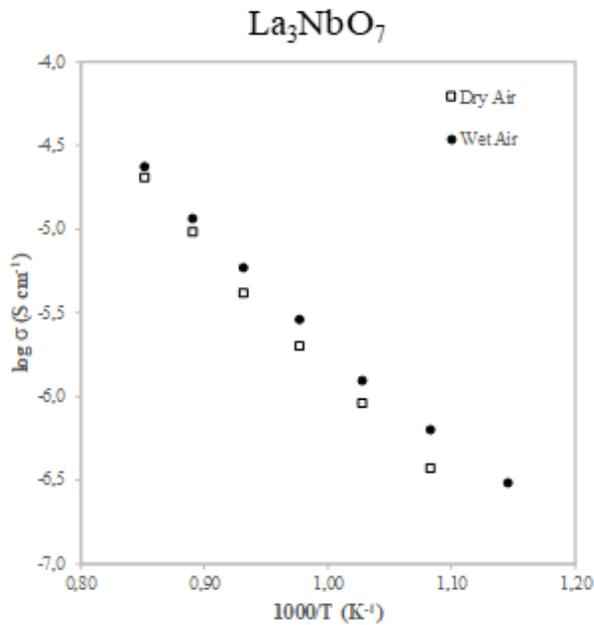


Fig. 26: Representación de Arrhenius en aire seco/húmedo para la muestra  $\text{La}_3\text{NbO}_7$

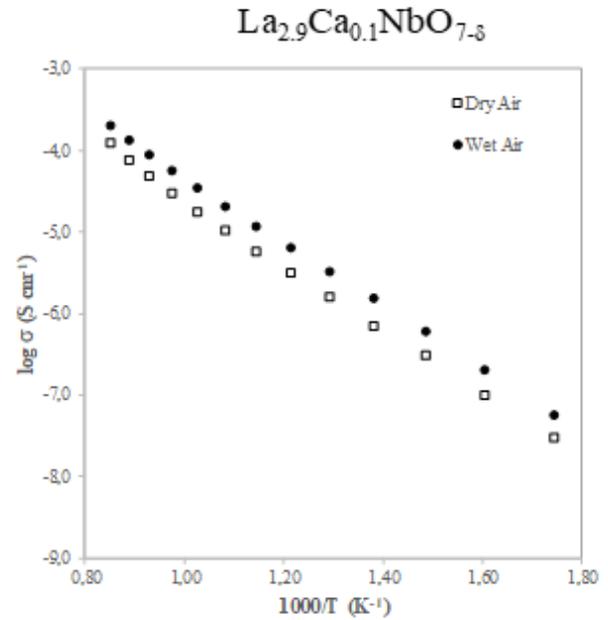


Fig. 27: Representación de Arrhenius en aire seco/húmedo para la muestra  $\text{La}_{2.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NbO}_{7-\delta}$

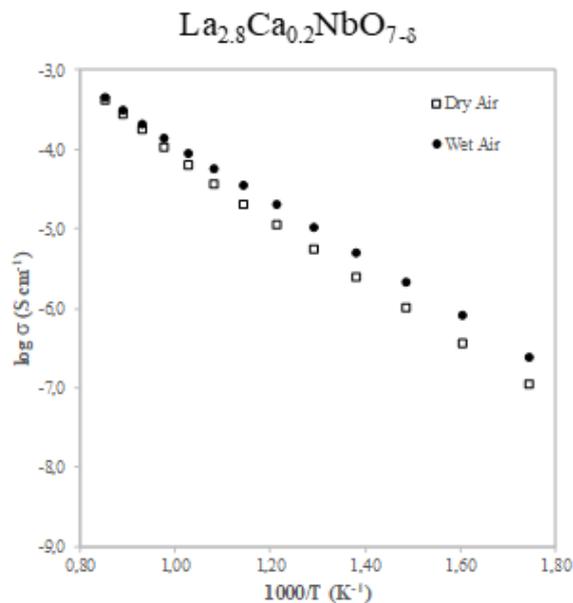


Fig. 28: Representación de Arrhenius en aire seco/húmedo para la muestra  $\text{La}_{2.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NbO}_{7-\delta}$

De las representaciones de Arrhenius se puede concluir que el material es conductor protónico, puesto que hay un aumento en las conductividades en atmósfera húmeda. También, se puede observar que la conductividad aumenta al aumentar la cantidad de calcio en la muestra, obteniéndose la conductividad más alta para la muestra de  $\text{La}_{2.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NbO}_{6.9}$ . Por otro lado, es de gran interés el estudio de la conductividad en función de la presión parcial de oxígeno puesto ningún material es conductor puramente iónico. En las Fig. 29, 30 y 31 se muestra como varia la conductividad de los materiales de esta serie en atmosfera de argón/5% hidrógeno en condiciones secas y húmedas:

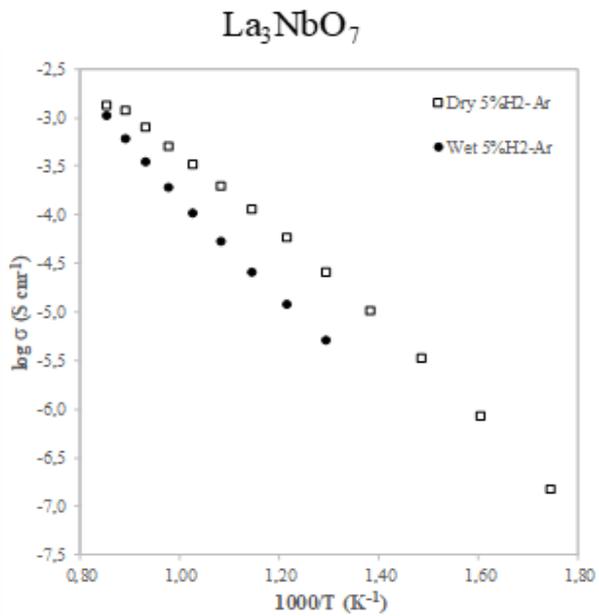


Fig. 29: Representacion de Arrhenius en Argon&Hidrogeno seco/húmedo para la muestra  $\text{La}_3\text{NbO}_7$

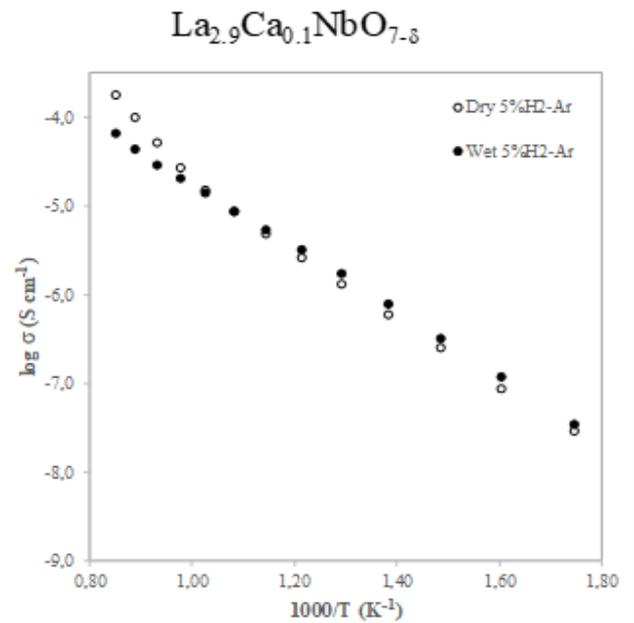


Fig. 30: Representación de Arrhenius en Argon&Hidrógeno seco/húmedo para la muestra  $\text{La}_{2.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NbO}_{7.8}$

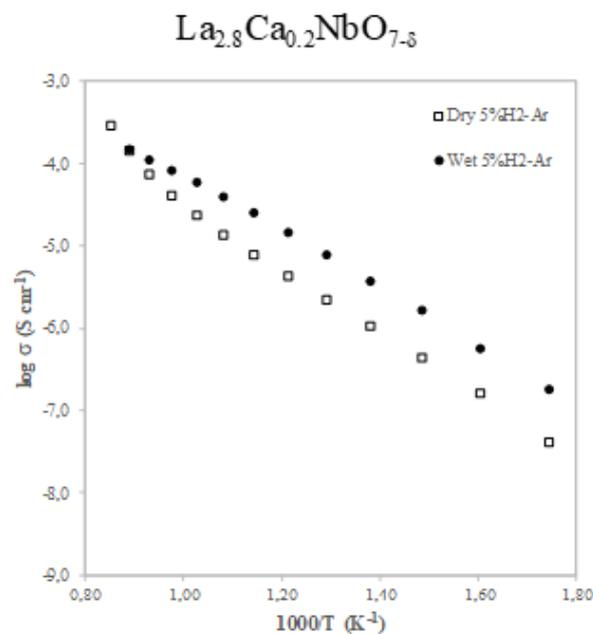


Fig. 31: Representación de Arrhenius en Argon&Hidrogeno seco/húmedo para la muestra  $\text{La}_{2.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NbO}_{6.9}$

Si prestamos atención a la Fig. 31 y se compara con la Fig. 29, se aprecia como la conductividad de la muestra  $\text{La}_{2.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NbO}_{6.9}$  aumenta considerablemente en atmosfera de 5% Hidrógeno con respecto a la de  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ . El aumento de la conductividad se ha asociado al cambio en el estado de oxidación de Niobio, que inicialmente se encuentra en estado +5 pero que se ha reducido debido a la presencia de hidrógeno en el ambiente. Este cambio en el estado de oxidación da lugar a una movilidad de electrones, y por tanto al aumento de la conductividad total, en este caso, debida al movimiento de electrones.

Por otro lado, se puede apreciar que a medida que se aumenta la cantidad de calcio, el material tiende a ser más conductor en atmosfera húmeda, por lo que queda en evidencia que el material presenta conductividad protónica. De manera singular, en el compuesto que no contiene calcio, la conductividad en aire seco es superior, esto se puede asociar a que no se ha esperado el tiempo suficiente hasta que el sistema alcance el equilibrio (Anexo 3), además de lo comentado anteriormente (conductividad mixta).

Si se comparan la Figura 30 y la 31 se puede apreciar como la conductividad es mayor cuando el contenido en calcio es 0.02. Se debe realizar un estudio a más concentraciones de Calcio para determinar el porcentaje de calcio con el que se alcanza el máximo, puesto que, en los casos estudiados en esta serie, la conductividad varia casi un orden de magnitud para las mismas condiciones de medida.

### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se ha analizado la morfología de la muestra mediante microscopía electrónica de barrido. Del mismo modo, se ha determinado la composición y la distribución atómica para cada una de las muestras mediante el análisis EDX.

La Fig. 32 muestra una imagen SEM tomada a una pastilla de la fase que no contiene calcio.

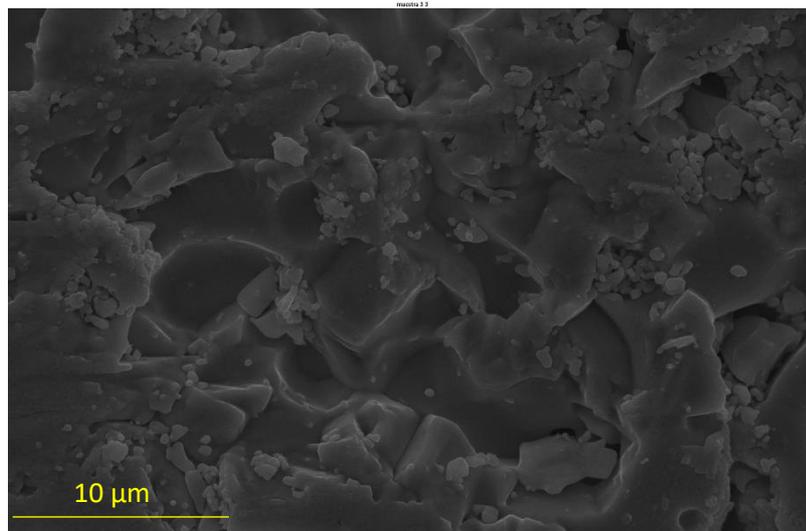


Fig. 32: Imagen SEM mostrando una cavidad de una pastilla de composición La<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>

Se puede apreciar de forma clara, como el interior de la pastilla esta formado por material perfectamente fusionado y denso. En cambio, en la superficie de la pastilla se aprecian cavidades y pequeños granos que no pudieron fusionarse con el resto del material y que fueron arrancados durante la preparación de la muestra.

La Fig. 33 muestra la distribución atómica en la muestra. Se puede afirmar que esta muestra no presenta segregación de fase, puesto que la distribución es homogénea.

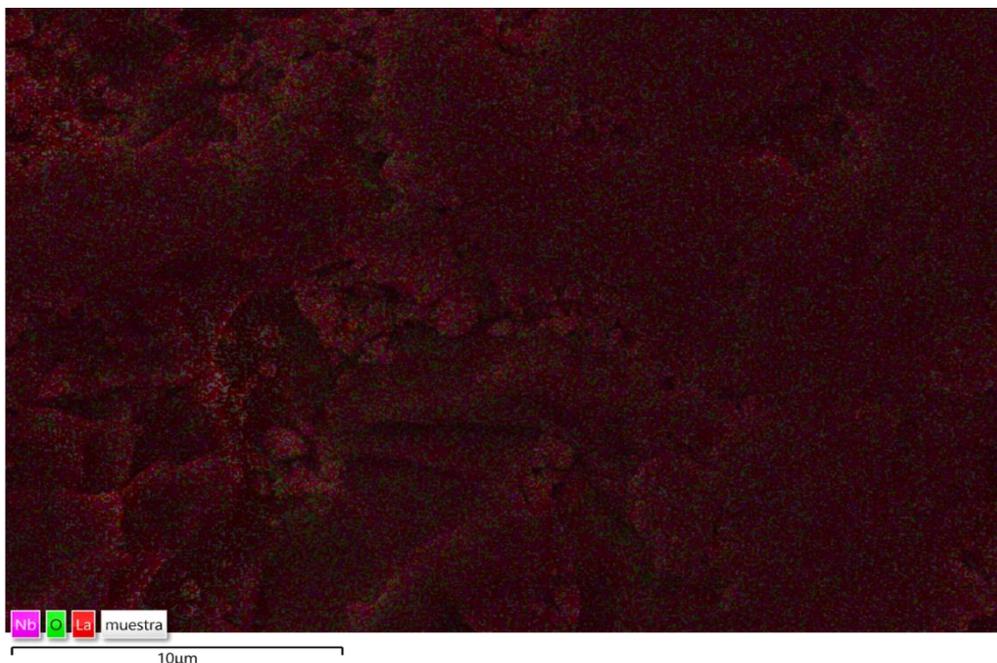


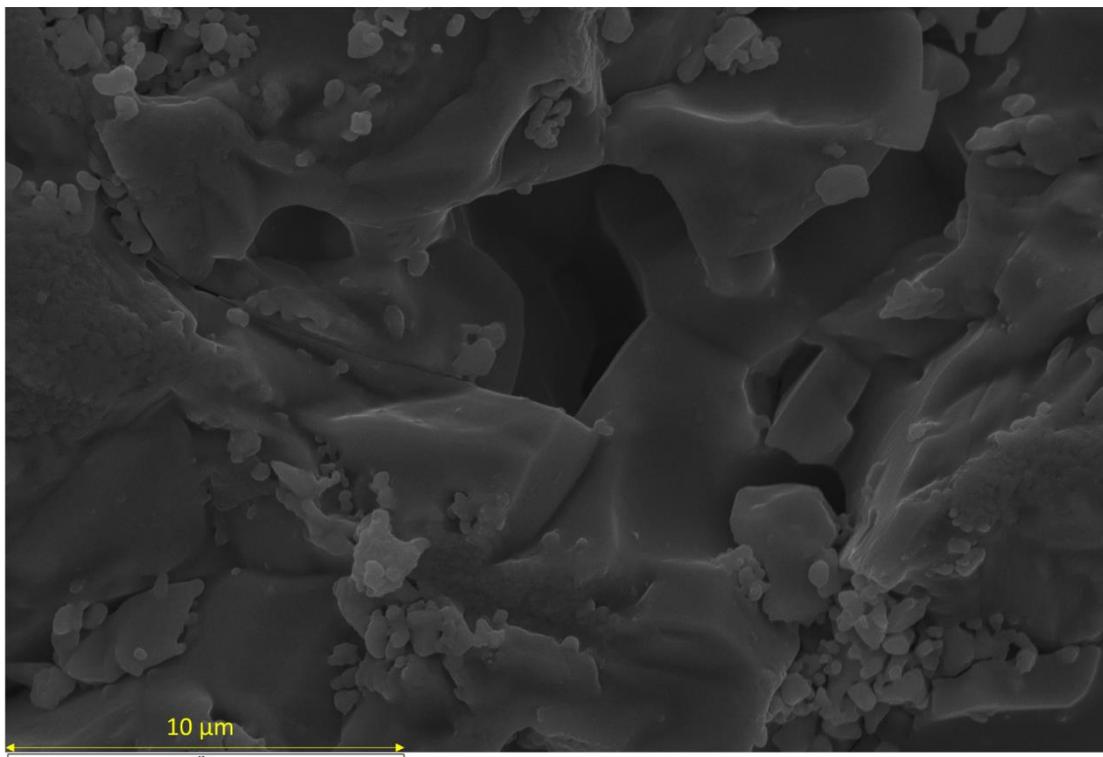
Fig. 33: Mapping de la distribución atómica en una muestra de La<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>

El análisis EDX de la muestra La<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>, da una relación atómica de 3:1 de La:Nb (Tab. 7). Esto está en acuerdo con la composición nominal.

