

Curso 2005/06  
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS/3  
I.S.B.N.: 84-7756-682-8

**DOMINGO PÉREZ COLL**

**Materiales nanoestructurados a base de ceria  
para pilas de combustible:  
propiedades de transporte iónico y electrónico**

**Director**  
**PEDRO NÚÑEZ GOELLO**



**SOPORTES AUDIOVISUALES E INFORMÁTICOS**  
**Serie Tesis Doctorales**

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada dentro de los siguientes proyectos de investigación:

- “Materiales Avanzados Basados en Óxidos y Nitruros: Aplicación a Pilas de Combustible” (Ref. 1FD97-1422-MAT), financiado por el MCYT (P.N. de Materiales) y la UE.
- “Materiales Avanzados Basados en Óxidos y Nitruros: Aplicación a Pilas de Combustible” (Ref. COFI-2001/05), financiado por el Gobierno Canario y la UE.
- “Materiales para Electrolitos y Electrodo de Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos” (Ref. MAT2001-3334), financiado por el MCYT (P.N. de Materiales) y la UE.
- “Materiales para Electrolitos y Electrodo de Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos” (Ref. COFI-2002/027), financiado por el Gobierno Canario y la UE.
- “Desarrollo y Mecanismos de Transporte Iónico y Electrónico de Materiales para SOFC” (Ref. MAT2004-03856), financiado por el MEC (P.N. de Materiales) y la U.E.
- “Evaluación y Optimización de Materiales para Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos” (Ref. PI 2004/93), financiado por el Gobierno Canario y la U.E.

El Doctorando ha sido becario FPU del Ministerio de Educación (2003-5) y previamente del “Convenio Universidad de La Laguna-Cajacanarias” (2002).

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento al Profesor Pedro Núñez por la oportunidad que me ha brindado al introducirme en su grupo de trabajo, así como por su gran ayuda y apoyo durante la dirección de esta Tesis Doctoral.

En segundo lugar, me gustaría agradecer al Profesor Jorge Frade, de la Universidad de Aveiro, por la gran ayuda desinteresada que me ha prestado durante mis estancias en Portugal, y que me ha abierto muchos caminos en la discusión de los resultados.

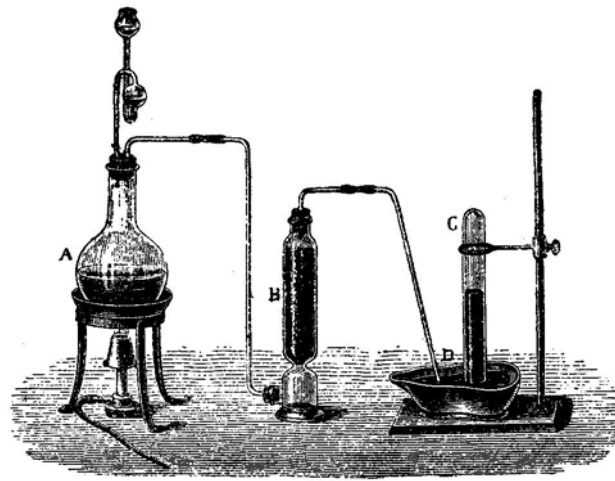
Al Profesor Joao Abrantes, del Instituto Politécnico de Viana do Castelo, por recibirme en su laboratorio durante tres meses y permitirme desarrollar algunas de las medidas experimentales que luego han formado parte de este trabajo. Por supuesto, también por adaptarnos muchos de sus programas de control de los equipos de medida, que han permitido la obtención de muchos datos experimentales de manera automatizada.

A todos los componentes del Grupo (Diego, David, Abdel, Juan Carlos, Juan...), por su colaboración durante este tiempo y por el buen ambiente de trabajo en el laboratorio. También a Luis por la ayuda en el montaje de muchos de los hornos de medidas. Agradecer al Departamento de Química Inorgánica y todos sus miembros por su apoyo y excelente disposición de todos ellos.

Finalmente agradecer la financiación indispensable obtenida a través de las dos Becas de Investigación que he disfrutado: Convenio Canarias-ULL (1 año) y beca FPU (3 años), y a través de la ESF-OSSEP (estancias en Portugal).

*Dedicado a mi familia*

*Para Susi...*



Preparación del amoníaco

*Índice*

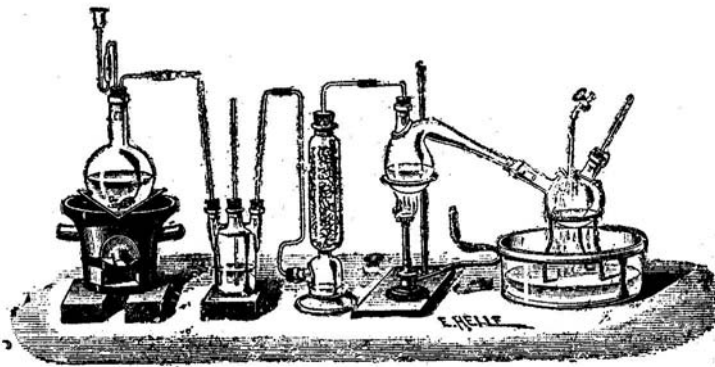
# ÍNDICE

<b>0. Resumen/Summary</b> .....	<b>i</b>
<b>1. Introducción</b> .....	<b>1</b>
1.1. Pilas de Combustible. Generalidades.....	1
1.1.1. Aspectos termodinámicos.....	2
1.2. Pilas de combustibles de óxidos sólidos.....	5
1.2.1. Electrolito.....	6
1.2.2. Ánodo.....	7
1.2.3. Cátodo.....	8
1.2.4. Material de interconexión.....	9
1.3. Antecedentes y estado actual.....	11
1.4. Desarrollo del trabajo .....	19
<b>2. Principios Fundamentales</b> .....	<b>21</b>
2.1. Química de defectos de los materiales a base de $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2-\delta}$ .....	21
2.1.1. Condiciones poco reductoras.....	27
2.1.2. Condiciones reductoras.....	28
2.1.3. Condiciones ligeramente oxidantes.....	29
2.1.4. Interacción de defectos.....	30
2.2. Modelo de Brick Layer.....	33
2.3. Modelo de la Capa de Cargas Espaciales.....	39
2.4. Relaciones termodinámicas en las condiciones de operación del combustible....	45
2.4.1. Utilización de hidrógeno como combustible.....	46
2.4.2. Utilización de metano como combustible.....	47
<b>3. Procedimiento Experimental</b> .....	<b>53</b>
3.1. Métodos de síntesis y caracterización microestructural.....	53
3.1.1. Obtención de los precursores.....	54
3.1.1.1. Método de liofilización.....	54
3.1.1.2. Método de acetyl-acetona.....	59
3.1.2. Descomposición de los precursores, preparación de las muestras y caracterización estructural y microestructural.....	60
3.1.2.1. Análisis térmogravimétrico y termogravimétrico (TGA/DTA).....	60
3.1.2.2. Descomposición de los precursores.....	61
3.1.2.3. Difracción de rayos X (DRX).....	61
3.1.2.4. Preparación de pastillas.....	61
3.1.2.5. Análisis termomecánico (TMA).....	62
3.1.2.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	62
3.1.2.7. Adición de Co.....	63
3.2. Medidas de conductividad total. Espectroscopía de Impedancias Complejas.....	65
3.2.1. Fundamentos básicos.....	65
3.2.2. Diseño experimental y proceso de medidas.....	75
3.2.2.1. Medidas en condiciones de presión de aire ( $pO_2=0.21$ atm).....	75
3.2.2.2. Medidas en condiciones variables de presión parcial de oxígeno.....	76