**Tab. 7:** Análisis EDX de  
la muestra  $\text{La}_3\text{NbO}_7$

Átomo	Porcentaje
Lantano	32,59
Niobio	10,87
Oxígeno	56,54

En la Fig 34 se muestra una imagen SEM de la muestra que contiene calcio en relación  $x=0.1$ . En la imagen se aprecia el interior de un poro. Se puede comprobar como los granos se han fusionado correctamente dando lugar a una pastilla de buena densidad.



**Fig. 34:** Imagen SEM para la muestra  $\text{La}_{2.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NbO}_{6.95}$

En la Fig. 35 se muestra una imagen del mapping atómico sobre la muestra  $\text{La}_{2.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NbO}_{6.95}$ . En este caso, se puede apreciar ciertas regiones donde existe diferente distribución atómica. Esto indica la existencia de una fase secundaria a modo de impureza.

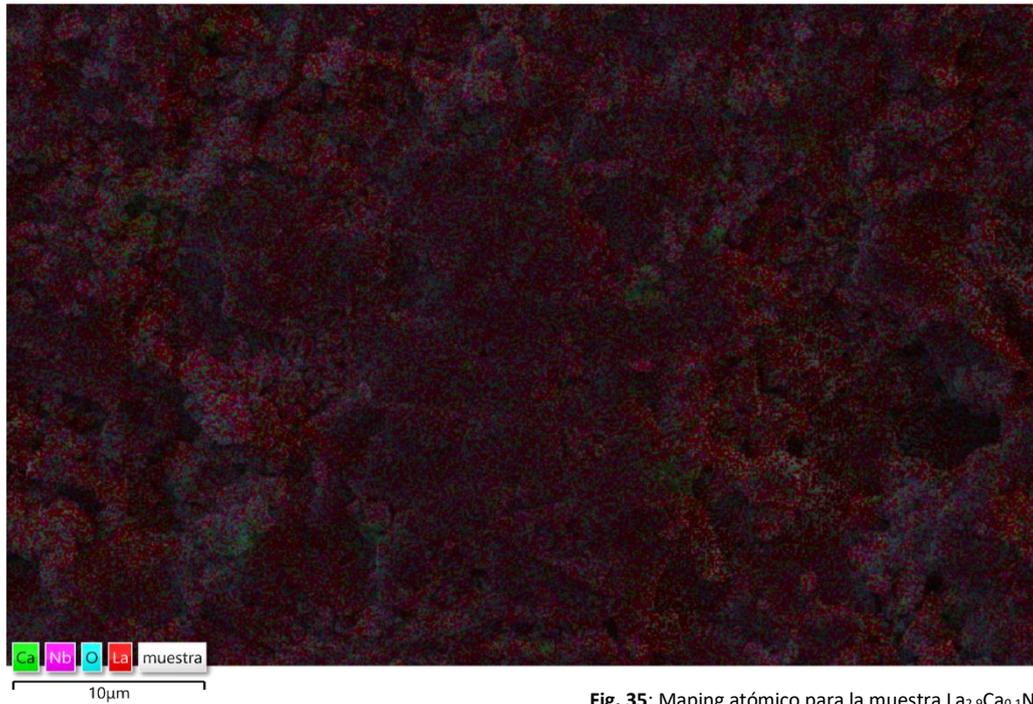


Fig. 35: Mapping atómico para la muestra  $\text{La}_{2.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NbO}_{6.95}$

La distribución de los átomos de calcio se muestra en la Fig. 36:

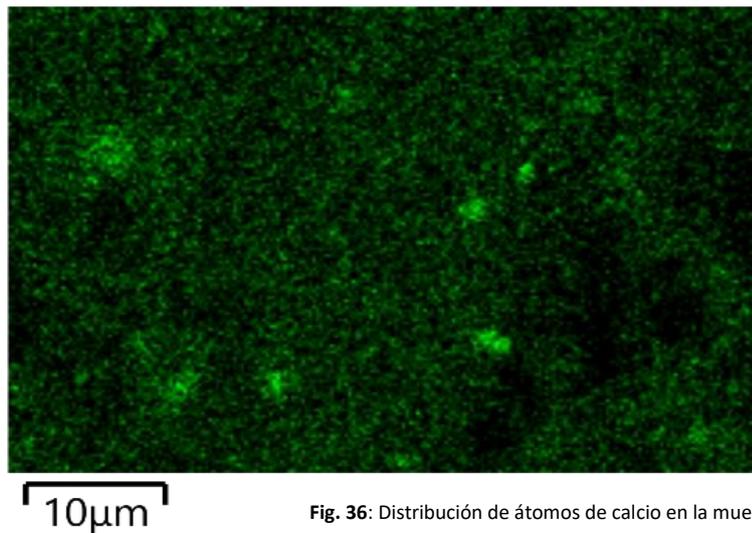


Fig. 36: Distribución de átomos de calcio en la muestra  $\text{La}_{2.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NbO}_{6.95}$

El análisis EDX de la muestra está acorde con lo previsto para este compuesto (Tabla 8).

**Tabla 8:** Análisis EDX de la muestra  $\text{La}_{2.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NbO}_{6.95}$

Átomo	Porcentaje
Lantano	30,73
Calcio	1,01
Niobio	9,6
Oxígeno	58,65

En la Fig. 37 se muestra una imagen SEM para la muestra cuyo contenido en calcio es  $x=0.2$ . Se puede apreciar fácilmente como la muestra está formada por granos unidos entre sí.

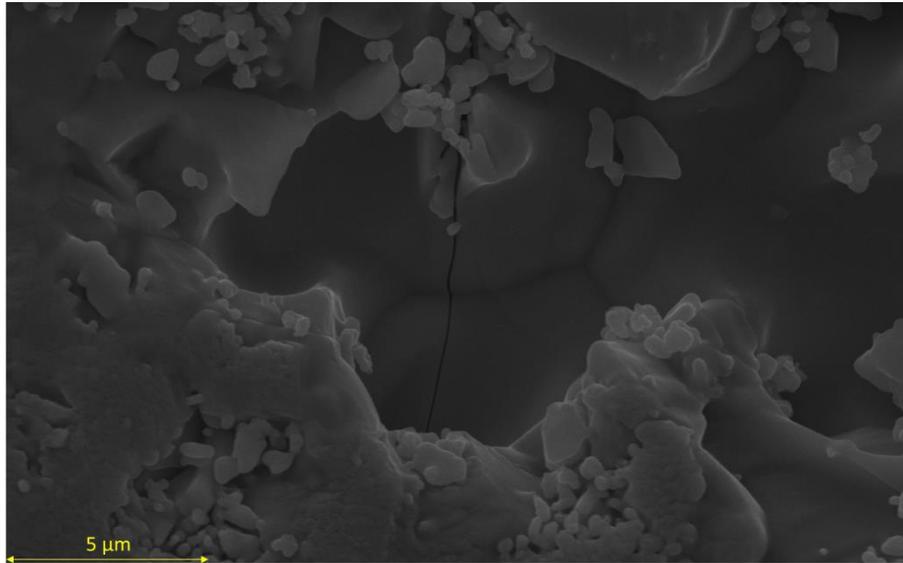


Fig. 37: Imagen SEM donde se observa los granos que componen una muestra de  $\text{La}_{2.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NbO}_{6.9}$

En la Fig. 38 se muestra el mapping de la distribución atómica para la misma muestra. En ella se puede distinguir diferentes regiones de color naranja intenso correspondiente a los átomos de calcio.

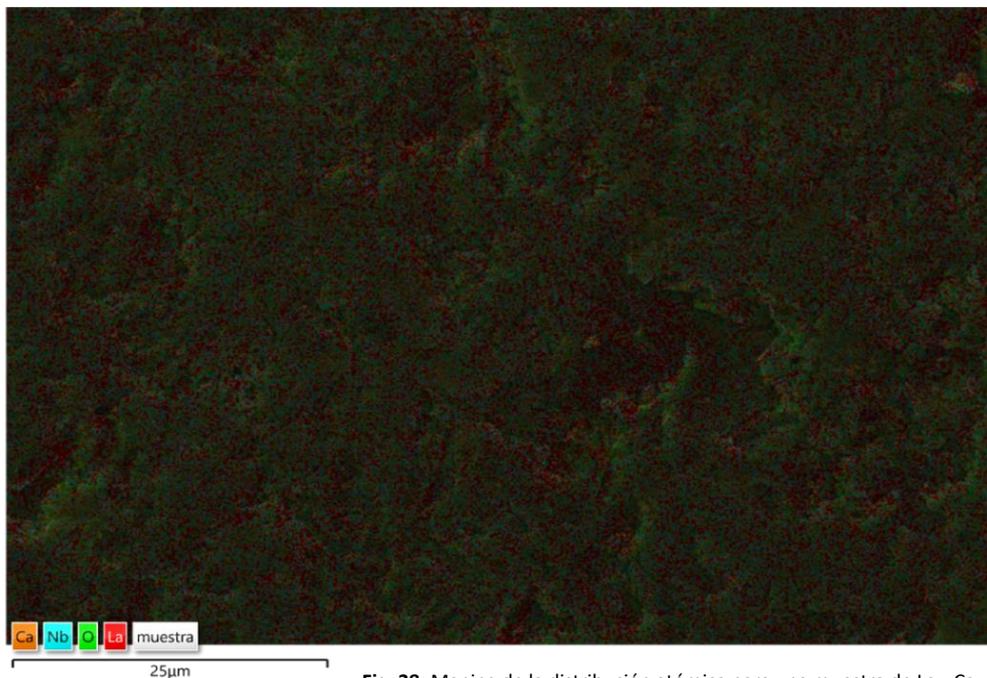


Fig. 38: Mapping de la distribución atómica para una muestra de  $\text{La}_{2.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NbO}_{6.9}$

En la Fig. 39 se demuestra que la distribución de átomos de calcio no es homogénea en esta fase.

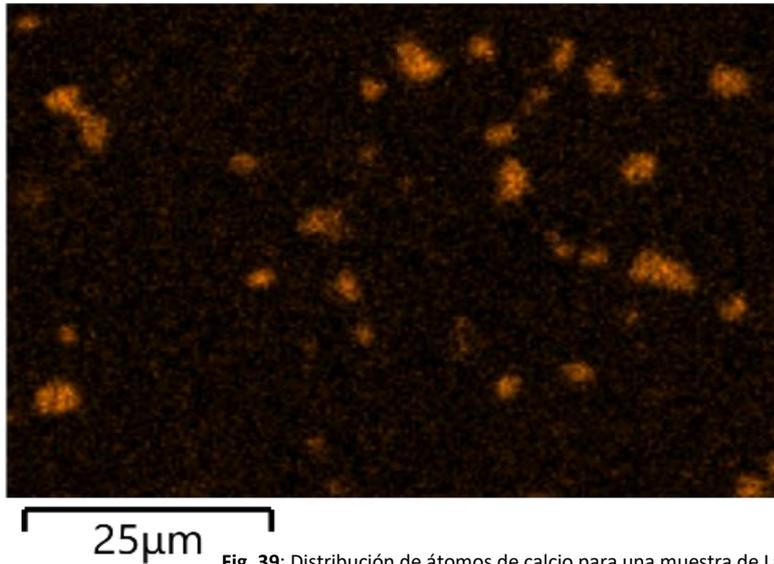


Fig. 39: Distribución de átomos de calcio para una muestra de  $\text{La}_{2.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NbO}_{6.9}$

En lo que respecta al análisis EDX de la muestra (Tabla 9), la estequiometría está en buen acuerdo con lo esperado, aunque como ya se ha comentado, se debe tener en cuenta que la muestra presenta segregación de fases. El análisis EDX tan sólo muestra el promedio atómico de una determinada región.

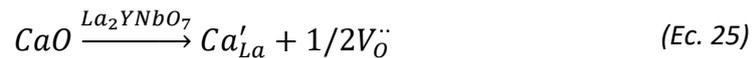
**Tabla 9:** Análisis EDX  
para una muestra de  
 $\text{La}_{2.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NbO}_{6.9}$

Átomo	Porcentaje
Lantano	29,83
Calcio	2,14
Niobio	11,04
Oxígeno	56,99

## ESTUDIO DE LA SERIE $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{YNbO}_{7-\delta}$

En este capítulo se abordará la síntesis, determinación estructural y caracterización eléctrica de la serie de compuestos  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{YNbO}_{7-\delta}$  con  $x=0.0, 0.1$  y  $0.2$

Como en el caso de la serie anterior, la fase que no contiene calcio es muy resistiva. Al añadir átomos de calcio se generan vacantes de oxígeno favoreciendo el transporte iónico. La generación de vacantes se produce mediante la siguiente reacción:



Calcular el valor de  $\delta$  es fundamental para determinar el peso molecular del compuesto. En esta serie de compuestos, un átomo de lantano es intercambiado por un átomo de Ytrio. Para el caso genérico de la serie:

$$3 \cdot (2 - x)\{\text{La}^{3+}\} + 2 \cdot x\{\text{Ca}^{2+}\} + 3\{\text{Y}^{3+}\} + 5\{\text{Nb}^{5+}\} = 2 \cdot (7 - \delta)\{\text{O}^{2-}\} \quad (\text{Ec. 26})$$

$$14 - x = 14 - 2\delta$$

$$\delta = \frac{x}{2}$$

### Síntesis

Para esta serie se ha utilizado tanto la síntesis por el método de liofilización como la del método sol-gel.

La mayoría de las síntesis se realizaron por liofilización, donde también se tuvo que modificar el método general. En este caso, se añadió EDTA en una relación 3:4 EDTA: metal. En una síntesis típica, se pesa la cantidad estequiométrica de óxidos de itrio y lantano, así como, la cantidad estequiométrica de oxalato de niobio y amonio. Los óxidos fueron disueltos en 5ml de ácido nítrico, mientras que el oxalato de niobio se disolvió en agua. Una vez se tienen las disoluciones por separado, se vierten en un determinado orden sobre la disolución de EDTA (niobio, calcio, itrio y por último lantano). El volumen final se ajusta a 150ml. El pH juega un papel importante en esta síntesis, cuyo valor final debe fijarse en 7,6.

Por otro lado, también se realizó la síntesis del compuesto que no contiene calcio mediante el método sol gel. Como en el caso de la liofilización, se realizaron diversas disoluciones que contienen los iones metálicos. Una vez se tienen los iones en disolución, se añadió ácido cítrico hasta obtener una concentración 2M aproximadamente [47] y se ajusta el pH (pH=7) hasta obtener una disolución transparente. A continuación, se calentó lentamente hasta la formación de un gel, prestando especial atención a la posible aparición de precipitado. Una vez se formó el

gel, se calentó hasta que arde descomponiendo el precipitado y dando lugar a un sólido de color negro (Fig. 40a). Por último, con el fin de eliminar los posibles restos de materia orgánica, los residuos se volvieron a calcinar a 600°C durante 6 horas.



Fig. 40: Síntesis sol gel del compuesto  $\text{La}_2\text{YNbO}_7$ : a) precursor obtenido mediante sol-gel y b) producto final calcinado a 1000°C

### Tratamiento térmico

Con el fin de obtener la mayor densidad posible, se aplicaron diferentes programas térmicos a diversas muestras. En primer lugar, se estudió la densidad en pastillas realizadas con producto calcinado a 1000°C. Los datos de densidad obtenidos para las diferentes pastillas se muestran en la Tabla 10.

**Tabla 10:** Tratamientos térmicos y densidades para varias muestras de la serie  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{YNbO}_{7-\delta}$

Compuesto	Calentamiento	Meseta	Tiempo	Enfriamiento	Densidad
$\text{La}_2\text{YNbO}_7$	5°C/min	1500°C	24 h	TA	5,1 g/cm <sup>3</sup>
$\text{La}_2\text{YNbO}_7$	5°C/min	1450°C	12 h	TA	4,59 g/cm <sup>3</sup>
$\text{La}_2\text{YNbO}_7$	5°C/min	1450°C	48 h	TA	5,19 g/cm <sup>3</sup>
$\text{La}_2\text{YNbO}_7$	5°C/min	1450°C	24 h	TA	5,27 g/cm <sup>3</sup>
$\text{La}_2\text{YNbO}_7$	5°C/min	1400°C	24 h	TA	4,63 g/cm <sup>3</sup>

La densidad teórica de  $\text{La}_2\text{YNbO}_7$  es de 6.02 g/cm<sup>3</sup>. La baja densidad obtenida se debe al proceso de calcinación a alta temperatura previo al sinterizado. Al elevar la temperatura hasta los 1000°C se favorece el crecimiento de los granos del material, por lo que, al someter al material al proceso de sinterizado los granos crecen de modo que se crean interacciones entre ellos dando lugar a la aparición de huecos y cavidades y por

tanto a una baja densidad. Con el fin de evitar este problema, se planteó un proceso de calcinación a 600°C durante 6 horas. Los datos de las densidades del material con el nuevo tratamiento térmico a menor temperatura se muestran en la Tabla 11.

**Tabla 11:** Tratamientos térmicos y densidades para el sistema  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{YNbO}_{7-\delta}$

Compuesto	Ascenso	Mesesta	Tiempo	Descenso	Densidad
$\text{La}_2\text{YNbO}_7$	5°C/min	1450°C	24 h	TA	5,56 g/cm <sup>3</sup>
$\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{YNbO}_{6,95}$	5°C/min	1450°C	24 h	TA	5,11 g/cm <sup>3</sup>
$\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{YNbO}_{6,9}$	5°C/min	1450°C	24 h	TA	4,84 g/cm <sup>3</sup>

En la Tabla 12 se muestran las densidades obtenidas para los materiales de esta serie y que fueron caracterizados eléctricamente:

**Tabla 12:** Densidades experimental, teórica y relativa del sistema  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{YNbO}_{7-\delta}$  para  $x=0.0, 0.1$  y  $0.2$

Compuesto	Dens. Exp	Dens. Teo	Dens. Rel
$\text{La}_2\text{YNbO}_7$	5,43 g/cm <sup>3</sup>	6,02 g/cm <sup>3</sup>	90%
$\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{YNbO}_{6,95}$	5,38 g/cm <sup>3</sup>	5,91 g/cm <sup>3</sup>	91%
$\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{YNbO}_{6,9}$	5,42 g/cm <sup>3</sup>	5,81 g/cm <sup>3</sup>	93%

### Difracción de rayos x

En esta serie de compuestos se ha estudiado mediante difracción de rayos x la posible segregación de fases utilizando diferentes métodos de síntesis, la posible influencia de la temperatura en el proceso de sinterización, así como el cambio en la estructura por encima de los 1000°C.