3.3. Estudio de la pérdida de estequiometría. Titulación Coulombimétrica.....	79
3.3.1. Fundamentos básicos.....	79
3.3.2. Proceso de medidas.....	81
3.4. Medidas de conductividad electrónica tipo n. Método de Ion-blocking Hebb-Wagner.....	83
3.4.1. Diseño experimental y proceso de medidas.....	83
3.4.2. Fundamentos básicos.....	85
3.5. Medidas de conductividad electrónica tipo p. Método de permeabilidad electroquímica de oxígeno.....	89
3.5.1. Fundamentos básicos.....	89
3.5.2. Diseño experimental y proceso de medidas.....	92
<b>4. Efectos microestructurales en las propiedades de transporte iónico.....</b>	<b>95</b>
4.1. Propiedades de transporte iónico de la ceria dopada ( $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ ) en función de la cantidad de dopante (x).....	97
4.1.1. Síntesis, caracterización microestructural, preparación de las muestras y sinterización.....	97
4.1.2. Efectos microestructurales en las propiedades de transporte.....	109
4.1.2.1. Conductividad del grano (bulk).....	114
4.1.2.2. Conductividad del límite de grano (grain boundary).....	119
4.1.2.3. Conductividad total.....	133
4.2. Propiedades de transporte iónico de la ceria dopada ( $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ ) en función del tipo de dopante (Ln) y del método de preparación.....	143
4.2.1. Síntesis, caracterización microestructural, preparación de pastillas y sinterización .....	144
4.2.2. Propiedades de transporte iónico.....	149
4.3. Efecto de la temperatura de sinterización en las propiedades de transporte iónico de las muestras de ceria con aditivo de Co.....	161
4.4. Efecto del $SiO_2$ en las propiedades de transporte. Adición de Co.....	171
4.5. Efecto del Co en el proceso de transferencia con los electrodos.....	185
<b>5. Estudio de las propiedades de transporte electrónico.....</b>	<b>191</b>
5.1. Cambios de estequiometría.....	193
5.2. Conductividad electrónica tipo n.....	207
5.2.1. Efecto del tipo y cantidad de dopante trivalente en la conductividad electrónica tipo n.....	208
5.2.1.1. Efecto del tipo de dopante: 20CGO, 20CSO, 20CLO.....	208
5.2.1.2. Efecto de la cantidad de dopante: CGO (10, 20 y 30 %Gd) y CSO (10, 20 y 30 %Sm).....	213
5.2.1.3. Movilidad de los portadores de carga electrónica.....	220
5.2.2. Efecto del Co en la conductividad electrónica tipo n.....	224
5.2.2.1. Efecto del Co sobre los compuestos dopados con Gd.....	225
5.2.2.2. Efecto del Co sobre los compuestos dopados con Sm.....	230
5.2.2.3. Efecto de la temperatura de sinterización en la conductividad electrónica tipo n de las muestras con el aditivo de Co.....	232

5.2.3. Estudio de las propiedades electrónicas en las condiciones de operación de las SOFC.....	235
5.2.3.1. Utilización de hidrógeno como combustible.....	235
5.2.3.2. Utilización de metano como combustible.....	237
5.3. Conductividad electrónica tipo p.....	241
5.4. Estudio de la conductividad iónica en condiciones reductoras.....	255
<b>6. Conclusiones/Conclusions.....</b>	<b>263</b>
<b>7. Bibliografía.....</b>	<b>271</b>
<b>8. Apéndice.....</b>	<b>281</b>





Preparación del protocloruro de azufre

## *Resumen*

## 0. RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo de investigación ha consistido en el estudio de materiales a base de ceria, especialmente en lo relacionado con la caracterización electroquímica de los mismos, para su potencial aplicación en pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC). Se analiza el efecto producido por el dopado con diversos cationes trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ) en la red cristalina del  $\text{CeO}_2$ , que da lugar a la solución sólida  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ , con  $x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $\text{Ln}=\text{Y, Gd, Sm, La}$ . Los cationes aliovalentes con estado de oxidación inferior al del  $\text{Ce}^{4+}$  generan vacantes de oxígeno, que como consecuencia producirán un aumento de la concentración de los “portadores” de la carga iónica.

Los materiales a estudiar se han preparado mayoritariamente por el método de la “liofilización”, que se basa en la obtención de un precursor amorfo a partir de la deshidratación por sublimación de una disolución congelada de sales metálicas. Las fases cristalinas se obtienen tras la precalcificación de estos precursores a temperaturas tan bajas como  $375\text{ }^\circ\text{C}$ , consiguiéndose materiales con tamaños de grano nanométricos. En algunos casos, se han usado materiales comerciales (Rhodia) y otros preparados a partir de precursores obtenidos por el método de acetyl-acetona, con el objetivo de poder comparar los efectos producidos por el tipo de preparativa. Para facilitar la sinterización se han añadido pequeñas cantidades de Co como aditivo, sobre los materiales en forma de polvo. Las muestras sin Co se sinterizaron a  $1500\text{-}1600\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que las muestras con Co se sinterizaron a  $1000, 1150$  y  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . El efecto del Co en el proceso de densificación dependerá fuertemente de la temperatura de sinterización. El grado de densificación de las muestras con Co sinterizadas a las más bajas temperaturas fue similar al de las muestras sin Co.

El estudio de las propiedades de transporte iónico en condiciones de presión normal ( $p_{\text{O}_2}=0.21\text{ atm}$ ) se realiza mediante espectroscopía de impedancias complejas, pudiendo discriminar entre las diferentes contribuciones que afectan al proceso de conducción total. Se aprecian tres contribuciones fundamentales: una asociada al proceso de conducción en el interior del grano (bulk), otra asociada al proceso de conducción del límite de grano, y otra asociada a la transferencia de carga entre el material y los electrodos. La temperatura y el tiempo de sinterización, así como la utilización de diversos dopantes ( $\text{Ln}^{3+}$ ) y aditivos (Co,  $\text{SiO}_2$ ), producen cambios apreciables en las propiedades microestructurales, que están relacionadas con los efectos macroscópico y específico de los procesos de conducción. Se

analiza el efecto que se produce al variar la cantidad de dopante trivalente en las propiedades de conducción del grano y del límite de grano. El proceso de conducción asociado al interior del grano es altamente dependiente de la interacción entre las vacantes de oxígeno y el propio dopante trivalente. Un aumento de la concentración inicial de dopante, produce un claro aumento en la interacción de defectos, que tiene como consecuencia una clara disminución de la conductividad de grano a baja temperatura. Por otro lado, el proceso de conducción del límite de grano depende fuertemente de la cantidad de dopante que segregue en el mismo, ajustándose su comportamiento de forma muy adecuada al “Modelo de la Capa de Cargas Espaciales”. Al contrario que en el caso del grano, un aumento de la cantidad de dopante produjo un descenso del efecto bloqueante asociado al límite de grano, debido a que el potencial espacial de cargas disminuye considerablemente. Asimismo, el tipo de dopante utilizado también influye decisivamente en las propiedades de transporte de la carga iónica. La introducción de diferentes cationes nos ha permitido estudiar el efecto que produce el radio iónico en dichas propiedades. La disminución de las tensiones producidas por la incorporación, en la red cristalina de la fluorita, de cationes “mayores” que el catión original da lugar a un aumento de las propiedades de transporte. Se analiza la relación existente entre el radio iónico y la interacción de los defectos, que influye de manera decisiva en la conductividad de grano de los materiales. También relacionaremos el proceso del límite de grano con el efecto que producen los distintos radios catiónicos en el potencial espacial de cargas. El efecto del Co en las propiedades de conducción se estudia detenidamente, teniendo especial consideración en las propiedades asociadas al límite de grano. El descenso de la temperatura de sinterización en las muestras con Co produce alteraciones importantes en la microestructura que afectan a los efectos macroscópicos de la conducción. A su vez, dicha temperatura de sinterización se manifiesta fundamental en la retención de suficiente aditivo en el límite de grano, variando así el efecto producido, tanto en la sinterización como en los procesos de transporte. Las muestras con suficiente Co en el límite de grano sufren un claro descenso en la resistividad asociada a dicho proceso. Se cuestiona el posible efecto de “limpieza” sobre las impurezas de  $\text{SiO}_2$ , que con frecuencia en la literatura científica se atribuye a la adición de Co, y nos decantamos por un efecto de disminución del potencial de la capa de cargas espaciales.

La introducción extrínseca y controlada de impurezas de  $\text{SiO}_2$  nos ha permitido analizar el efecto que éstas producen en el proceso de conducción asociado al límite de grano, tanto a nivel macroscópico como a nivel específico. Mediante la co-adición de Co sobre estas muestras “contaminadas” estudiaremos la posible limpieza de las impurezas en la obtención de una mejor conductividad de límite de grano.

Se analiza el proceso de polarización de los electrodos. Las muestras con un límite de grano más resistivo presentan valores de polarización más elevados, que disminuyen apreciablemente con la adición de Co. La disminución de la temperatura de sinterización de las muestras con Co, produce un claro descenso de la polarización, que nos permite correlacionar la eficiencia del proceso de la transferencia de la carga con la cantidad de Co presente en las inmediaciones de la frontera de grano.

Los materiales en estudio se someten a condiciones severas de reducción y se estudia la pérdida de estequiometría de los mismos. La cantidad y el radio catiónico del dopante se relacionan con el efecto de reducción producido. Las tensiones producidas en las estructuras, así como el equilibrio entre las vacantes y la presión parcial de oxígeno es fundamental en el análisis del proceso. El proceso de reducción produce un aumento de la concentración de los portadores electrónicos, que da lugar, por tanto, a un aumento de la conductividad electrónica. Se estudia el efecto producido por la cantidad y el tipo de dopante trivalente en las propiedades de transporte electrónico, cuyos resultados se relacionan con los valores obtenidos de reducibilidad. Esto nos permite identificar la importancia del radio catiónico y la concentración inicial de dopante en la conductividad. Se deducen los valores de movilidad electrónica que nos confirman un transporte tipo “hopping”. Asimismo, se revela que el proceso de transporte electrónico está muy fuertemente influenciado por el grado de reducción de los materiales y no tanto por la movilidad de los portadores. Las muestras con un mayor grado de reducción serán las que presenten unos valores superiores de conductividad electrónica. La adición de Co influye de manera decisiva en el proceso de transporte electrónico cuando los materiales se encuentran sometidos a condiciones reductoras. Se produce un efecto diferente en función del tipo de dopante utilizado, lo que puede indicar una interacción del dopante con el aditivo de Co. La temperatura de sinterización se manifiesta crucial en la determinación del efecto producido por el Co, revelando la importancia que tiene la cantidad de Co en la frontera del grano,

sobre el efecto que se produce en la conductividad electrónica. Estas consideraciones nos sugieren que el límite de grano participa activamente en el proceso de transporte electrónico. Las propiedades electrónicas se analizan en función de los parámetros característicos que intervienen en condiciones de operación en una SOFC. Se estudian los casos en que el combustible utilizado sea hidrógeno y metano. La utilización de cada uno de ellos, producirá diferentes grados de conversión a lo largo de la superficie del material de ánodo. Como consecuencia, el material presenta diferentes niveles de conductividad electrónica, que pueden producir variaciones térmicas apreciables a lo largo del mismo.

La permeabilidad de oxígeno en condiciones moderadamente oxidantes nos permite estudiar la conductividad electrónica tipo p. Al igual que en la conductividad electrónica tipo n, la cantidad y el tipo de dopante añadidos influyen en los resultados de permeabilidad obtenidos. Una mayor concentración inicial de vacantes de oxígeno favorece el proceso de conducción por huecos, produciéndose un aumento de la conductividad tipo p a medida que la concentración de dopante aumenta. A su vez, las muestras dopadas con Sm presentan una conductividad tipo p superior a la de las muestras con Gd. En este aspecto, la interacción de defectos puede resultar fundamental para explicar este tipo de comportamiento. Se estudia, también, el efecto que produce la adición de Co sobre la conducción tipo p, cuyos resultados dependen del tipo de dopante y de la cantidad del mismo, lo que nos sugiere una interacción entre este último con el aditivo de Co. Debido a esto, todo parece indicar que el límite de grano contribuye de manera apreciable a la conductividad electrónica tipo p. La adición de Co sobre las muestras de ceria dopadas produce efectos opuestos en las conductividades electrónicas tipo n y tipo p.

Finalmente, la combinación de diversas técnicas electroquímicas nos ha permitido obtener una estimación de la conductividad iónica en condiciones reductoras. El conocimiento de la conductividad total y de la componente electrónica en función de la presión parcial de oxígeno, nos permite deducir la conductividad iónica en un amplio rango de presión parcial de oxígeno. Los resultados nos sugieren la posibilidad de un aumento de la misma al ir hacia condiciones reductoras. La confirmación de estos resultados podría cambiar la óptica actual sobre los materiales a base de ceria dopada, debido a que el número de transporte iónico sería muy superior al generalmente asumido en condiciones reductoras.

## 0. SUMMARY

The aim of this research work consisted in the study of ceria based materials, specially, in that related to their electrochemical characterization, for their potential applications in solid oxide fuel cell (SOFC).

It has been analyzed the effect produced by doping with several trivalent cations ( $\text{Ln}^{3+}$ ) in the ceria crystalline structure, which gives rise to the solid solution  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ , with  $x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $\text{Ln}=\text{Y, Gd, Sm, La}$ . The aliovalent cations with oxidation state lower than that of  $\text{Ce}^{4+}$  generate oxygen vacancies, producing an increase in the concentration of ionic charge “carriers”.

The studied materials have mainly been prepared by the “freeze-drying” method, which is based in the synthesis of an amorphous precursor from the dehydration by sublimation of a freeze solution of metal salts. The crystalline phases are obtained by pre-calcining these precursors at temperatures as low as  $375^\circ\text{C}$ , reaching materials with nanometric grain sizes. In some cases, it was used commercial samples (Rhodia) and others prepared from precursors obtained by the acetyl-acetone method. In order to improve the sintering process, small amounts of Co were added as an additive on the materials in powder form.

The samples without Co were sintered at  $1500\text{-}1600^\circ\text{C}$ , whereas the samples with Co were sintered at  $1000, 1150$  and  $1500^\circ\text{C}$ . The effect of Co on the densification process depends strongly on the sintering temperature. The densification rate of the samples with Co sintered at lower temperatures was quite similar to that of the samples without Co.

The study of the ionic transport properties in condition of regular pressure ( $p\text{O}_2=0.21$  atm) was carried out by complex impedance spectroscopy, allowing us to discriminate between different contributions which affect to the total conduction process. Three main contributions were observed: one associated to the conduction process in the grain interior (bulk); another one associated to the conduction process of the grain boundary; and another associated to the charge transference between the materials and the electrodes. The temperature and the sintering time, as well as the use of several dopants ( $\text{Ln}^{3+}$ ) and additives (Co,  $\text{SiO}_2$ ), give rise to significant changes on the microstructural properties, which are related to the macroscopic and specific effects of the conduction processes.