En primer lugar, se realizó un estudio de la influencia del método de síntesis en la estructura final del compuesto (Fig. 41). Para ello, se estudiaron diversas muestras de la fase  $\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{YNbO}_{6,95}$  sintetizadas en diferentes condiciones y aplicando el mismo tratamiento de sinterizado.

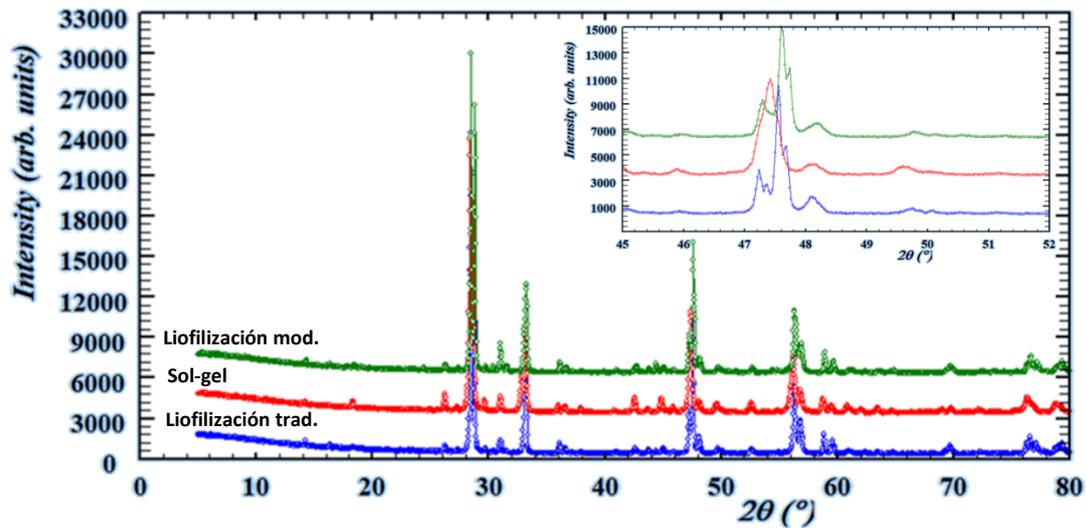


Fig. 41: Difractogramas de  $\text{La}_2\text{YNbO}_7$  sintetizados por liofilización tradicional, por sol-gel y por el método de liofilización modificado para el compuesto  $\text{La}_2\text{YNbO}_7$

Se puede observar que en la síntesis realizada por sol-gel, aparece una impureza a 18 grados ( $2\theta$ ). Asimismo, este tipo de síntesis da lugar a una menor definición de los picos. Por otro lado, se puede observar como para el método de liofilización modificado, los picos se desplazan ligeramente hacia ángulos mayores (aproximadamente 1 grado), dando lugar a un volumen de celda unidad inferior al que se obtiene por el método de liofilización tradicional.

Otro de los estudios realizados mediante difracción de rayos x fue la posible influencia de la temperatura de sinterización sobre la estructura del compuesto (Fig. 42).

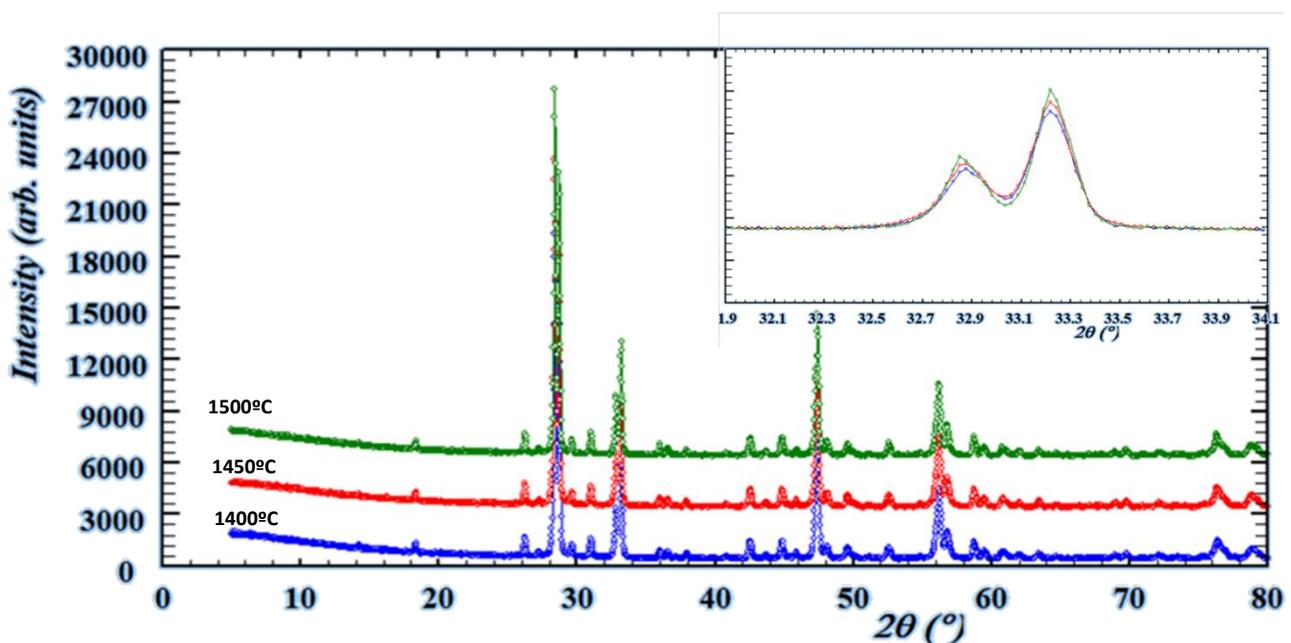


Fig. 42: Difractogramas de  $\text{La}_2\text{YNbO}_7$  para diferentes temperaturas.

También se ha podido comprobar que el material presenta una estructura diferente a una temperatura mucho más baja del orden de los 1000°C. Cuando el precursor se calcina a solo a 1000°C (Fig. 43) el producto obtenido presenta estructura tipo fluorita [48] (Fig. 43).

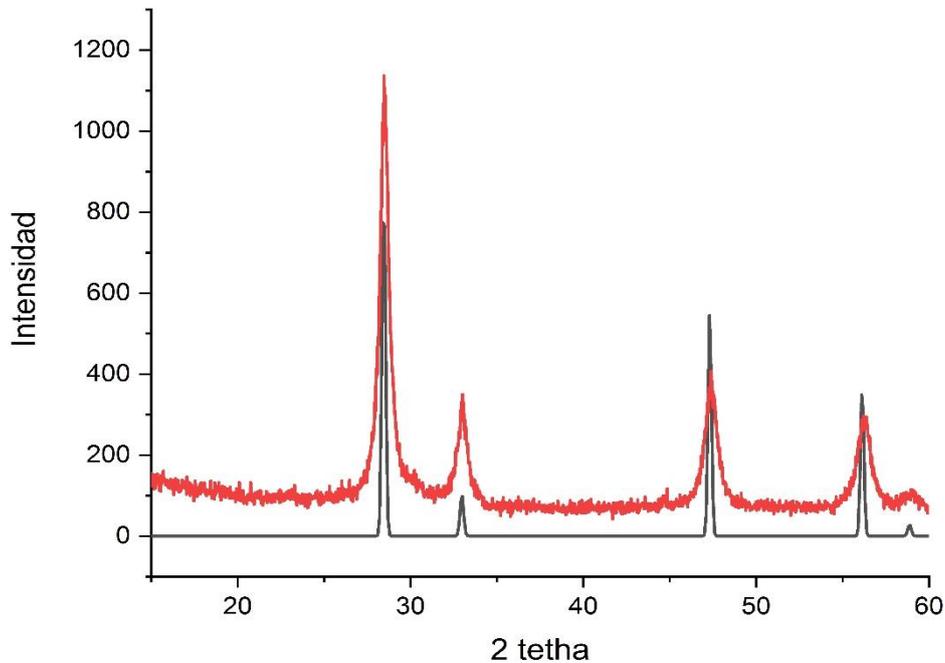


Fig. 43: Difractograma experimental y de referencia con estructura fluorita para el compuesto La<sub>2</sub>YNbO<sub>7</sub>

Debido a la temperatura que se alcanza en el proceso de sinterización, los átomos poseen mayor energía y tienen la capacidad de reorganizarse dando lugar a cambios en la estructura. En los difractogramas del material sinterizado a 1450°C, se puede apreciar como aparecen una serie de picos nuevos, esto implica una transición de fase, que va desde la fase fluorita a la fase Weberita.

Por último, también se ha estudiado la estructura en función de la sustitución de átomos de lantano por átomos de calcio (Fig. 45). Se puede apreciar que en la muestra de La1.9 aparecen varios picos que en las otras muestras no, lo que quiere indicar que para esa muestra puede existir una ligera segregación de fases (La posibilidad de contaminación cruzada queda descartada puesto que las síntesis se realizan el mismo día, con los mismos reactivos y la misma instrumentación. Por otro lado, la muestra La1.8 sintetizada mediante sol-gel también presenta los mismos picos, reforzando por tanto la suposición de cierto grado de segregación de fases).

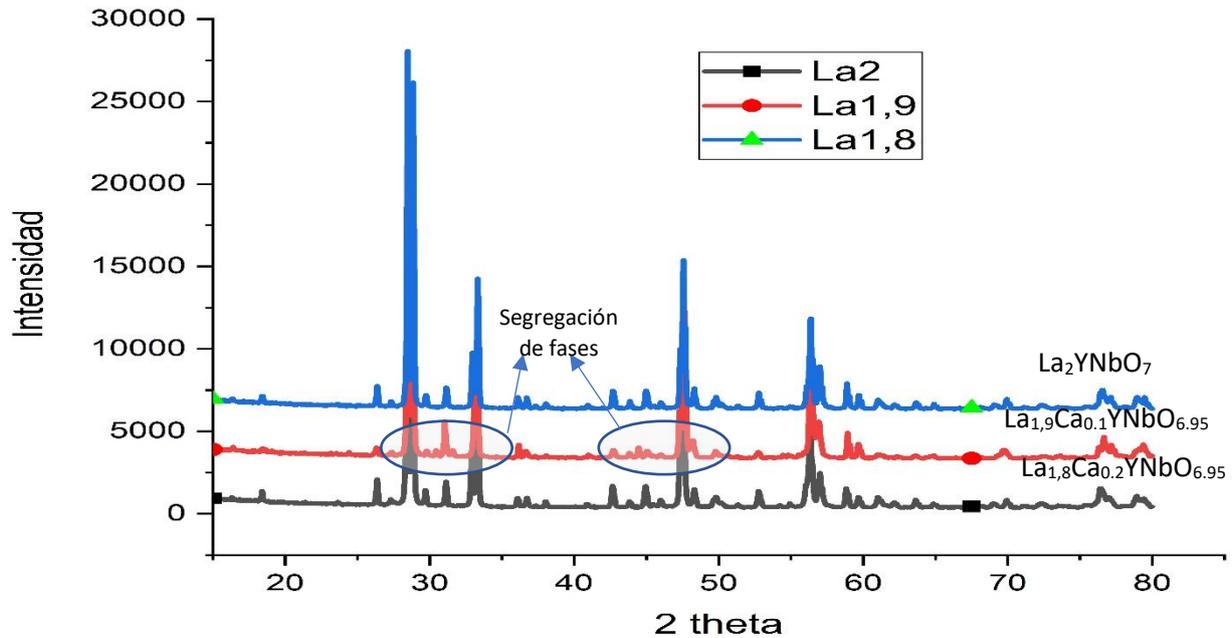


Fig. 45: Difractogramas correspondientes a las diferentes muestras de la serie  $\text{La}_2\text{YNbO}_7$

Se ha realizado refinamiento Rietveld para cada uno de los compuestos (Anexo II), los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 13:** Parámetros de celda y de refinamiento obtenidos para el sistema  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{YNbO}_7$

Compuesto	a (Å)	b(Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	$\chi^2$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
$\text{La}_2\text{YNbO}_7$	7,68558	10,8882	7,53901	630,880	3,06	12,2	11,8	6,76
$\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{YNbO}_{6,95}$	7,69371	10,8363	7,56427	630,643	4,74	16,7	15,4	7,07
$\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{YNbO}_{6,9}$	7,54312	10,8785	7,68477	630,596	4,63	16,3	14,9	6,93

De los datos que se muestran en la Tabla 13 se puede extraer que el volumen de la celda unidad disminuye al aumentar el contenido de calcio tal y como es de esperar debido al menor radio iónico del calcio. Los difractogramas de la serie derivada de  $\text{La}_2\text{YNbO}_7$ , se ha refinado por el método de Rietveld en el sistema ortorrómbico y con el grupo espacial  $Pnma$  que, como en el caso del sistema  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , presenta una estructura tipo Weberita.

## Caracterización eléctrica

Se ha estudiado la conductividad de los diferentes materiales mediante espectroscopía de impedancia compleja. En este trabajo solo se hará el estudio de la variación de la conductividad en el interior de grano. La determinación de la conductividad iónica en el límite de grano y en los procesos de electrodo será el objeto de trabajo futuro.

En primer lugar, se estudió la variación de la conductividad (húmedo/seco) tanto en atmosfera de aire ambiente como de una mezcla del 5% de hidrógeno en argón. En la Fig. 46 se muestra la representación de Arrhenius para la muestra  $\text{La}_2\text{YNbO}_7$ .

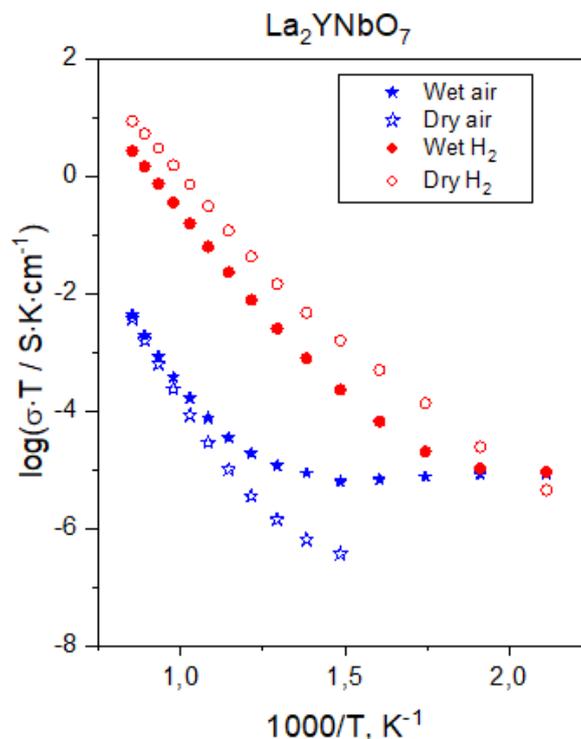


Fig. 46: Representación de Arrhenius en diferentes condiciones atmosféricas para la muestra

A simple vista se aprecia una diferencia de conductividad en casi dos órdenes de magnitud entre los dos tipos de atmosfera (aire/hidrógeno). La variación tan brusca de conductividad se puede asociar a un cambio en el estado de oxidación del niobio por reducción, dando lugar a una importante contribución de conductividad electrónica, en este caso de tipo n. No obstante, el material también presenta conductividad protónica, puesto que para un mismo ambiente (aire) la conductividad aumenta en aire húmedo con respecto a la de aire seco (Fig. 46).

Por otra parte, si se presta atención a la conductividad en ambiente de aire húmedo, se observa como ésta aumenta ligeramente a una temperatura relativamente baja, para

finalmente decaer. Este es un comportamiento extraño, y son necesarias más ensayos para poder encontrar una explicación. Se ha planteado la hipótesis de que, a una determinada temperatura, el agua ambiente se quede retenida en la muestra, manteniendo constante la conductividad, incluso aumentándola ligeramente.

En la Fig. 47 se muestra la representación de Arrhenius para la composición  $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{YNbO}_{6.95}$  en diferentes condiciones.

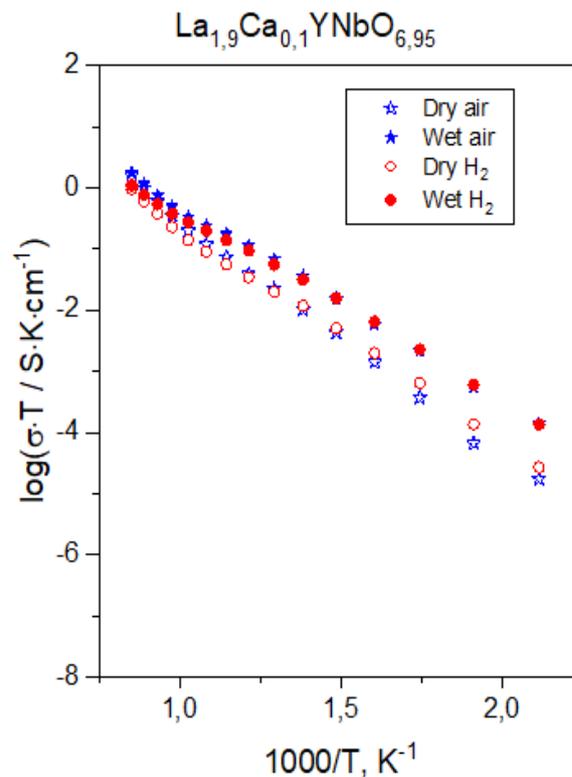


Fig. 47: Representación de Arrhenius en diferentes condiciones atmosféricas

Se puede comprobar que el material es conductor iónico a baja temperatura, puesto que la conductividad varía casi un orden de magnitud en función de si los gases están secos o húmedos, aumentando en presencia de humedad puesto que se generan portadores de carga (véase Anexo 1). Este comportamiento se acentúa más cuando la atmósfera es una mezcla del 5% de hidrógeno en argón. A elevadas temperaturas la conductividad es similar para todas las condiciones medidas, como es de esperar para este tipo de conductores protónicos cerámicos.