The effect produced by the introduction of different amounts of the trivalent dopant on the bulk and the grain boundary conduction properties was analyzed. The conduction process associated to the grain interior is highly dependent on the interaction between oxygen vacancies and the trivalent dopant. An increase in the starting dopant concentration produces a clear decrease on the bulk conductivity at low temperature. On the other hand, the grain boundary conduction process is strongly influenced by the amount of the trivalent cation segregated and the obtained behaviour fits well to the Space Charge Layer Model. In opposition to the bulk case, an increase in the amount of dopant produces a decrease in the blocking effect associated to the grain boundary conduction process, due to a significant decrease in the space charge potential.

Likewise, the addition of different trivalent cations clearly influences on the ionic transport properties. The incorporation of different dopants has allowed studying the effect produced by the ionic radius on these properties. The decrease of the stress produced by the incorporation, in the fluorite crystalline framework, of “bigger” cations than the original one improves the transport properties. We have analyzed the relationship between ionic radius and the defect interaction, which strongly influences on the bulk conductivity of these materials. Also, we have correlated the grain boundary process with the effect produced by the different cation radius on the space charge potential.

The effect of Co on the transport properties is studied in detail, having special consideration on the properties associated to the grain boundary. The decrease of the sintering temperature in the samples with Co produces important alterations on the microstructure, which affect the macroscopic conduction process. Simultaneously, the sintering temperature becomes very important in the retention of enough quantity of the additive on the grain boundary, taking place important changes in the sinterization and the transport processes. The samples with enough Co in the grain boundary produce a clear decrease in the resistivity associated to this process. The possible scavenging effect of Co on the SiO<sub>2</sub> impurities is questioned, and we relate the variation in the grain boundary behaviour with changes in the grain boundary defect chemistry, mainly in the space charge layer.

The introduction of extrinsic and controlled SiO<sub>2</sub> impurities has allowed analyzing the effect produced by them on the grain boundary conduction process, at macroscopic and

specific levels. The co-addition of Co on the “contaminated” samples allowed us to study the possible cleaning on the impurities for improving the grain boundary conductivity.

We analyzed the electrode polarization process. The samples with higher grain boundary resistances show larger polarization values, which significantly decrease with the Co addition. The decrease of the sintering temperature of samples with Co produces a clear decrease on the polarization resistance, which allow us correlating the efficiency of the charge transference process with the present amount of Co in the grain boundary surrounding.

The studied materials are subjected to very reducing conditions and we study their stoichiometric loss. The dopant amount and the cationic radius are correlated to the reduction effect. The stress produced in the crystalline structure, and the equilibrium between the vacancies and oxygen partial pressure is fundamental in the analysis of the process.

The reduction process produces an increase on the electronic carrier concentration, which produces an increase on the electronic conductivity. We study the effect produced by the amount and type of the trivalent dopant on the electronic transport properties, and the results are related to the obtained values of reducibility. This allows us to identify the importance of the both dopant content and cation radius on the electronic conductivity. The obtained mobility values confirm that the electronic transport is “hopping” type. Likewise, it is revealed that the process is strongly influenced by the reduction rate of the materials and not by the mobility of the electronic carriers. The samples with a larger reduction rate present upper values of electronic conductivity.

The Co addition considerably affects the electronic transport process when the materials are subjected to reducing conditions. A different effect is produced depending on the introduced dopant type, which could indicate an interaction of the dopant with the Co additive. This reveals the importance of the Co amount in the grain boundary on the effect produced in the electronic conductivity. These reasons suggest that the grain boundary participate actively on the electronic transport process.

The electronic properties are analyzed as a function of characteristic parameters taking part in the operation condition of a SOFC. We study the cases with hydrogen and methane as fuels. The use of each of them produces different rates of conversion along the

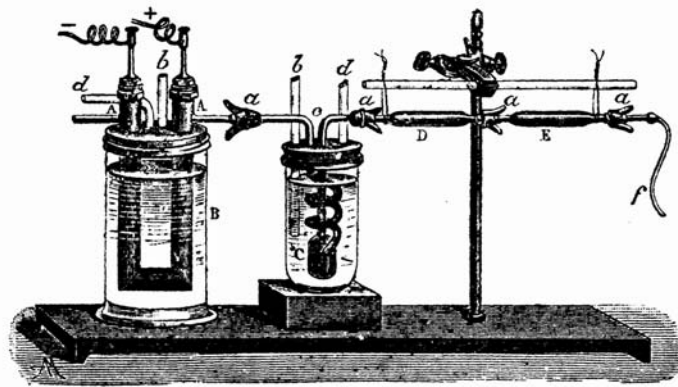


anode surface of the material. As consequence, the material shows different levels of conductivity, which could produce important thermal gradient through it.

The oxygen permeability in moderate oxidizing conditions allows us to study the p-type electronic conductivity. As well as the n-type electronic conductivity, the dopant-content and type affect the obtained permeability results. A larger initial oxygen vacancies concentration improves the conduction process by holes, indicating an increase of the p-type conductivity as the dopant concentration increase. The Sm doped samples show higher values of p-type conductivity compared to that of the Gd doped samples. So, the defect interactions could be very important to explain the obtained behaviour.

We also study the effect of the Co addition on the p-type conduction, which depends on the dopant amount and type, suggesting an interaction between the dopant and the Co additive. This indicates that the grain boundary notably contributes on the p-type electronic conductivity.

Finally, the combination of several electrochemical techniques has allowed us to obtain an estimation of the ionic conductivity in reducing conditions. The knowledge on the total conductivity and on the electronic component as a function of the oxygen partial pressure allows deducing the ionic conductivity in a wide range of oxygen partial pressure. The results suggest the possibility of an increase of it in reducing conditions. The confirmation of these results could change the current point of view on ceria based materials, due to the ionic transport number would be larger than the generally accepted in reducing conditions.



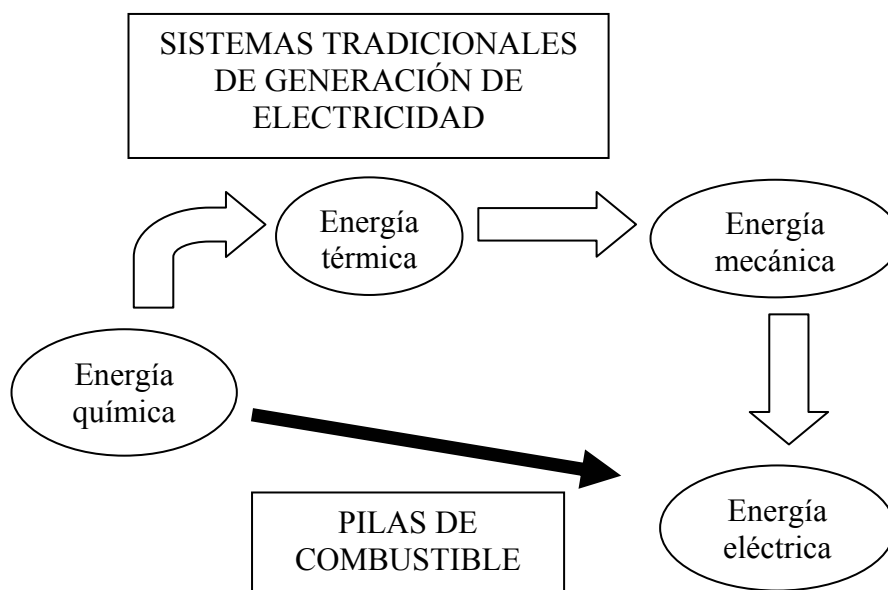
Aparato de Moissan para producir flúor

## *Capítulo 1*

# 1. INTRODUCCIÓN.

## 1.1. Pilas de Combustible. Generalidades.

Las pilas de combustible son dispositivos capaces de convertir directamente la energía química en electricidad y calor, mediante la combinación electroquímica de un combustible, en la mayoría de los casos gaseoso, con un oxidante gaseoso. En un proceso convencional, la energía química del combustible es transformada en energía mecánica (previa transformación en energía térmica) para luego ser transformada en energía eléctrica. La transformación de la energía química en mecánica viene limitada por el ciclo de Carnot,