Por otra parte, la adición de calcio contribuye a evitar la reducción del niobio, reduciendo la contribución electrónica a la conductividad total. Del mismo modo, la adición de calcio aumenta la conductividad en más de dos órdenes de magnitud respecto de la fase que no contiene calcio.

En la Fig. 48 se muestra las diferentes medidas de conductividad realizadas a la muestra  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{YNbO}_{6.9}$

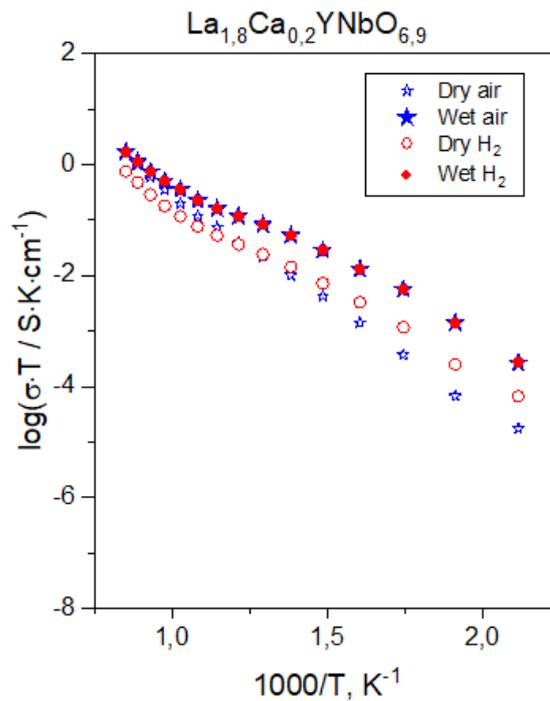


Fig. 48: Representación de Arrhenius en diferentes condiciones atmosféricas

Este compuesto,  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{YNbO}_{6.9}$ , presenta un comportamiento muy similar al ofrecido por la composición anterior. De manera análoga, se puede afirmar que este compuesto es conductor cerámico protónico, puesto que existe una variación considerable de la conductividad cuando hay agua presente en los gases del medio. No se aprecia ningún cambio brusco en la conductividad, por lo que un proceso redox queda descartado.

### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se ha analizado la morfología de la muestra mediante microscopía electrónica de barrido. Del mismo modo, se ha determinado la composición y la distribución atómica para cada una de las muestras mediante el análisis EDX.

La Fig. 49 muestra una imagen SEM de la muestra  $\text{La}_2\text{YNbO}_7$ . En ella se pueden apreciar los diferentes granos que dan lugar al material de alta densidad.

Por otra parte, la Fig. 50 muestra un mapping de la distribución atómica en la muestra. Se puede apreciar fácilmente que la distribución atómica es uniforme por todo el material. Esto indica que no se ha formado ninguna fase secundaria, ni que existe contaminación con otros materiales.

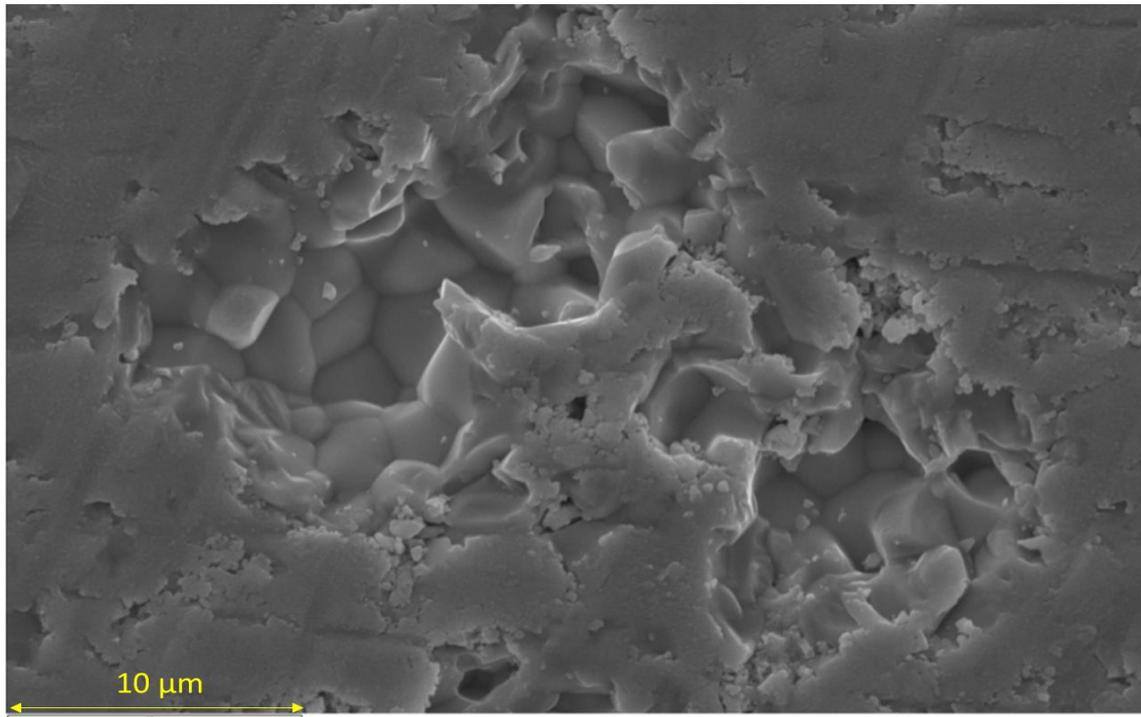


Fig. 49: Imagen SEM donde se muestran los granos que forman el material La<sub>2</sub>YNbO<sub>7</sub>

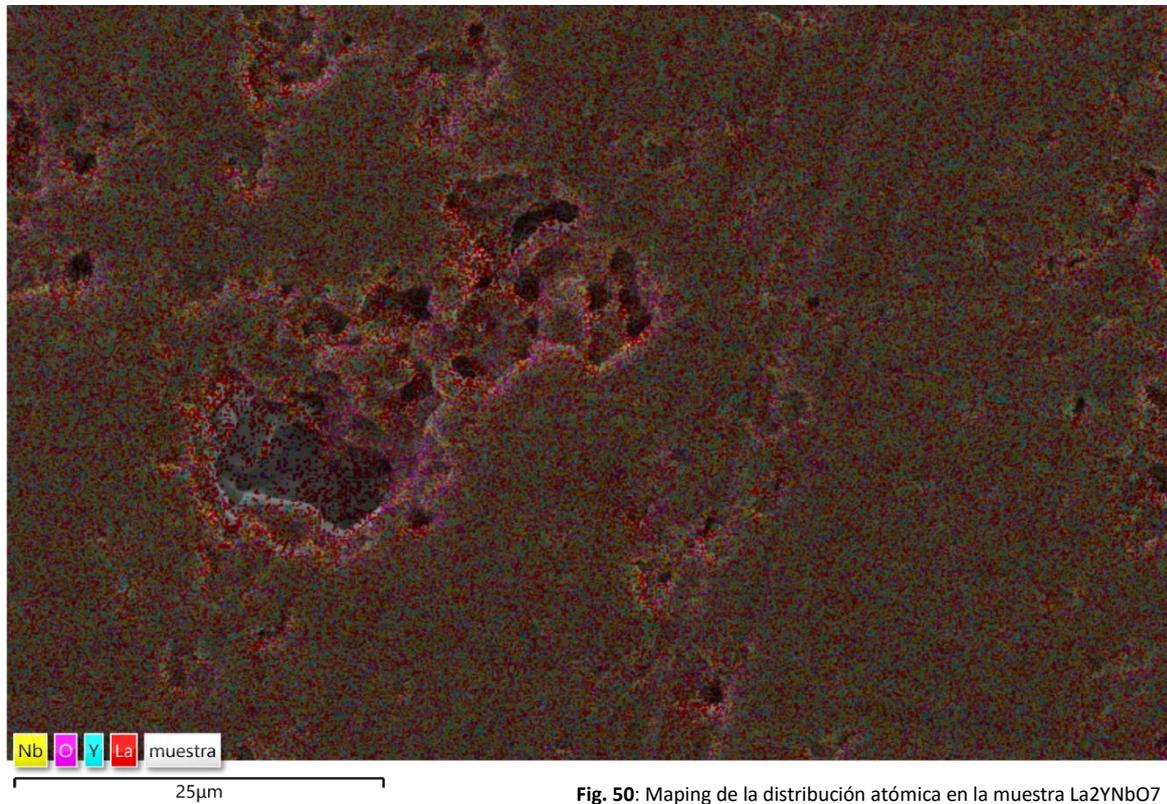


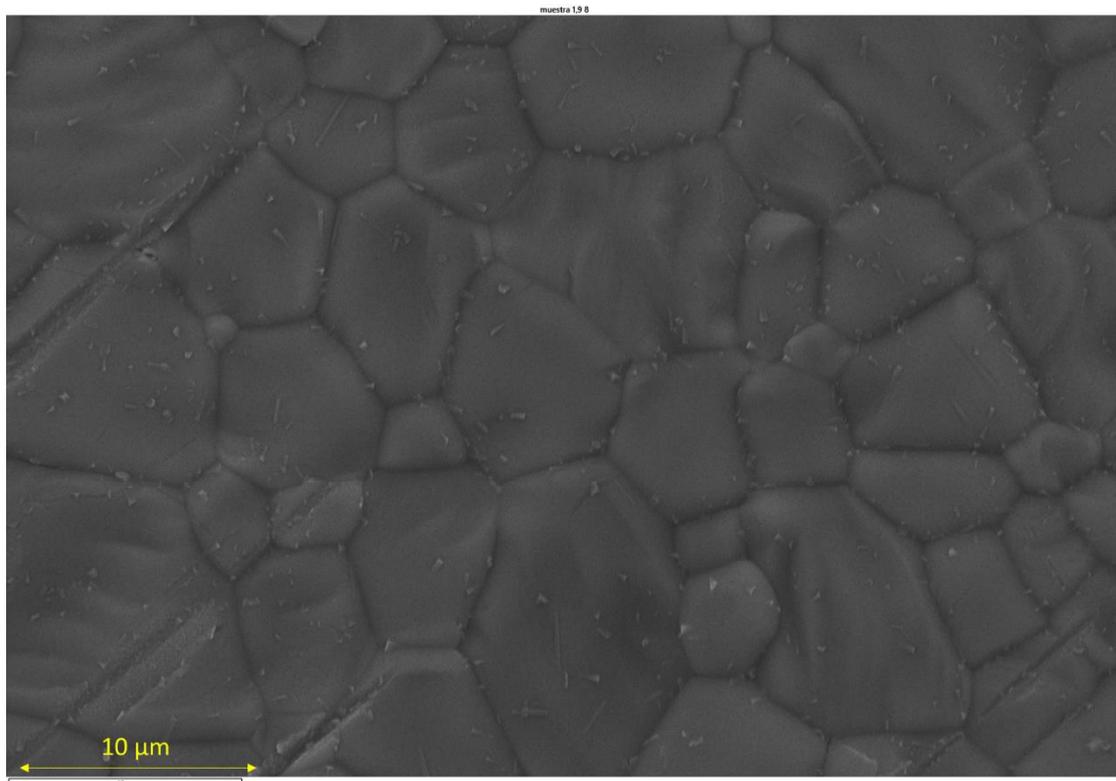
Fig. 50: Mapping de la distribución atómica en la muestra La<sub>2</sub>YNbO<sub>7</sub>

El análisis composicional mediante EDX se muestra en la Tabla 14. Como se puede observar, las proporciones atómicas están en buen acuerdo con la estequiometría del compuesto que se pretende conseguir.

**Tabla 14:** Análisis EDX de  $\text{La}_2\text{YNbO}_7$

Átomo	Porcentaje
Lantano	22
Ytrio	11,56
Niobio	11,04
Oxígeno	55,41

En la Fig. 51 se muestra una imagen SEM de la muestra  $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{YNbO}_{6.95}$ . Se aprecia claramente que la muestra está compuesta por diferentes granos unidos entre sí.



**Fig. 51:** Imagen SEM que muestra los diferentes granos en una muestra de  $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{YNbO}_{6.95}$

En esta muestra se puede apreciar el patrón clásico para materiales densos de este tipo. No se aprecian grandes oquedades a simple vista, confirmando la buena densidad obtenida experimentalmente.

Del mismo modo que en los casos anteriores, se realizó un mapping con la distribución atómica en una determinada región (Fig. 52). En este caso, se pueden diferenciar

claramente dos regiones para los átomos de calcio. Esto hace pensar que existe segregación de fases, tal y como se predijo en el análisis de DRX.

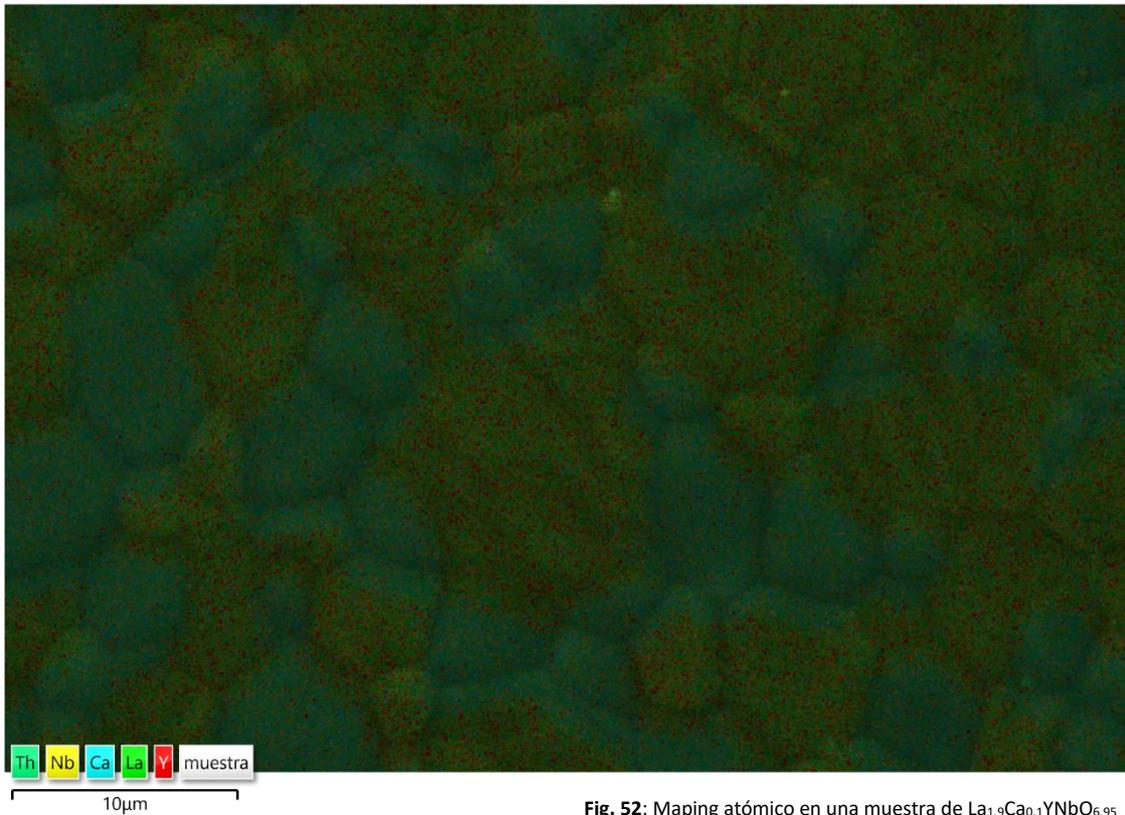


Fig. 52: Mapping atómico en una muestra de  $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{YNbO}_{6.95}$

Los átomos de itrio y de lantano tienden a distribuirse de manera homogénea en su fase. Por el contrario, en el caso del niobio (Fig. 53), se aprecia cierta tendencia a asociarse con los átomos de calcio (Fig. 54), dando lugar a la nueva fase.

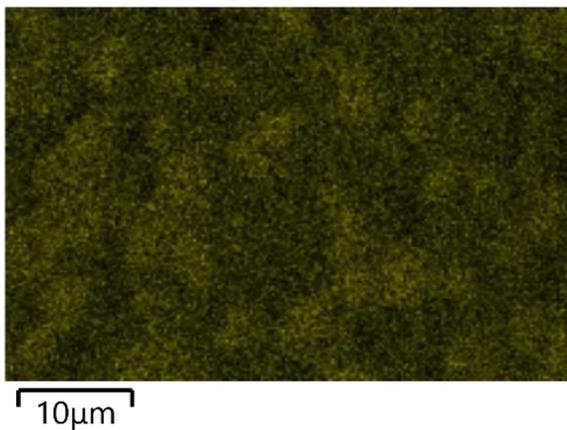


Fig. 53: Mapping atómico de niobio en la muestra de  $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{YNbO}_{6.95}$

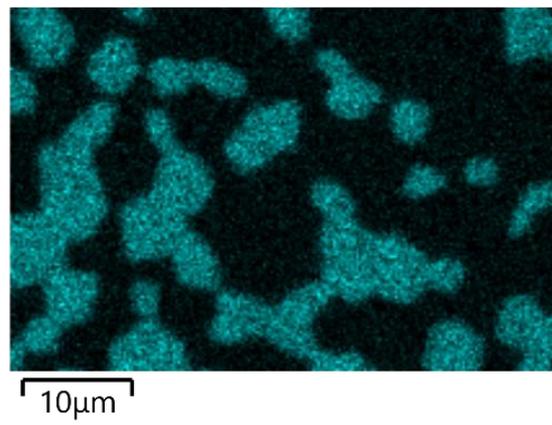


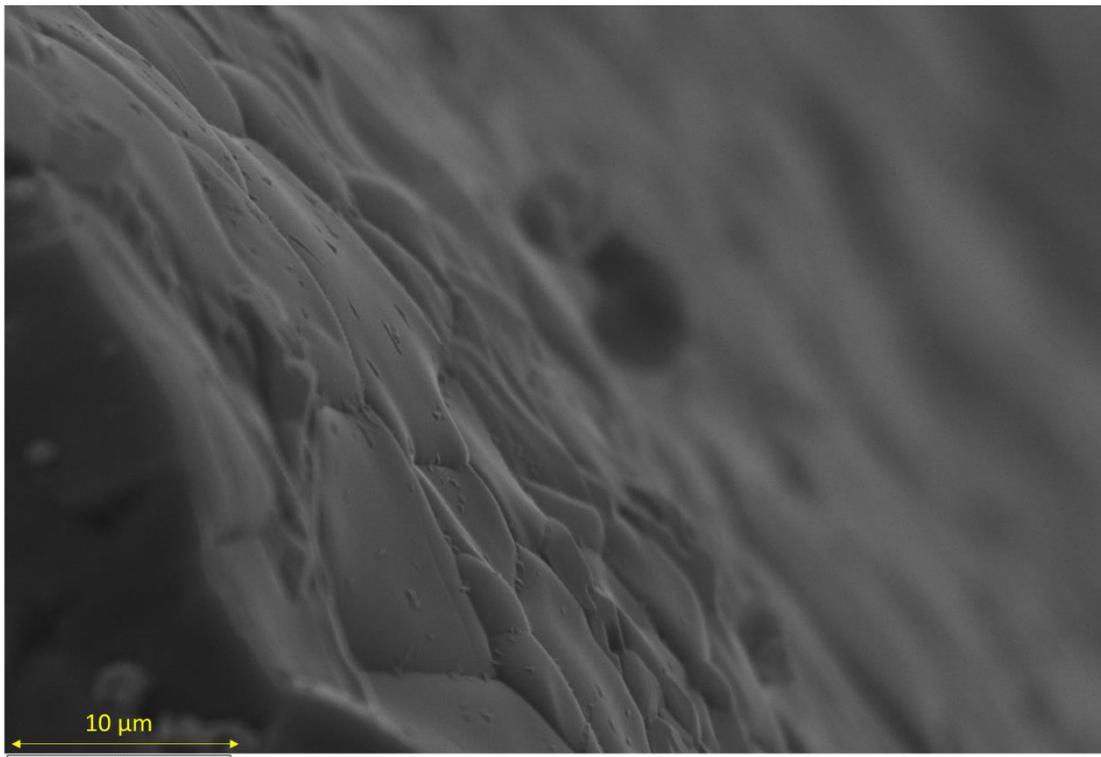
Fig. 54: Mapping atómico de calcio en la muestra de  $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{YNbO}_{6.95}$

El análisis EDX está influenciado fuertemente por la región de la muestra donde se realiza. En la región que se ha estudiado, hay una gran proporción de la fase de calcio, por lo que las relaciones atómicas obtenidas mediante EDX no reflejan la proporción general de la muestra, ni la de cada una de las fases por separado.

**Tabla 15:** Análisis EDX de  
 $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{YNbO}_{6.95}$

Átomo	Porcentaje
Lantano	14,93
Calcio	9,57
Ytrio	8,86
Niobio	11,75
Oxígeno	54,88

La Fig. 55 muestra una imagen SEM de  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{YNbO}_{6.9}$ .



**Fig. 55:** Imagen SEM de la muestra de  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{YNbO}_{6.9}$

Se pueden apreciar claramente los diferentes granos que forman el material. La morfología de la muestra es la esperada para este compuesto. También se ha realizado un mapping de la distribución atómica en la muestra (Fig. 56). Para este caso, la distribución de calcio es homogénea por todo el material, sin embargo, existen regiones donde el lantano está a mayor concentración de lo esperado.

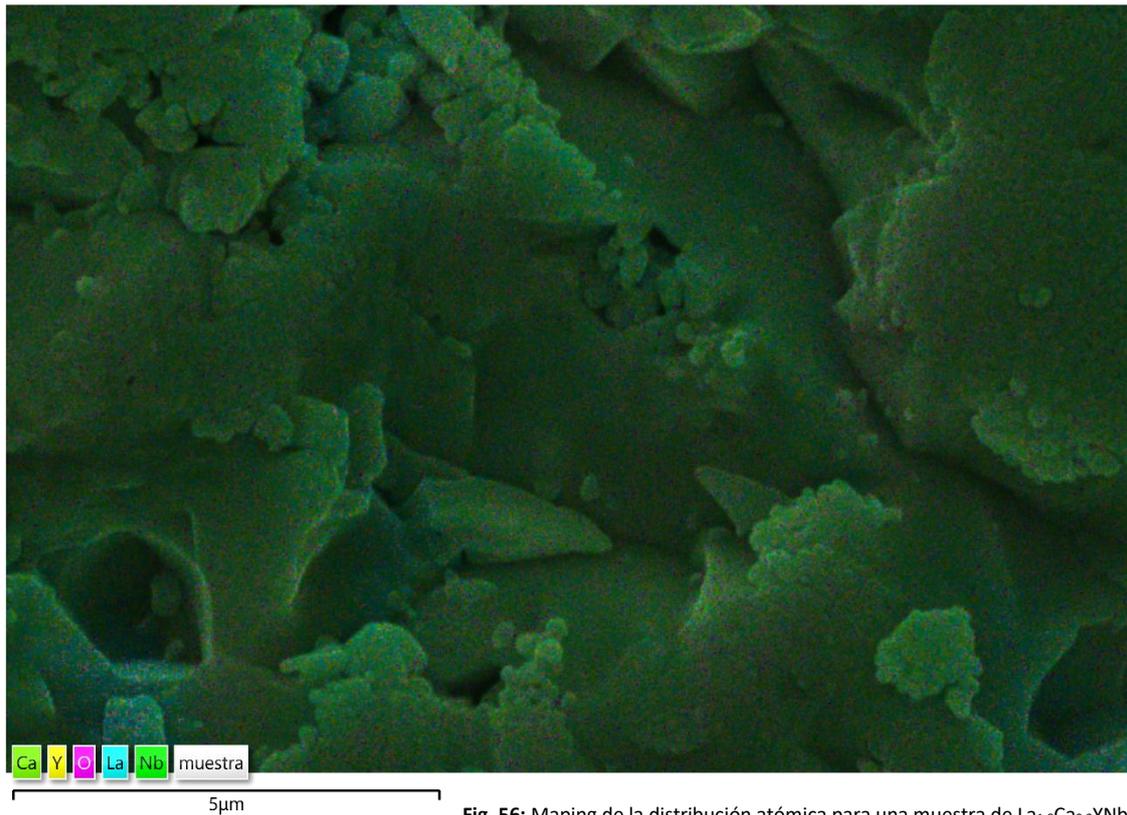


Fig. 56: Mapping de la distribución atómica para una muestra de  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{YNbO}_{6.9}$

El análisis EDX del material se muestra en la Tabla 16. Los datos obtenidos mediante el análisis están acorde con la estequiometría deseada, aun así, se debe tener en cuenta la distribución ligeramente irregular de los átomos de lantano.

**Tabla 16:** Análisis EDX de  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{YNbO}_{6.90}$

Átomo	Porcentaje
Lantano	19,24
Calcio	1,02
Ytrio	10,65
Niobio	10,02
Oxígeno	59,08



## CONCLUSIONES

En el desarrollo de este trabajo de investigación se han sintetizado y caracterizado diferentes materiales con potencial uso en las tecnologías que engloba a las Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos de temperatura intermedia (IT-SOFC), siendo todos ellos derivados del compuesto  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ .

Las principales conclusiones que se pueden extraer de este trabajo son:

- ✓ Se ha modificado y optimizado el método de liofilización para realizar la síntesis de los sistemas:  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{NbO}_{7-\delta}$  ( $x= 0.0; 0.1$  y  $0.2$ ) y  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{YNbO}_{7-\delta}$  ( $x= 0.0; 0.1$  y  $0.2$ ), donde la relación óptima EDTA: metal total es de 3:4 y el pH final de 7.6.
- ✓ Los materiales  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{NbO}_{7-\delta}$ , donde  $x= 0.0; 0.1$  y  $0.2$ , y  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{YNbO}_{7-\delta}$ , donde  $x= 0.0; 0.1$  y  $0.2$ , han sido preparados por liofilización y en el caso del segundo, también, por el método de sol-gel a temperaturas de 1450 - 1500 °C.
- ✓ Los materiales de la serie de  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{NbO}_{7-\delta}$  han sido caracterizados mediante difracción de rayos x. Estos materiales cerámicos cristalizan en el sistema ortorrómbico y con el grupo espacial Pnma (#62), dando lugar a una estructura tipo Weberita. El Lantano ocupa los sitios de Wyckoff 8d y 4c; el calcio tiende a ocupar el mismo sitio de Wyckoff 4c del La; el Nb ocupa un sitio 4c diferente; y finalmente los oxígenos ocupan 3 sitios diferentes 8d y uno 4c. Los detalles de las posiciones atómicas, factores de acuerdo, etc. se proporcionan en forma de tablas en el Anexo II.
- ✓ Se ha llevado a cabo la caracterización por difracción de neutrones en el Instituto Laue Langevin, que confirma los resultados estructurales obtenidos por difracción de rayos x para la fase  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ .
- ✓ Se ha realizado la caracterización eléctrica con ayuda de la espectroscopía de impedancia compleja en pastillas sinterizadas con una densidad relativa del 90% o superior para la serie  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{NbO}_{7-\delta}$  y se ha demostrado que los materiales sintetizados en este trabajo presentan conductividad protónica, en tanto que presentan una mayor conductividad con gases húmedos que secos.
- ✓ Se ha realizado el estudio estructural mediante rayos x de la familia de compuestos cerámicos  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{YNbO}_{7-\delta}$ . Cabe destacar que no se han encontrado referencias previas en cuanto a estructura para esta familia de materiales. Este sistema  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{YNbO}_{7-\delta}$  cristaliza en el sistema ortorrómbico y con el grupo espacial Pnma (#62), dando lugar a una estructura tipo Weberita. El Lantano ocupa los sitios de Wyckoff 8d; el Ytrio ocupa los sitios 4c, que en la fase  $\text{La}_3\text{NbO}_7$

ocupaba el La; el calcio tiende a ocupar el mismo sitio 8d del La, pero estamos estudiando la posibilidad de que ocupe, además de este sitio 8d el sitio 4c del La; el Nb ocupa un sitio 4c diferente; y finalmente los oxígenos ocupan 3 sitios diferentes 8d y uno 4c. Los detalles de las posiciones atómicas, factores de acuerdo, etc. se proporcionan en forma de tablas en el Anexo II.

- ✓ Las propiedades eléctricas estudiadas para los compuestos del tipo  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{YNbO}_{7-\delta}$  dan como resultado que esta familia de materiales presenta conductividad protónica. Existe un rasgo característico no previsto que puede resultar interesante su estudio, puesto que la estructura libre de calcio mantiene constante la conductividad en un amplio rango de temperaturas.
- ✓ El estudio morfológico realizado mediante microscopía electrónica de barrido da como resultado que la mayoría de las fases estudiadas en este trabajo son monofásicas y homogéneas. Solo en algunas pastillas se observa que hay cierto grado segregación que asociamos a CaO. Pensamos que optimizando el método de preparación de las pastillas se podrían obtener imágenes más homogéneas.
- ✓ Por otra parte, cuando el material  $\text{La}_2\text{YNbO}_7$  se somete solo a temperaturas bajas del orden de  $1000^\circ\text{C}$  se obtiene una estructura tipo fluorita, no habiéndose encontrado referencias previas de esta estructura para este material. Es necesario la realización de nuevas síntesis hasta la obtención de un material más cristalino con el objetivo de establecer un modelo más preciso acorde con este nuevo tipo de estructura y, por supuesto, el estudio de las propiedades de transporte en este nuevo sistema.

Otros aspectos de interés que han surgido durante la realización del presente trabajo son:

- ✓ Se abre una nueva línea de investigación que estudie la completa caracterización eléctrica de los diferentes materiales sintetizados en este trabajo, así como para las variantes que se puedan originar.
- ✓ Se ha concedido una propuesta de 3 días en el difractómetro D2B en el Institut Laue-Langevin (ILL, Grenoble, Francia) con el fin de desarrollar un modelo que explique la conductividad protónica en el sistema derivado de  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ . La solicitud se titula "Crystal structure of  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ -based proton conductors: Localization of proton and proton conduction mechanism"; cuyo número de seguimiento es 5-23-74. No obstante, se ha de esperar a que el Gobierno de

España reasigne la partida presupuestaria y se distribuyan las horas disponibles para los científicos españoles.

- ✓ Debido a la pandemia por el coronavirus declarada en marzo del presente año, se ha pospuesto la realización de un curso para obtener el certificado de “Usuario cualificado para el manejo de equipos de rayos x” que concede la Universidad de La Laguna y permite el manejo autónomo de los equipos de medida de rayos x situados en las instalaciones del SEGAI.
- ✓ Se ha adquirido una gran experiencia en el uso de técnicas básicas de caracterización (Síntesis, Procesado de pastillas, Refinamiento Rietveld, Espectroscopía de impedancia compleja, Termogravimetría, SEM, TEM, etc.). Técnicas que son esenciales para la investigación de nuevos materiales cerámicos para Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC) y muchas otras aplicaciones.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Renewables 2015 Global Status Report. Annual Reporting on Renewables: Ten Years of Excellence (París, Secretaría de REN21, 2015), pág. 18. Publicado en [www.ren21.net/gsr](http://www.ren21.net/gsr) (11/07/2020)
- [2] Naciones Unidas «Protocolo de Kioto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático» (1998).
- [3] Acuerdo de París - Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. Ratificado el 5 de octubre de 2016.
- [4] José Roldán Vilorio; Fuentes de energía. Ed.Paraninfo (2008)
- [5] Jeremy Rifkin, La economía del hidrógeno, , Paidós Ibérica 2002, ISBN 84-493-1280-9
- [6] Fuel Cell Hand Book. EG&G Technical Services, Inc. 2004. ISBN 0442319266, 9780442319267
- [7] M.Kleitz, F.Petitbon; Optimized SOFC electrode microstructure; Solid State Ionics, Volume 92, Issues 1–2, 1 1996, Pages 65-74
- [8] James R. Wilson, Worawarit Kobsiriphat, Roberto Mendoza, Hsun-Yi Chen, Jon M. Hiller, Dean J. Miller, Katsuyo Thornton, Peter W. Voorhees, Stuart B. Adler & Scott A. Barnett; Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode; Nature Materials volume 5 (2006), pages541–544
- [9] P.S.Badwal, K.Foger; Solid oxide electrolyte fuel cell review; Ceramics International Volume 22, Issue 3, (1996), Pages 257-265
- [10] Rod Borup, Jeremy Meyers, Bryan Pivovar et al; Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation; Chem. Rev. 2007, 107, 10, 3904–3951
- [11] Matthew M. Mench, Emin Caglan Kumbur, T. Nejat Veziroglu; Polymer electrolyte fuel cell degradation; ISBN: 978-0-12-386936-4
- [12] Jung-Min Kwon ; Eung-Ho Kim ; Bong-Hwan Kwon ; Kwang-Hee Nam; High-Efficiency Fuel Cell Power Conditioning System With Input Current Ripple Reduction; IEEE Transactions on Industrial Electronics ( Volume: 56 , Issue: 3 (2009), Page(s): 826 – 834
- [13] Wei-Shih Liu; Jiann-Fuh Chen ; Tsorng-Juu Liang ; Ray-Lee Lin; Multicascoded Sources for a High-Efficiency Fuel-Cell Hybrid Power System in High-Voltage