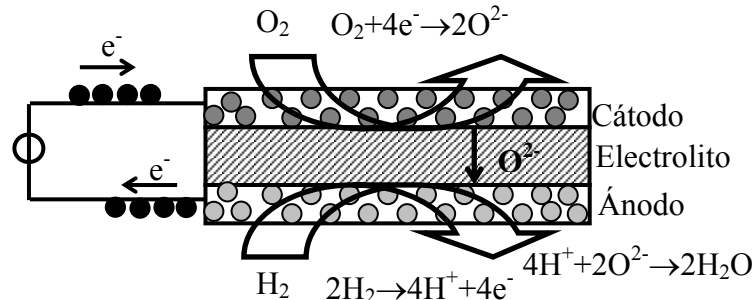
**Fig.1.1.1.** Comparación entre los sistemas tradicionales de generación de electricidad y las Pilas de Combustible

mientras que en las Pilas de Combustible la transformación electroquímica permite obtener eficiencias potencialmente mayores (Fig.1.1.1) (Selman, 1993; Blomen, 1993; Minh, 1995; Gellings, 1997; Singhal, 2000; Yamamoto, 2000).

Además de la alta eficiencia por no requerir de etapas intermedias, las Pilas de Combustible producen emisiones de contaminantes nulas o muy bajas. Aunque cuando se usan combustibles fósiles, como metano o gas natural, se produce  $\text{CO}_2$ , su alta eficiencia hace que las cantidades emitidas sean muy inferiores a las de los sistemas de combustión

interna. Además, no emiten óxidos de nitrógeno como estos últimos. Debido a la gran variedad de materiales que se pueden utilizar es posible el uso de diferentes combustibles, y al no presentar partes móviles no producen ruido, ni requieren de un excesivo mantenimiento al no sufrir desgaste mecánico. La ausencia de ruido permite que se puedan colocar en un lugar muy próximo al que se consume la energía eléctrica, existiendo la capacidad de realizar diseños a medida debido a su gran modularidad.

La celda en la que tiene lugar el proceso electroquímico está formada por tres



**Fig.1.1.2.** Esquema del proceso de oxidación-reducción en una pila de combustible de óxido sólido (SOFC) utilizando como combustible el  $H_2$ .

elementos: un ánodo, un electrolito y un cátodo (Fig.1.1.2). En el ánodo se oxida el combustible (p.ej. hidrógeno, metano, gas natural) y se generan electrones, que circulan a través de un circuito externo hacia el cátodo, donde son consumidos en el proceso de reducción del oxígeno. El tipo de iones transportados a través del electrolito depende del tipo de Pila que tengamos, siendo éstos generados/consumidos en los electrodos durante los procesos redox correspondientes. Se pueden distinguir diversos tipos de Pilas de Combustible según el electrolito utilizado, que se comparan en la Tabla 1.1.1.

### 1.1.1.- Aspectos termodinámicos

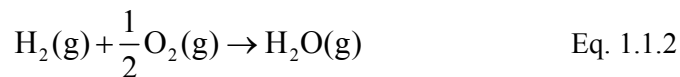
La eficiencia en una máquina de Carnot viene determinada por la expresión:

$$\eta_{\text{termo}} = \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right) \times 100\% \quad \text{Eq. 1.1.1}$$

donde  $T_f$  y  $T_c$  son las temperaturas de los focos frío y caliente. Para conseguir máxima eficiencia se requiere que ambas temperaturas estén lo más alejadas posible.

<b>Tabla 1.1.1.</b> Tipos de Pilas de combustible y características principales de las mismas					
	<b>PEMFC/ DMFC</b>	<b>PAFC</b>	<b>AFC</b>	<b>MCFC</b>	<b>SOFC</b>
<b>Electrolito</b>	Nafion® Membrana polimérica	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Matriz de SiC	KOH	Carbonatos fundidos de: Li/K Li/Na Matriz de: LiAlO <sub>2</sub>	YSZ (ZrO <sub>2</sub> +8%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
<b>Iones</b>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
<b>Combustible</b>	H <sub>2</sub> / Metanol	Gas natural H <sub>2</sub> Butano	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>  CO	H <sub>2</sub>  Hidrocarburo
<b>Catalizador</b>	Pt	Pt	Ni/NiO Ni/Ag	Ni-Cr Ni-Al/NiO	Ni/YSZ cermet
<b>P(W/Kg)</b>	400-1000	90	9-240	40	100
<b>T(°C)</b>	25-120	150-220	25-200	600-700	700-1000
<b>Eficiencia (HHV%)</b>	40	40	30-50	45	40-50
PEMFC= Polymer Electrolyte/ Proton Exchange Membrane; DMFC= Direct Methanol; PAFC= Phosphoric Acid; AFC: Alkaline Fuel Cell; MCFC= Melting Carbonate; SOFC: Solid Oxide. HHV= high heating voltage.					

La operación de una SOFC involucra la reducción de un oxidante en el cátodo y la oxidación del combustible en el ánodo. Si se usa hidrógeno como combustible tenemos la siguiente reacción global:



A una temperatura de 1250K, la energía de Gibbs de esta reacción es -178.2 KJ/mol y la entalpía de formación es de -249.8 KJ/mol.

Hay varias formas de determinar la eficiencia electroquímica, una de ellas, es la denominada eficiencia termodinámica. En una SOFC y en otras pilas de combustible (p.ej. PEMFC) la energía de Gibbs ( $\Delta G_T^0$ ) de la reacción de la celda puede convertirse totalmente en energía eléctrica. Así una pila de combustible tiene una eficiencia termodinámica intrínseca máxima que viene dada por:

$$\eta_{\text{termo}} = \frac{\Delta G_{\text{T}}^0}{\Delta H_{\text{T}}^0} \times 100\% \quad \text{Eq.1.1.3}$$

A título de ejemplo para una temperatura de 1250 K, se obtiene un valor de  $\eta_{\text{termo}} = 71\%$ . Sin embargo, la eficiencia práctica es del orden de 40-60%.

Por otro lado el voltaje máximo que se puede alcanzar en una pila de combustible viene dado por la expresión:

$$V_{\text{rev.}}^0 = -\frac{\Delta G_{\text{T}}^0}{nF} \quad \text{Eq.1.1.4}$$

donde F es la constante de Faraday ( $96484.56 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y n es el número de electrones transferidos en la reacción, en este caso  $n=2$ . Teniendo en cuenta la misma temperatura anterior de 1250K, se obtiene que el potencial máximo será de 0.922V.

## 1.2. Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC).

Las SOFCs se han convertido en uno de los tipos de Pilas más investigados en los últimos tiempos, debido a las múltiples ventajas que presentan para la generación de energía a gran escala, con una alta eficiencia (Blomen, 1993; Selman, 1993; Minh, 1995, 2004; Gellings, 1997; Singhal, 2000, 2002; Yamamoto, 2000; Steele, 2000b; Will, 2000; Ivers-Tiffée, 2001; Badwal, 2001; Huijsmans, 2001; Dokiya, 2002).

En las SOFC (Fig.1.1.2) *el electrolito* es un óxido sólido que permite el intercambio de iones  $O^{2-}$ , pero no permite la conducción electrónica, o al menos debe ser reducida al máximo, ya que produce pérdidas de eficiencia. La conductividad iónica depende del material empleado y de la temperatura de operación, siendo necesarias en la actualidad temperaturas del orden de 700-1000°C para que dicha conductividad sea la adecuada. La optimización de materiales que tengan alta conductividad iónica a temperaturas intermedias (500-700°C) es fundamental para conseguir que este tipo de Pilas tengan un coste y un tiempo de vida adecuados para ser utilizadas comercialmente.

Debido a la alta temperatura de operación, no necesitan de catalizadores costosos como el platino o el rutenio, a la vez que permiten la conversión de hidrocarburos en  $H_2$  y  $CO$ , confiriéndole la posibilidad de emplear otros combustibles como pueden ser el gas natural o el metano. Presentan una eficiencia de conversión directa de la energía del combustible en electricidad del orden de 50-60% y puede aumentar hasta un 70-80% cuando se utilizan sistemas de cogeneración que aprovechen el calor generado. No presentan problemas asociados con la corrosión y el mantenimiento, aumentando la resistencia a las impurezas del combustible. El hecho de utilizar materiales sólidos tiene la ventaja de que se pueden hacer diseños optimizados para diversos tipos de usos (algo que resulta imposible en las pilas que presentan componentes líquidos), e incluso es posible el establecimiento de pequeños sistemas de generación localizados, próximos al consumidor, que simplifican en gran medida los sistemas actuales de distribución de corriente mediante las líneas de alta tensión.

En el cátodo se produce la reacción de reducción del oxígeno descrita por:



Mientras que en el ánodo, en función del combustible utilizado, se consumirán los iones  $O^{2-}$  y se generarán los electrones correspondientes, según las siguientes reacciones (para metano, monóxido de carbono e hidrógeno respectivamente):



Entre el oxidante y el combustible se genera un gradiente de oxígeno, de manera que el potencial químico creado produce una diferencia de potencial eléctrico entre el cátodo y el ánodo. Para un conductor iónico puro, dicha diferencia de potencial en circuito abierto, viene descrita por la ley de Nernst:

$$V_0 = \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{pO_2'}{pO_2''} \right] \quad \text{Eq.1.2.5}$$

donde  $pO_2'$  y  $pO_2''$  son las presiones parciales de oxígeno del oxidante y el combustible, R es la constante universal de los gases ( $R = 0.082056 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), T la temperatura en grados Kelvin, F la constante de Faraday ( $F = 96484.56 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), y n el número de electrones transferidos en la reacción (en nuestro caso  $n=4$ , porque se necesitan  $4e^-$  para que se transfiera una molécula de  $O_2$ ).

### 1.2.1. Electrolito.

El óxido que actúa como electrolito debe ser estanco a los gases (Fig.1.1.2) que actúan como combustible y oxidante (grado de densificación mayor del 95%), y debe presentar estabilidad química frente a los materiales del ánodo y el cátodo. Es el soporte físico de la monocelda, por lo que son importantes las consideraciones en cuanto a fragilidad, coeficiente de dilatación y comportamiento mecánico. El material más empleado hasta el momento como electrolito es la zirconia, pero no en estado puro, debido a la inestabilidad térmica y a la baja conductividad iónica que presenta. Normalmente se dopa con ciertos óxidos como CaO, MgO,  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$  ó  $Ln_2O_3$  ( $Ln$ =lantánido). El más usado como dopante de la  $ZrO_2$  es el  $Y_2O_3$  en proporciones de 8 mol% (YSZ), ya que anula la transición de fase de la  $ZrO_2$  pura, además de que presenta un adecuado nivel de conductividad iónica a la temperatura de 700-1000°C, y estabilidad en presencia de



atmósferas oxidantes y reductoras. Sin embargo, esta temperatura de operación es relativamente alta, disminuyendo considerablemente el tiempo de vida de los materiales, y multiplicando el coste de los mismos. Como alternativa han surgido otros materiales como los basados en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  que presentan una mayor conductividad iónica que la YSZ, pero que por el contrario tienen un bajo rango de presiones parciales de oxígeno en el que se mantiene alta. Se reduce fácilmente a bismuto metálico al disminuir la presión parcial de oxígeno ( $p_{\text{O}_2} \sim 10^{-13}$  atm a  $600^\circ\text{C}$ ). Debido a estos inconvenientes su utilización como electrolito es cuestionable.

Otro grupo de materiales son los formados por el  $\text{CeO}_2$  dopado con diversos óxidos metálicos con cationes de estado de oxidación inferior al del  $\text{Ce}^{4+}$ , como  $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y óxidos de tierras raras ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ). Presentan una excelente conductividad iónica (de  $\text{O}^{2-}$ ) a temperaturas intermedias, así como una baja energía de activación, comparada con la YSZ (Gerhardt-Anderson, 1981; Kilner, 1983; Eguchi, 1992). Sin embargo, a alta temperatura y bajo condiciones reductoras severas, el  $\text{Ce}^{4+}$  se reduce fácilmente a  $\text{Ce}^{3+}$ , lo que implica una contribución electrónica a la conductividad total, que puede limitar considerablemente su utilización como electrolito, pero que en cambio puede potenciar su uso como ánodo.

Otro importante grupo de materiales de electrolito son los basados en la estructura de la perovskita, tales como los basados en el galato de lantano ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ ) (Ishihara, 1994).

Por otro lado, los materiales basados en el molibdato de lantano ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) poseen una alta conductividad iónica a temperaturas intermedias, aunque presentan una transición de fase a  $580^\circ\text{C}$  y se produce la reducción del  $\text{Mo}^{6+}$  en condiciones reductoras severas (Lacorre, 2000; Goutenoire, 2000).

### 1.2.2. Ánodo.

El *ánodo*, en el que tiene lugar la semirreacción de oxidación del combustible, debe ser conductor electrónico, para que se produzca el transporte de los electrones a través de un circuito externo, desde el ánodo hacia el cátodo (Fig.1.1.2). Debe ser estable frente al ambiente reductor del combustible, y además, debe ser poroso para permitir el paso del gas reactivo hasta la zona triple fase (electrolito+ánodo+gas), que es donde ocurre la reacción electrocatalítica. Al estar en contacto físico con el electrolito, debe ser compatible con el

mismo, desde el punto de vista químico, térmico y mecánico, y en la interfase formada por ambos la resistencia eléctrica debe ser muy baja. Debido a la necesaria compatibilidad térmica del ánodo con el electrolito, con frecuencia están formados por un composite (p.ej. el cermet YSZ+Ni). Se emplea Ni mayoritariamente en lugar de cobalto, platino y otros metales nobles debido a su bajo coste comparado con los últimos. Otro tipo de material utilizado como ánodo cuando se usa la YSZ como electrolito, ha consistido en cermets del tipo Co/ZrO<sub>2</sub>, que presentan una alta tolerancia a los sulfuros. Sin embargo, debido al alto coste del cobalto no suele ser de uso común. También se han investigado los cermets Ru/ZrO<sub>2</sub> estabilizados que presentan una mayor resistencia a la sinterización y una actividad electrocatalítica mayor.

En la actualidad los estudios se están centrando en el análisis de óxidos conductores mixtos, que presenten una buena conductividad electrónica y una alta actividad electrocatalítica, que puedan favorecer que la reacción tenga lugar a lo largo de toda la superficie de los mismos, aumentando la eficiencia, como: CeO<sub>2</sub>-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Otro tipo de materiales interesantes son los basados en las cromitas, tal como el LSCM (La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub>) (Tao, 2003).