- Application; IEEE Transactions on Power Electronics; Volume: 26 , Issue: 3  
(2011 ) Page(s): 931 – 942
- [14] S.Mekhilef, R.Saidur, A.Safari; Comparative study of different fuel cell technologies; Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 16, Issue 1 (2012), Pages 981-989
- [15] Antonio E. Martinelli, Daniel A. Macedo, Moisés R. Cesário, Beatriz Cela, Juliana P. Nicodemo, Carlos A. Paskocimas, Dulce Maria de Araújo Melo, Rubens M. Nascimento; Synthesis of Functional Ceramic Materials for Application in 2 kW Stationary SOFC Stacks;; Materials Science Forum (Volumes 730-732), (2012); Pages 147-152;
- [16] Juan Antonio Asensio, Juan Peña, Domingo Pérez-Coll, Juan Carlos Ruiz-Morales, David Marrero-Lopez, Pedro Nuñez, Belén Ballesteros, Jesús Canales-Vazquez, Salvador Borrós y Pedro Gómez-Romero; Pilas de combustible de Membrana polimérica; Afinidad LXVIII, 554, (2011)
- [17] Brian C. H. Steele and Angelika Heinzl; Materials for fuel-cell technologies; Materials for Sustainable Energy, (2010), pp. 224-231
- [18] Chapter 24 - Fuel Cells: Energy Conversion Technology; Manoj K.Mahapatra, Prabhakar Singh; Improved, Sustainable and Clean Options for our Planet 2014, Pages 511-547
- [19] V. V. Kharton, F. M.B. Marques, Alan Atkinson; Transport Properties of Solid Oxide Electrolyte Ceramics: a Brief Review; ChemInform 174(1-4)(2004):135-149
- [20] J.B. Goodenough, A. Manthiram, P. Paranthaman, Y.S. Zhen; Fast oxide-ion conduction in intergrowth structures; Solid State Ionics, 52 (1992) p. 105
- [21] W. Schottky; Über den Mechanismus der Ionenbewegung in festen Elektrolyten; Zeitschrift für Physikalische Chemie: Volume 29B (2017): Issue 1
- [22] Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern; J. Frenkel; Zeitschrift für Physik volume 35(1926), pages652–669
- [23] E. Koch and C. Wagner, Z. Phys. Chem. 38B, 295 (1937)
- [24] J.A.Kilner, R.J.Brook; A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides; Solid State Ionics Volume 6, Issue 3,(1982), Pages 237-252
- [25] M.Pvan Dijk, K.J. de Vries, A.J. Burggraaf; Oxygen ion and mixed conductivity in compounds with the fluorite and pyrochlore structure; Solid State Ionics Volumes 9–10, Part 2, (1983), Pages 913-919

- [26] D. W. JOHNSON F. J. SCHNETTLER; Characterization of Freeze-Dried Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Journal of the American Ceramic Society; (1969), Paper No. 14-B-69F
- [27] GR.Nireesha, L.Divya, C.Sowmya, N.Venkateshan, M. Niranjana and V.Lavakumar; Lyophilization/Freeze Drying - An Review; International journal of novel trends in pharmaceutical sciences (2013) 3, number 4
- [28] David Marrero Lopez; Tesis Doctoral: Síntesis y caracterización estructural de nuevos conductores iónicos basados en La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>; 2006
- [29] Zhongliang Lou, Ningning Dai, Zhenhua Wang, Yinglei Dai, Yiming Yan, Jinshuo Qiao, Jun Peng, Jiawei Wang & Kening Sun; Preparation and electrochemical characterization of Ruddlesden–Popper oxide La<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10</sub> cathode for IT-SOFCs by sol–gel method; Journal of Solid State Electrochemistry volume 17(2013), pages 2703–2709
- [30] Wai-Kee Li, Gong-Du Zhou, Thomas Chung Wai Mak. Advanced structural inorganic chemistry; Oxford University Press, (2010).
- [31] William Clegg; Crystal structure determination. University Press, cop. (1998)
- [32] The Rietveld Method: A Retrospection; H. M. Rietveld; Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, Volume 225, Online (2010): Issue 12;
- [33] Ahmad Monshi, Mohammad Reza Foroughi, Mohammad Reza Monshi; Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD; World Journal of Nano Science and Engineering, (2012), 2, 154-160
- [34] J. C. Dore, M. Garawi, M.-C. Bellissent-Funel; Neutron diffraction studies of the structure of water at ambient temperatures, revisited [a review of past developments and current problems]; An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics Volume 102, (2004) - Issue 19-20
- [35] Graham Lawes, John Wiley & Sons; Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Springer (1987)
- [36] J. ROSS Macdonald; John Wiley; Impedance Spectroscopy; ISBN: 0-471-64749-7
- [37] Structure and conductivity of pyrochlore and fluorite type solid solutions; A.J.Burggraaf, T.van Dijk, M.J.Verkerk; Solid State Ionics, Volume 5, October 1981, Pages 519-522
- [38] N. J. Kidner, Z. J. Homrighaus, Brian Ingram, E.J. Garboczi; Impedance/Dielectric Spectroscopy of Electroceramics—Part 1: Evaluation of

- Composite Models for Polycrystalline Ceramics; Journal of Electroceramics. (2005), 14. 283-291
- [39] Neil J. Kidner Nicola H. Perry Thomas O. Mason Edward J. Garboczi; The Brick Layer Model Revisited: Introducing the Nano-Grain Composite Model. Am. Ceram. Soc., (2008), 91 [6] 1733–1746
- [40] J.FleigJ.Maier; The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: validity and limits of the brick layer model; Journal of the European Ceramic Society, Volume 19,(1999), Issues 6–7, Pages 693-696
- [41] D.Pérez-Coll, P.Núñez, J.C.C.Abrantes, D.P.Fagg, V.V.Kharton, J.R.Frade; Effects of firing conditions and addition of Co on bulk and grain boundary properties of CGO Solid State Ionics Volume 176, Issues 37–38, 30 (2005), Pages 2799-2805
- [42] J.E.Bauerle; Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method; Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 30, Issue 12, (1969), Pages 2657-2670
- [43] Kenneth S. Cole, Robert H. Cole; Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics; J. Chem. Phys. 9, 341 (1941)
- [44] E.Chinarroa, J.R.Jurado, F.M.Figueiredo, J.R.Frade; Bulk and grain boundary conductivity of  $\text{Ca}_{0.97}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  materials; Solid State Ionics Volume 160, Issues 1–2, (2003), Pages 161-168
- [45] J. C. Ruiz-Morales; Controlador de temperatura CDT V3.0 (mayo 2002), nº registro TF-176-02
- [46] Rossell H.J., "Fluorite-related phases  $\text{Ln}_3\text{M}_2\text{O}_7$ , Ln= rare earth, Y or Sc, M= Nb, Sb or Ta"; Journal of Solid State Chemistry 27, (1979), 115-122.
- [47] Diego Lozano Gorrín; Tesis Doctoral: Estudio estructural y magnético de perovskitas de óxidos mixtos de cobalto y rutenio: 2003
- [48] Rabadanov, M.Kh.; Loshmanov, A.A.; Shaldin, Yu.V.; Anharmonic thermal vibrations of atoms in crystals with sphalerite structure - Ga P, Zn S, Zn Se, and Zn Te: High-temperature X-ray studies; Kristallografiya (1997) 42, p. 649-659

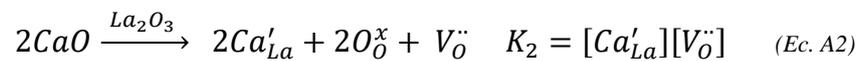
## Anexo 1: Química de los defectos y su influencia en la conductividad

La presencia de defectos en sólidos cristalinos normalmente suele ser la responsable de las propiedades físicas y químicas del material.

Las vacantes de oxígeno se generan por la pérdida de átomos de oxígeno que forman parte de la estructura cristalina:



La concentración de vacantes de oxígeno puede verse incrementada por la sustitución de átomos de  $La^{3+}$  por cationes divalentes como el  $Ca^{2+}$



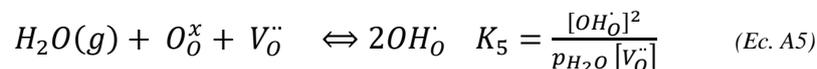
Se puede deducir de las ecuaciones anteriores que en las estructuras derivadas de  $La_3NbO_7$ , los sitios  $La^{+3}$  están parcialmente dopados con  $Ca^{+2}$ , la concentración de vacantes de oxígeno no depende únicamente de la presión parcial de oxígeno, ni de la temperatura. Este es el caso del dominio iónico, donde el balance de carga conduce

$$[Ca'_{La}] + n = 2[V_O^{\cdot\cdot}] + p \quad (\text{Ec. A3})$$

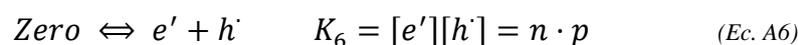
Siendo  $n$  el número de huecos negativos y  $p$  el número de huecos positivos. Se puede aproximar que  $[Ca'_{La}] \gg n$  y  $[V_O^{\cdot\cdot}] \gg p$ , por lo que:

$$[Ca'_{La}] = 2[V_O^{\cdot\cdot}] \quad (\text{Ec. A4})$$

Teniendo en cuenta el modelo de Grotthuss (mecanismo que explica la conductividad de protones a lo largo de una red cristalina mediante sucesivos puentes de hidrógeno) se tiene que:



Debido a la agitación térmica del sistema, se crean de manera espontánea para electrón-hueco que también deben tenerse en cuenta:



Si se aplica el principio de electroneutralidad:

$$[OH_O] + [V_O^{\bullet\bullet}] + p = [Ca'_{La}] + n \quad (Ec. A7)$$

Simplificando la Ec. A7 para una atmosfera seca, dónde  $[OH_O]$  tiende a a cero y  $[Ca'_{La}] \gg p$  y considerando las Ec. A1 y Ec. A4 se obtiene la concentración de los electrones:

$$n = \frac{(2K_1)^{1/2}}{[Ca'_{La}]^{1/2} p_{O_2}^{1/4}} \quad (Ec. A8)$$

Podemos concluir que, para una atmosfera seca, la concentración de electrones “n” varía en función de la presión parcial de oxígeno. Si se tiene en cuenta la Ec. A6. La concentración de huecos varía de forma contraria, esto quiere decir, que la concentración de vacantes de oxígeno depende de la concentración de los átomos de  $Ca^{2+}$

En atmosferas húmedas, teniendo en cuenta la Ec. A7 y  $K_5$  y asumiendo que  $[Ca'_{La}] \gg [OH_O]$

$$[OH_O] = K_3^{1/2} p_{H_2O}^{1/2} [V_O^{\bullet\bullet}]^{1/2} \quad (Ec. A9)$$

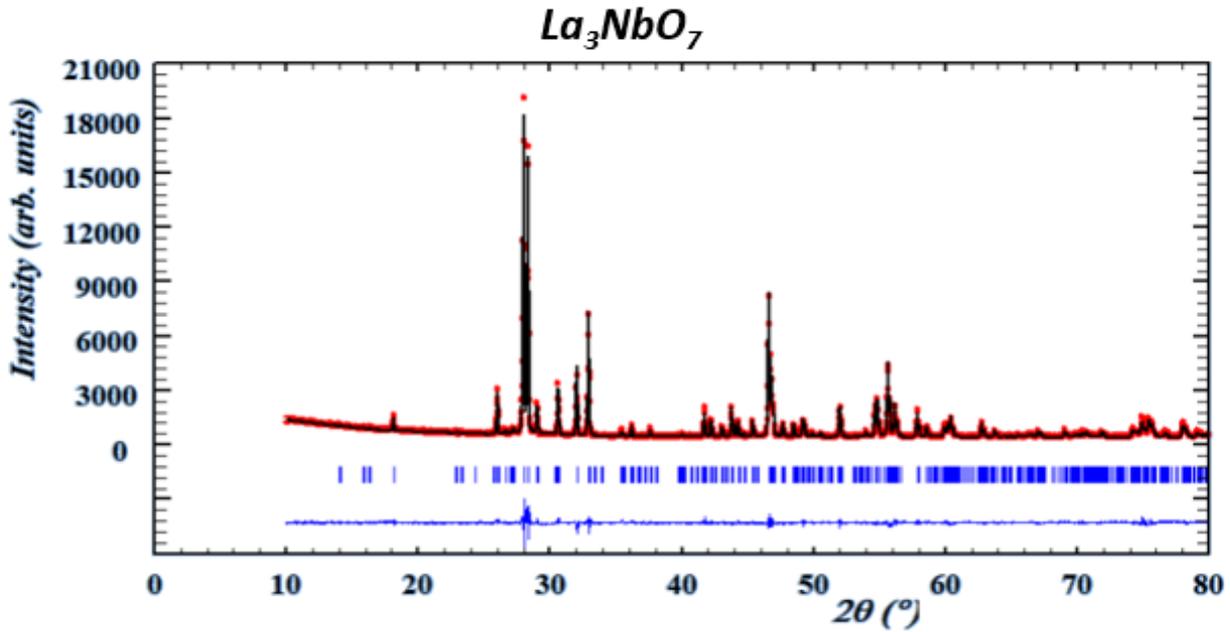
Por otro lado, si se sustituye la Ec. A4 se tiene que:

$$[OH_O] = \frac{K_5^{1/2}}{2} p_{H_2O}^{1/2} [Ca'_{La}]^{1/2} \quad (Ec. A10)$$

Se espera que la conducción de protones aumente con la presión parcial de agua de los gases, en condiciones de baja presión parcial de oxígeno y alta temperatura. Por esta razón hemos medido nuestras muestras mediante espectroscopía de impedancia compleja utilizando atmósferas secas y húmedas.

## Anexo 2: Refinamiento Rietveld.

A continuación, se muestran los diferentes refinamientos realizados a cada una de las muestras. En la imagen se puede apreciar el difractograma teórico en rojo, el calculado en negro. La línea inferior corresponde a la diferencia entre ambos.



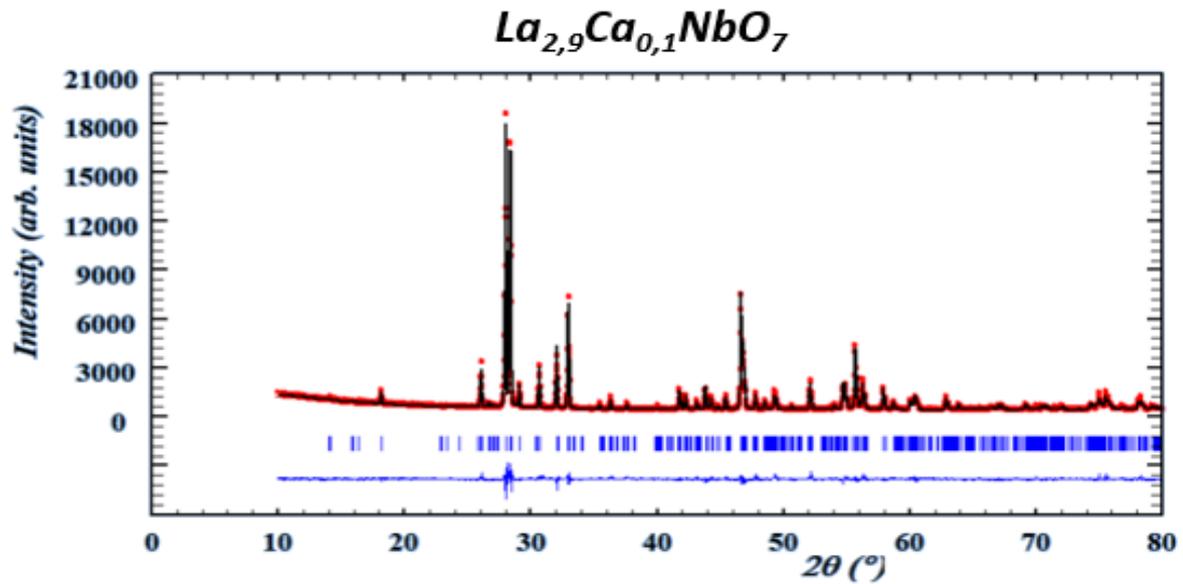
**Tabla A1.** Posiciones atómicas para el compuesto  $\text{La}_3\text{NbO}_7$

Nombre	Átomo	Simetría	x	y	z	Ocupación
La1	Lantano	8d	0,24976	0,47572	0,44874	1
La2	Lantano	4c	0,00391	0,25000	0,77012	0,5
Nb	Niobio	4c	0,01133	0,25000	0,2509	0,5
O1	Oxígeno	8d	0,98041	0,36835	0,41409	1
O2	Oxígeno	4c	0,26766	0,25000	0,31378	0,5
O3	Oxígeno	8d	0,2756	0,37471	0,72639	1
O4	Oxígeno	8d	0,95031	0,88143	0,93713	1

**Sistema cristalino:** ortorrómbico; **Grupo espacial:** Pnma (62); **a**=7,7576 Å, **b**=11,172 Å, **c**=7,6346 Å; **Volumen:** 661,67 Å<sup>3</sup>

**Tabla A2.** Factores de acuerdo del refinamiento Rietveld para la muestra  $\text{La}_3\text{NbO}_7$

$\chi^2$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
6,18	6,6	8,89	3,58



**Tabla A3.** Posiciones atómicas para el compuesto  $La_{2,9}Ca_{0,1}NbO_{6,95}$

Nombre	Átomo	Simetría	x	y	z	Ocupación
La1	Lantano	8d	0,25222	0,47593	0,44929	0,95
La2	Lantano	4c	0,00303	0,25000	0,74987	0,5
Ca1	Calcio	8d	0,25518	0,47602	0,45037	0,05
Nb	Niobio	4c	0,0005	0,25000	0,24817	0,5
O1	Oxígeno	8d	1,01291	0,40598	0,42297	1
O2	Oxígeno	4c	0,27092	0,25000	0,3057	0,5
O3	Oxígeno	8d	0,25494	0,37391	0,7315	1
O4	Oxígeno	8d	0,93864	0,87765	0,93797	1

**Sistema cristalino:** ortorrómbico; **Grupo espacial:** Pnma (62); **a**=7,7541 Å, **b**=11,165 Å, **c**=7,6149 Å; **Volumen:** 659,26 Å<sup>3</sup>

**Tabla A4.** Factores de acuerdo del refinamiento Rietveld para la muestra  $La_{2,9}Ca_{0,1}NbO_{6,95}$

$\chi^2$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
3,64	5,22	6,84	3,59