### 1.2.3. Cátodo.

Cuando se trabaja a alta temperatura en las SOFC y se emplea YSZ como electrolito, *el cátodo* en el que tiene lugar la semirreacción de reducción del oxígeno sólo puede estar constituido por metales nobles y óxidos con conductividad electrónica. Los primeros presentan estabilidad frente al ambiente oxidante, no se degeneran y tienen una buena conductividad eléctrica. Sin embargo, debido a su alto coste muchas veces resultan prohibitivos, y con frecuencia se usan óxidos dopados, aunque se produzca una desigual expansión térmica entre ellos y una pérdida de conductividad. El más utilizado es la manganita de lantano con deficiencia de La (La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub>; M=Sr, Ba, Ni, Mg) que aumenta la conductividad eléctrica. La deficiencia de La se introduce porque en exceso puede contener La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que tiende a hidratarse dando lugar a La(OH)<sub>3</sub>, que puede causar la desintegración de la estructura cristalina del LaMnO<sub>3</sub>. Las soluciones sólidas de LaCrO<sub>3</sub>-LaMnO<sub>3</sub> tienen una mayor resistencia a la reducción de electrodo y una mejor estabilidad morfológica, mientras que la solución sólida de LaMnO<sub>3</sub>-LaCoO<sub>3</sub> produce un aumento en la

conductividad eléctrica y mejora la compatibilidad en la expansión térmica del cátodo. La mezcla YSZ-  $\text{LaMnO}_3$  tiene una mayor resistencia a la sinterización y un coeficiente de dilatación más próximo al del electrolito de YSZ. La adición de Pt a la manganita de lantano produce un aumento en la conductividad eléctrica, así como una disminución en la resistencia eléctrica entre el cátodo y el colector de corriente. Otro material usado como cátodo es la  $\text{LaCoO}_3$  dopada con Sr ó Ca (ocupando el lugar del La), que producen un aumento en la conductividad eléctrica respecto de la manganita de lantano dopada, pero que en cambio, a las altas temperaturas de operación, es menos estable a la reducción, tiene un mayor coeficiente de dilatación térmica y tiende a reaccionar más fácilmente con el electrolito de YSZ.

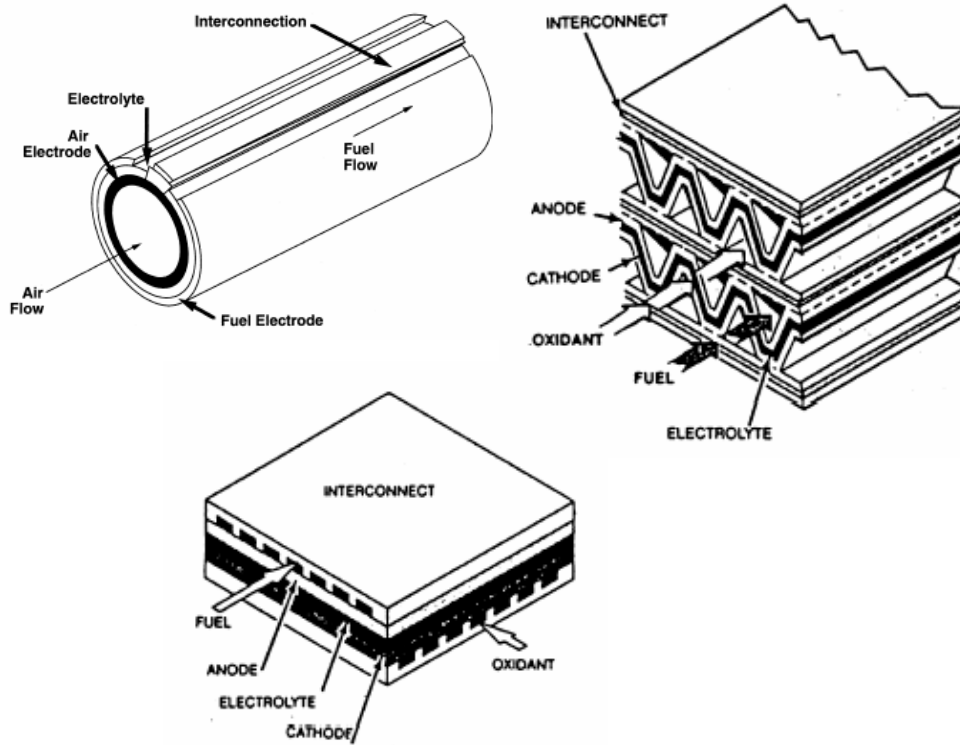
Recientemente se ha encontrado un nuevo material con muy buenas propiedades catódicas:  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) (Zongping, 2004).

#### **1.2.4. Material de interconexión.**

Una pila de combustible está formada por varias celdas que están unidas entre sí mediante placas bipolares, para poder desarrollar de esta manera la potencia deseada (Fig.1.2.1). Las placas bipolares además de ser el elemento interconector eléctrico, deben permitir la difusión de los gases y evitar la mezcla de los mismos.

*El material de interconexión* juega un papel muy importante para la eficiencia del dispositivo, y debe ser impermeable a los gases, tanto del combustible como del oxidante, y permitir el flujo de los mismos a los correspondientes electrodos. También deben ser buenos conductores electrónicos, a la vez que deben mantener una conductividad constante para las diferentes presiones parciales en las que se vaya a operar. Deben presentar estabilidad química y mecánica, una elevada densidad (mayor del 95%) y resistencia mecánica, así como compatibilidad mecánica con los electrodos a los que están interconectados. El material más utilizado es el  $\text{LaCrO}_3$  que presenta alta valores de estabilidad y conductividad electrónica bajo las atmósferas del oxidante y el combustible, así como una adecuada compatibilidad con los demás componentes. Para producir un aumento de la conductividad, suele forzarse una deficiencia catiónica de Cr y La en el  $\text{LaCrO}_3$ . En la mayoría de los casos, la deficiencia de La se produce mediante la sustitución con Sr ó Ca; mientras que la

deficiencia de Cr se produce mediante sustitución con alguno de los siguientes metales: Mg, Co, Zn, Cu, Ni, Fe, Al, Ti.



**Fig. 1.2.1.** Diferentes diseños usados para unir varias celdas en un “stack” en una SOFC.

### 1.3. Antecedentes y estado actual.

Los electrolitos de óxidos sólidos han sido ampliamente estudiados en las últimas décadas por sus potenciales aplicaciones en diversos sistemas electroquímicos de alta temperatura como sensores de oxígeno, membranas semipermeables para la separación de gases, componentes de las SOFC, etc (Minh, 1995; Singhal, 2000; Yamamoto, 2000). El material más ampliamente utilizado como electrolito en las SOFC ha sido el  $ZrO_2$  dopado con  $Y_2O_3$ , debido a que posee una muy buena estabilidad térmica, una buena estabilidad en condiciones reductoras y oxidantes, y una conductividad iónica aceptable entorno a los 1000 °C. Sin embargo, esta temperatura tan elevada produce un elevado coste del resto de componentes del sistema, así como un tiempo de vida de los mismos relativamente corto. Por tanto, uno de los objetivos prioritarios es la disminución de la temperatura de operación, para lo que se requiere de la obtención de electrolitos con alta conductividad iónica en el rango de 500-700°C. En este sentido, los materiales a base de  $CeO_2$  dopado han atraído un importante interés en los últimos tiempos, debido a que poseen unos valores de conductividad iónica del orden de 4-5 veces superiores a los de la YSZ en ese rango de temperatura (Gerhardt-Anderson, 1981; Kilner, 1983; Eguchi, 1992; Maricle, 1992; Inaba, 1996; Christie, 1996; Hong, 1998; Steele, 2000a; Yamamoto, 2000; Mogensen, 2000; Huijsmans, 2001). Además, poseen una mayor resistencia a choques térmicos y mecánicos, y tienen la capacidad de poder ser utilizados con ánodos de Ni como catalizador, debido a la baja temperatura de operación.