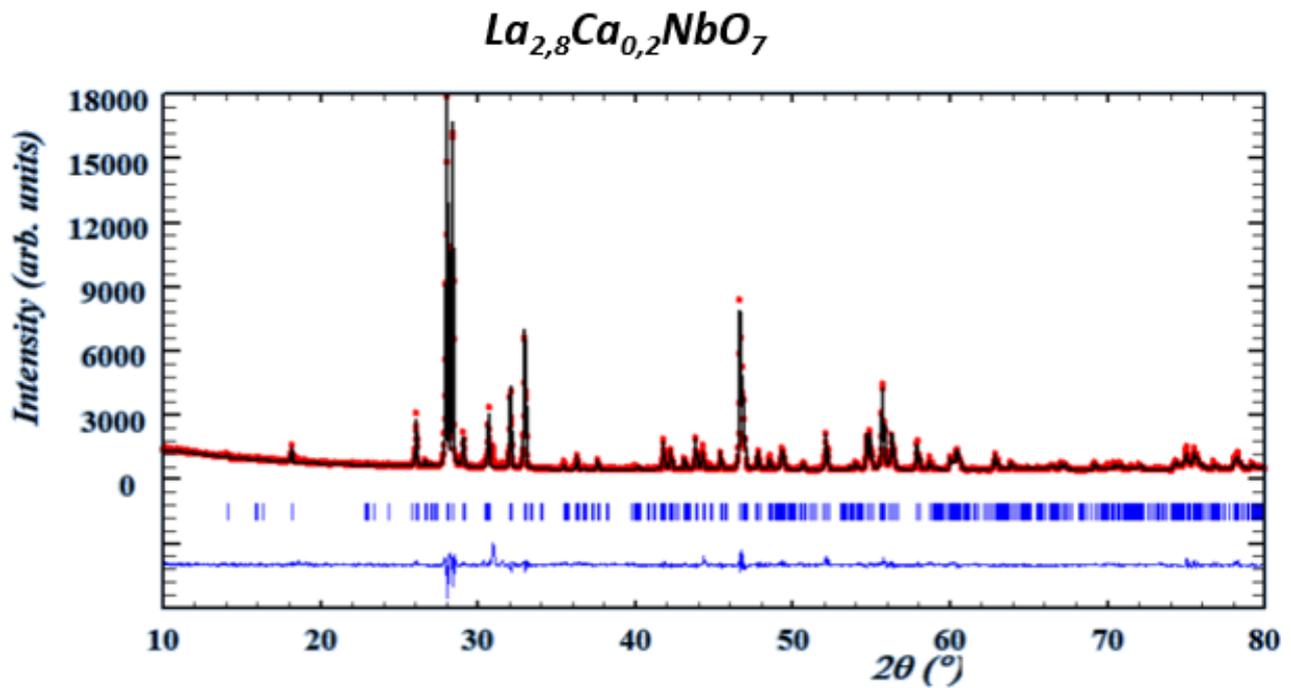


Tabla A5. Posiciones atómicas para el compuesto  $La_{2,8}Ca_{0,2}NbO_{6,9}$

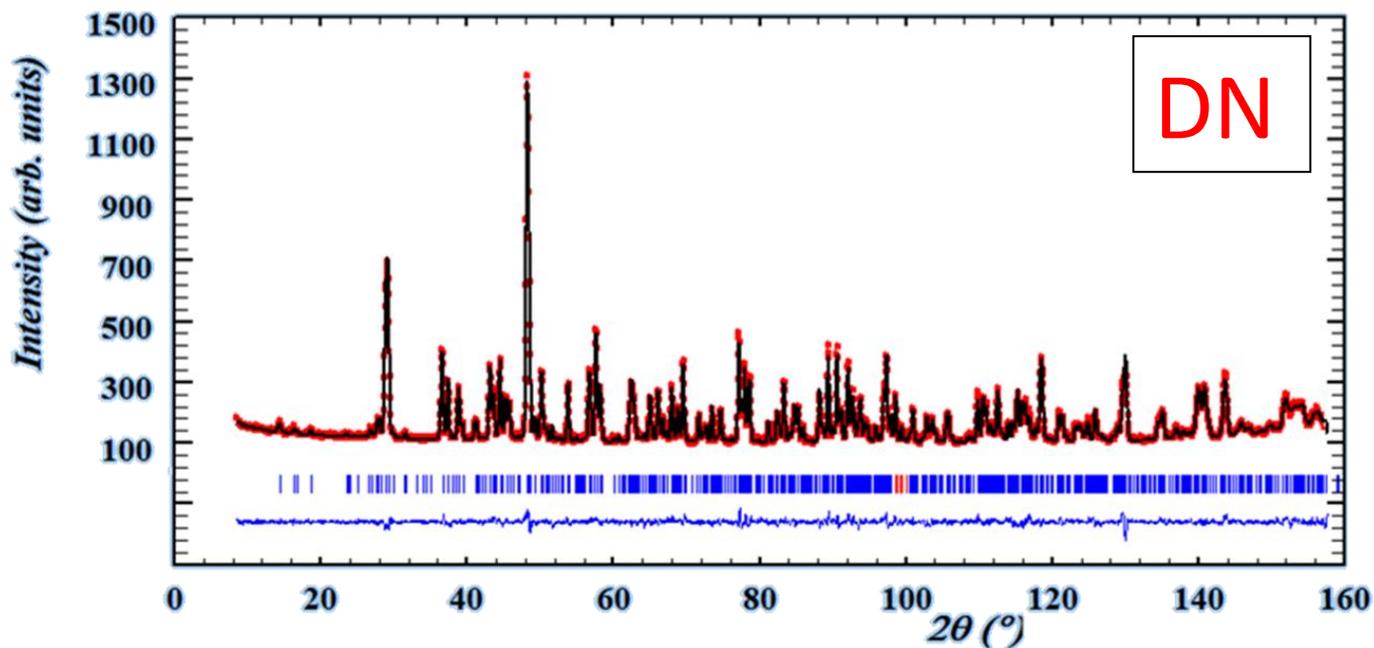
Nombre	Átomo	Simetría	x	y	z	Ocupación
La1	Lantano	8d	0,25333	0,47561	0,4482	0,9
La2	Lantano	4c	-0,00391	0,25000	0,74905	0,5
Ca1	Calcio	8d	0,25629	0,4757	0,44928	0,1
Nb	Niobio	4c	0,00706	0,25000	0,25331	0,5
O1	Oxígeno	8d	0,97789	0,41093	0,41624	1
O2	Oxígeno	4c	0,22148	0,25000	0,31348	0,5
O3	Oxígeno	8d	0,23898	0,37609	0,72315	1
O4	Oxígeno	8d	0,94094	0,86938	0,95017	1

**Sistema cristalino:** ortorrómbico; **Grupo espacial:** Pnma (62); **a**=7,7541 Å, **b**=11,155 Å, **c**=7,6148 Å; **Volumen:** 658,66 Å<sup>3</sup>

Tabla A6. Factores de acuerdo del refinamiento Rietveld para la muestra  $La_{2,8}Ca_{0,2}NbO_{6,95}$

$\chi^2$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
4,93	5,48	7,87	3,55

### La<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>



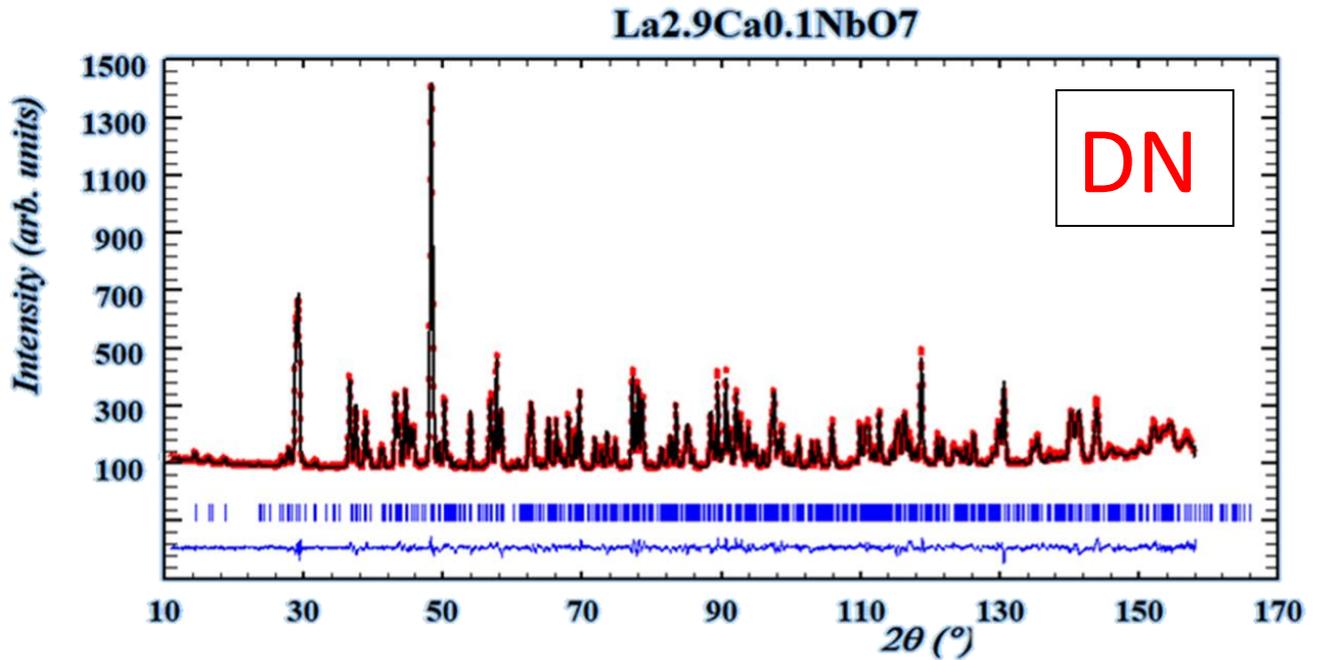
**Tabla A7.** Posiciones atómicas para el compuesto La<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> obtenidas mediante DN

Nombre	Átomo	Simetría	x	y	z	Ocupación
La1	Lantano	8d	0,25001	0,47569	0,45033	1
La2	Lantano	4c	0,00613	0,25000	0,77057	0,5
Nb	Niobio	4c	1,00152	0,25000	0,24827	0,5
O1	Oxígeno	8d	0,96045	0,37957	0,41479	1
O2	Oxígeno	4c	0,25203	0,25000	0,31944	0,5
O3	Oxígeno	8d	0,25279	0,38173	0,72367	1
O4	Oxígeno	8d	0,9663	0,87021	0,9447	1

**Sistema cristalino:** ortorrómbico; **Grupo espacial:** Pnma (62); **a**=7,7576 Å, **b**=11,172 Å, **c**=7,6346 Å; **Volumen:** 661,67 Å<sup>3</sup>

**Tabla A8.** Factores de acuerdo del refinamiento Rietveld para la muestra La<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> medida en DN

$\chi^2$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
2,24	8,72	9,23	6,17



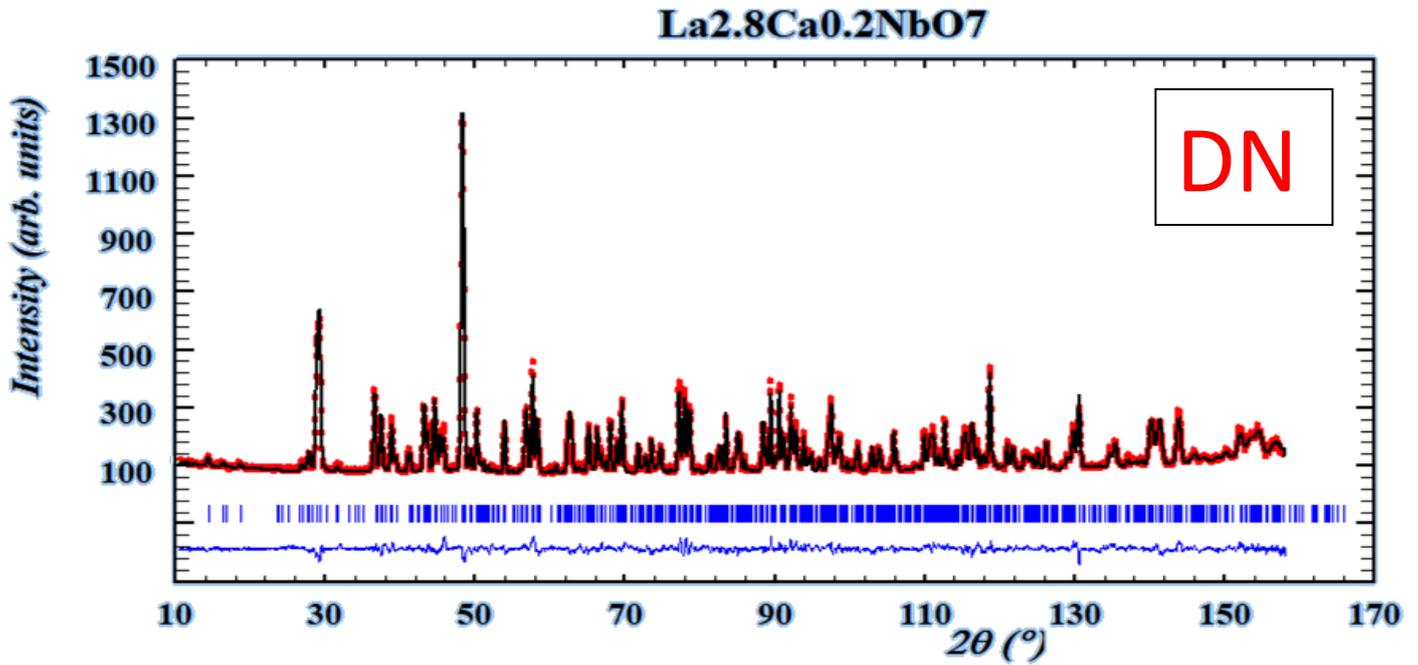
**Tabla A9.** Posiciones atómicas para el compuesto  $La_{2.9}Ca_{0.1}NbO_{6.95}$  obtenidas mediante DN

Nombre	Átomo	Simetría	x	y	z	Ocupación
La1	Lantano	8d	0,24959	0,47595	0,45091	0,957
Ca1	Calcio	8d	0,24959	0,47959	0,45091	0,043
La2	Lantano	4c	0,00407	0,25000	0,75862	0,493
Ca2	Calcio	4c	0,00407	0,25000	0,75862	0,007
Nb	Niobio	4c	1,00055	0,25000	0,24686	0,5
O1	Oxígeno	8d	0,96219	0,37949	0,41799	1
O2	Oxígeno	4c	0,25207	0,25000	0,31886	0,5
O3	Oxígeno	8d	0,25404	0,38134	0,72294	1
O4	Oxígeno	8d	0,96663	0,86876	0,94512	1

**Sistema cristalino:** ortorrómbico; **Grupo espacial:** Pnma (62); **a**=7,7541 Å, **b**=11,165 Å, **c**=7,6149 Å; **Volumen:** 659,26 Å<sup>3</sup>

**Tabla A10.** Factores de acuerdo del refinamiento Rietveld para la muestra  $La_{2.9}Ca_{0.1}NbO_{6.95}$  medida en DN

$\chi^2$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
2,88	9,32	9,84	5,8



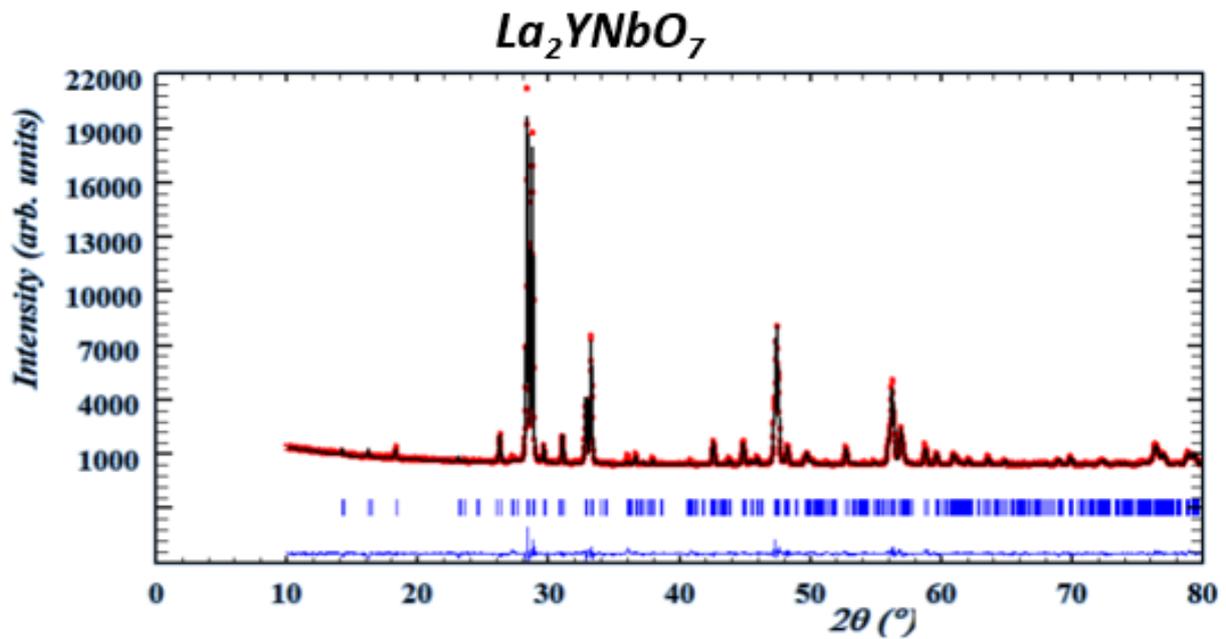
**Tabla A11.** Posiciones atómicas para el compuesto  $La_{2,8}Ca_{0,2}NbO_{6,9}$  obtenidas mediante DN

Nombre	Átomo	Simetría	x	y	z	Ocupación
La1	Lantano	8d	0,24923	0,47575	0,45063	0,949
Ca1	Calcio	8d	0,24923	0,47575	0,45063	0,051
La2	Lantano	4c	0,00553	0,25000	0,75649	0,451
Ca2	Calcio	4c	0,00553	0,25	0,75649	0,046
Nb	Niobio	4c	1,00087	0,25000	0,24717	0,5
O1	Oxígeno	8d	0,9621	0,37869	0,41759	1
O2	Oxígeno	4c	0,2537	0,25000	0,31838	0,5
O3	Oxígeno	8d	0,25459	0,38096	0,72333	1
O4	Oxígeno	8d	0,96681	0,86924	0,9456	1

**Sistema cristalino:** ortorrómbico; **Grupo espacial:** Pnma (62); **a**=7,7541 Å, **b**=11,155 Å, **c**=7,6148 Å; **Volumen:** 658,66 Å<sup>3</sup>

**Tabla A12.** Factores de acuerdo del refinamiento Rietveld para la muestra  $La_{2,8}Ca_{0,2}NbO_{6,95}$  medida en DN

$\chi^2$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
3,78	11,5	12	6,17



**Tabla A13.** Posiciones atómicas para el compuesto  $La_2YNbO_7$

Nombre	Átomo	Simetría	x	y	z	Ocupación
La	Lantano	8d	0,2518	0,48108	0,46192	1
Y	Ytrio	4c	-0,00272	0,25000	0,75459	0,5
Nb	Niobio	4c	-0,00113	0,25000	0,26554	0,5
O1	Oxígeno	8d	0,95882	0,38905	0,42876	1
O2	Oxígeno	4c	0,21382	0,25000	0,31157	0,5
O3	Oxígeno	8d	0,22242	0,37716	0,73277	1
O4	Oxígeno	8d	0,98013	0,65413	0,91778	1

**Sistema cristalino:** ortorrómbico; **Grupo espacial:** Pnma (62); **a**=7,68558 Å, **b**=10,8882 Å, **c**=7,53901 Å; **Volumen:** 630,880 Å<sup>3</sup>

**Tabla A14.** Factores de acuerdo del refinamiento Rietveld para la muestra  $La_2YNbO_7$

$\chi^2$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
3,06	12,2	11,8	6,76

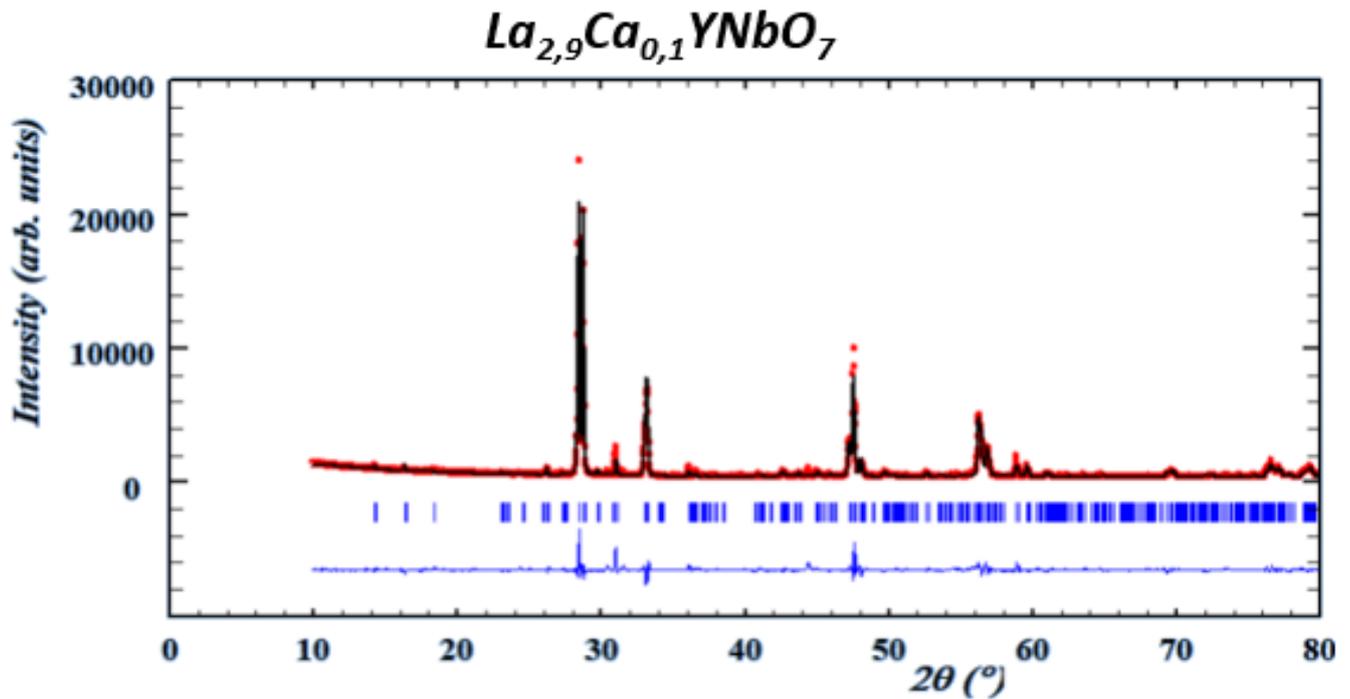


Tabla A15. Posiciones atómicas para el compuesto  $La_{1,9}Ca_{0,1}YNbO_{6,95}$

Nombre	Átomo	Simetría	x	y	z	Ocupación
La	Lantano	8d	0,24677	0,48906	0,47289	0,95
Ca	Calcio	8d	0,24677	0,48906	0,47289	0,05
Y	Ytrio	4c	-0,00343	0,25000	0,75371	0,5
Nb	Niobio	4c	0,00535	0,25000	0,26805	0,5
O1	Oxígeno	8d	0,97924	0,37609	0,43912	1
O2	Oxígeno	4c	0,22051	0,25000	0,22476	0,5
O3	Oxígeno	8d	0,24235	0,38017	0,7513	1
O4	Oxígeno	8d	0,96889	0,64154	0,91747	1

**Sistema cristalino:** ortorrómbico; **Grupo espacial:** Pnma (62); **a**=7,69371 Å, **b**=10,8363 Å, **c**=7,56427 Å; **Volumen:** 630,643 Å<sup>3</sup>

Tabla A16. Factores de acuerdo del refinamiento Rietveld para la muestra  $La_{1,9}Ca_{0,1}YNbO_{6,95}$

$\chi^2$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
4,74	16,7	15,4	7,07

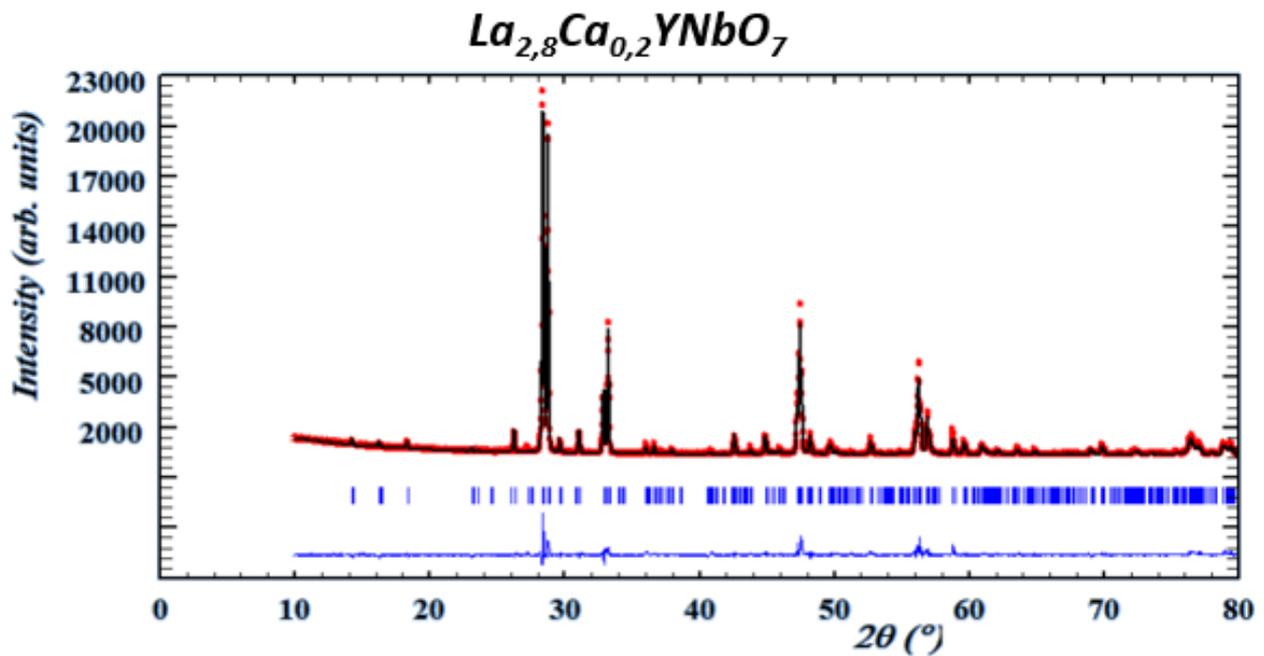


Tabla A17. Posiciones atómicas para el compuesto  $La_{1,8}Ca_{0,2}YNbO_{6,9}$

Nombre	Átomo	Simetría	x	y	z	Ocupación
La	Lantano	8d	0,25093	0,4825	0,46491	0,9
Ca	Calcio	8d	0,25093	0,4825	0,46491	0,1
Y	Ytrio	4c	-0,00218	0,25000	0,75236	0,5
Nb	Niobio	4c	-0,00106	0,25000	0,26408	0,5
O1	Oxígeno	8d	0,96255	0,38848	0,42799	1
O2	Oxígeno	4c	0,248	0,25000	0,30868	0,5
O3	Oxígeno	8d	0,21985	0,38136	0,73587	1
O4	Oxígeno	8d	0,97786	0,64332	0,9152	1

**Sistema cristalino:** ortorrómbico; **Grupo espacial:** Pnma (62); **a**=7,54312 Å, **b**=10,8785 Å, **c**=7,68477 Å; **Volumen:** 630,596 Å<sup>3</sup>

Tabla A18. Factores de acuerdo del refinamiento Rietveld para la muestra  $La_{1,8}Ca_{0,2}YNbO_{6,95}$

$\chi^2$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
4,63	16,3	14,9	6,93

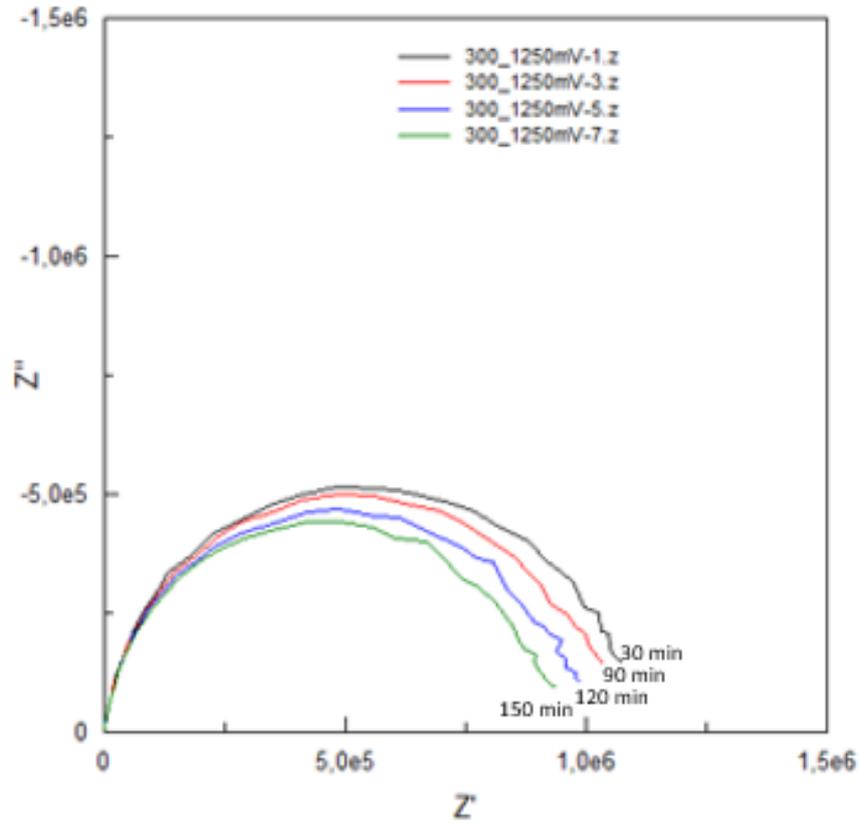
## Anexo 3: Condiciones de no equilibrio en espectroscopía de impedancia

Es bien sabido, que todo sistema evoluciona libremente hasta el mínimo estado de energía (energía libre de Gibbs  $< 0$ ), cumpliendo con la ley de equilibrio químico. Cuando el material sintetizado es sometido a cualquier proceso de medida, el material evolucionará hasta alcanzar el equilibrio fijado por las condiciones de la medida que se pretende realizar.

En el presente trabajo, se han realizado medidas de Espectroscopía de Impedancia, a altas temperaturas. La temperatura y la cantidad de agua retenida en la muestra están relacionadas íntimamente con la conductividad, por lo que es esencial determinar el tiempo que transcurre hasta que el sistema alcanza dichas condiciones de equilibrio. Como norma general, a bajas temperaturas el sistema tarda mas tiempo en alcanzar dichas condiciones.

Garantizar las condiciones de equilibrio es sumamente importante, puesto que la reproducibilidad de las medidas depende de ello. Por otra parte, realizar medidas en condiciones de no equilibrio conllevaría a obtener datos erróneos que pueden dar lugar a falsas conclusiones.

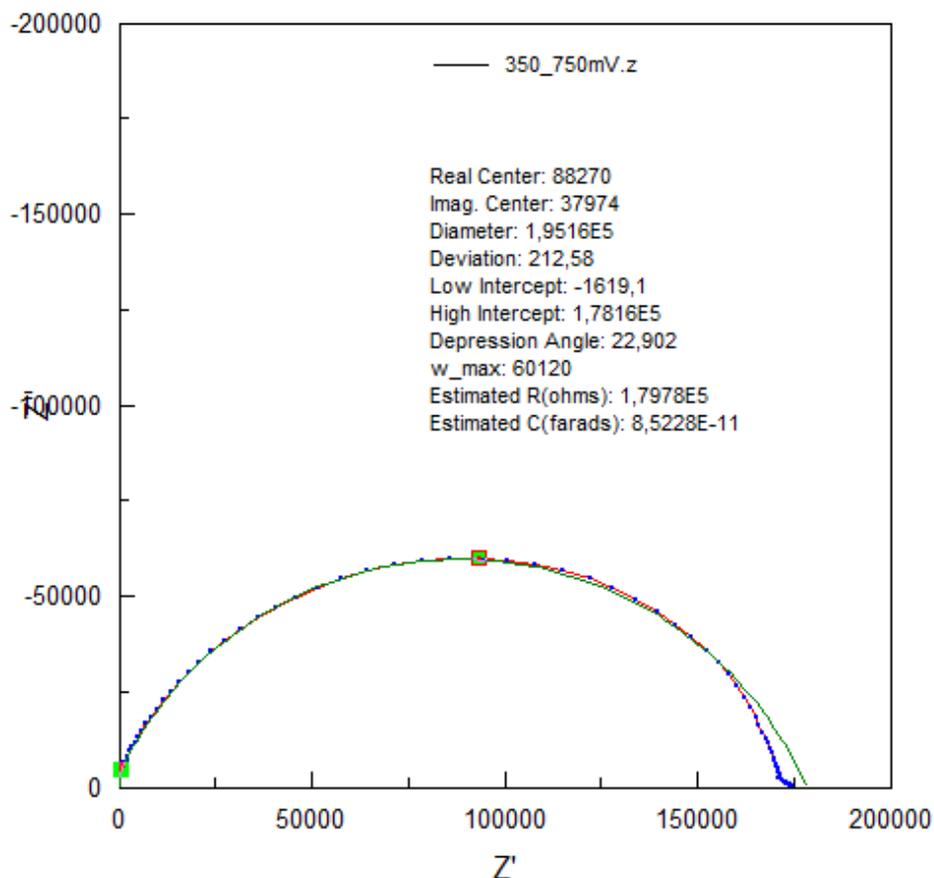
La evolución del sistema se comprobó realizando medidas en las mismas condiciones con intervalos de tiempo de 30 min. De los datos obtenidos en el presente trabajo se extrajo que el sistema en estudio puede tardar hasta 5 horas en alcanzar el equilibrio



## Anexo 4: Espectroscopía de Impedancia: Obtención de resultados a partir de los diagramas de Nyquist

Como ya se vio y justificó en el capítulo 2, el resultado de la representación de la parte imaginaria frente a la real del cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida (impedancia) de un sistema, teóricamente, debe dar lugar a una semicircunferencia cuyo diámetro es igual al valor de la resistencia del material.

El programa utilizado para medir e interpretar las medidas de impedancia son ZPlot y Zview respectivamente. En la mayoría de las muestras medidas en este trabajo, se pudo determinar fácilmente el valor de la conductividad del bulk a partir de los valores de resistencia, excepto en la muestra que no contiene calcio de la serie  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{YNbO}_7$ . En este caso, la frecuencia de relajación de los diferentes procesos está muy próxima entre sí, por lo que no se puede determinar fácilmente la resistencia.



Debido a las propiedades de las muestras estudiadas, este fenómeno no ocurre con frecuencia, por lo que se pudo determinar la resistencia fácilmente. Como norma general, el proceso que ocurre a mayores frecuencias corresponde a la conductividad del bulk. Con la ayuda del programa se puede identificar fácilmente la región de alta frecuencia y estimar la resistencia.