Para conseguir valores elevados de conductividad en el  $CeO_2$ , es necesario doparlo con cantidades adecuadas de cationes aliovalentes. La sustitución parcial del  $Ce^{4+}$  por cationes del tipo  $Ln^{3+}$  produce un aumento de la conductividad iónica y mejora la estabilidad en condiciones reductoras (Steele, 2000a; Mogensen, 2000; Yamamoto, 2000). Este último aspecto constituye unos de los principales problemas de estos materiales, ya que al disminuir la presión parcial de oxígeno se produce en ellos la reducción de  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ . Como consecuencia de esto, puede disminuir la estabilidad mecánica y se introduce una componente de conductividad electrónica que no es deseable para los materiales de electrolito (Blumenthal, 1970, 1974; Tuller, 1977, 1981; Naik, 1978; Cales, 1984). Por el contrario, los materiales con comportamiento de conductor mixto pueden ser potencialmente utilizados como ánodos en este tipo de sistemas (Mogensen, 1994).

Otro aspecto negativo que pueden presentar los materiales a base de ceria es que requieren temperaturas de sinterización muy elevadas (1500-1600 °C) para obtener un alto grado de densificación, que da lugar a un descenso de la estabilidad mecánica debido al aumento del tamaño de grano. En este sentido, se ha encontrado que la adición de pequeñas cantidades de óxidos de metales de transición, rebaja considerablemente la temperatura de sinterización (Kleinlogel, 1999; Zhang, 2002a), aumentando su estabilidad mecánica. En particular, la adición de Co permite disminuir la temperatura de sinterización hasta 900 °C, consiguiéndose muestras sinterizadas con tamaños de grano del orden de 100 nm (Kleinlogel, 2000b; Lewis, 2000). El papel exacto que juega el Co en el proceso de sinterización no está todavía demasiado claro, existiendo opiniones contradictorias que tratan de explicar la gran mejoría del proceso. Kleinlogel *et al.* (Kleinlogel, 2000b) encontraron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) una película amorfa de Co distribuida en el límite de grano con un espesor de pocos nanómetros. Según estos autores, esta película líquida se forma a 900 °C y facilita la densificación a baja temperatura con un crecimiento mínimo del tamaño de grano. Otros autores (Lewis, 2000) realizaron una interpretación ligeramente diferente a partir de medidas de análisis térmico-diferencial (DTA), en las que investigaron el proceso de descomposición del  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  disuelto en etanol y posteriormente secado en aire. Estos autores encontraron un pico endotérmico entorno a 900 °C, asignado a la conversión de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}$ , y sugirieron que esa reacción es la responsable del proceso de mejora de la densificación. Por otro lado, Zhang *et al.* (Zhang, 2002a) publicaron los resultados combinados de estudios termogravimétricos y termicodiferenciales (TGA+DTA), y observaron un pico exotérmico a 850 °C correspondiente a la transición de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , y otro a 950 °C correspondiente a la transición de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}$ . Estos autores no encontraron ninguna reacción endotérmica relacionada con la formación de una fase líquida, sugiriendo a partir de aquí que la rápida densificación de las muestras no está relacionada con la misma. Por el contrario, atribuyeron el proceso a un aumento de la movilidad en el límite de grano que facilita la difusión, debido al menor radio iónico del  $\text{Co}^{2+}$  comparado con el  $\text{Ce}^{4+}$ . Así pues, el papel exacto del Co en el proceso de sinterización es un tanto incierto, y requiere una mayor profundización que nos permita llegar a conclusiones más concretas.

Otros óxidos metálicos como CuO, NiO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> han producido también una gran mejora del proceso de sinterizado de los materiales a base de ceria (Kleinlogel, 1999, Zhang, 2003a, 2004a, 2004b, 2005).

La química de defectos de nuestros materiales explica el proceso de conducción de los mismos en las diferentes condiciones de operación (Tuller, 1981; Kilner, 1981; Mogensen, 2000). De esta manera, la introducción de especies Ln<sup>3+</sup> en el compuesto de CeO<sub>2</sub> puede producir diferentes tipos de defectos que determinarán el proceso de conducción (Atlas, 1968; Tuller, 1979; Kilner, 1982a, 1983). Actualmente está generalmente asumido que el proceso de compensación de carga tras la introducción de cationes del tipo Ln<sup>3+</sup> en la estructura del CeO<sub>2</sub> viene mayoritariamente gobernado por la creación de vacantes de oxígeno (Vinokurov, 1969, 1970; Steele, 1971; Faber, 1975; Mogensen, 2000). Debido a esto, se han realizado numerosos estudios en los que se analiza la solubilidad de diversos cationes en la ceria (Etsell, 1970; Bevan, 1979) y su efecto en las variaciones del parámetro de celda (Kim, 1989; Hong, 1995). Sin embargo, se han encontrado diversas contradicciones en lo referente al límite de solubilidad de cationes con estados de oxidación inferiores al Ce<sup>4+</sup> en la estructura del CeO<sub>2</sub> (Keler, 1956; Etsell, 1970; Bevan, 1979; Eguchi, 1992; Zachau-Christiansen, 1996). Kim (Kim, 1989) argumentó que el límite de solubilidad aumentará al disminuir la energía elástica introducida en la red a causa de las diferencias de radio iónico del dopante y del huésped. En este sentido se han encontrado diversas expresiones que tienen como consecuencia diferentes valores del radio crítico ( $r_c$ ) que minimiza las tensiones en la red cuando se introducen cationes trivalentes (Kim, 1989; Hong, 1995). Algunas otras contradicciones se han encontrado en la bibliografía en lo referente al valor del radio crítico (Eguchi, 1992; Li, 1991; Zhen, 1988).

Así pues, la cantidad y tipo de dopante afectan la estructura del material, y como consecuencia variarán sus propiedades de transporte. La energía de activación del proceso de conducción del grano a baja temperatura es fuertemente dependiente de la concentración de dopante (Wang, 1981a, 1981b), produciéndose un claro aumento a medida que esta última aumenta. El proceso ha sido atribuido a un efecto de asociación de defectos del tipo  $(Ln'_{Ce} \cdot V_{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ , cuya formación será menos favorable en condiciones diluidas (menor  $[Ln_{Ce}']$ ). Así pues, el aumento de la energía de activación al aumentar la cantidad de dopante se relaciona con un aumento en la entalpía de asociación de los citados defectos. En realidad,

los resultados obtenidos por diversos autores (Wang, 1981b; Faber, 1989) indican que la energía de asociación de defectos desciende al aumentar la cantidad de dopante (en condiciones muy diluidas) hasta llegar a un mínimo, a partir del cual se produce un aumento. Kilner (Kilner 1982a, 1983) estudió el efecto de la introducción del catión dopante en la conductividad a través de la razón  $R = r_{\text{dopante}}/r_{\text{huesped}}$  y concluyó que el valor debía ser mayor o igual que 1, ya que unos valores inferiores a 1 producirían un gran aumento en la energía de asociación de los defectos. En ese mismo sentido Kim (Kim, 1989) concluyó que los mayores valores de conductividad se obtendrían para los dopantes que no produjeran tensiones en la estructura, es decir, para aquellos que tuviesen el radio iónico más próximos a  $r_c$ . Ralph *et al.* (Ralph, 1997) estudiaron el efecto de co-dopado combinando cationes con radios iónicos justo por encima y por debajo del radio crítico, y luego con cationes con radios iónicos muy superiores e inferiores al radio crítico. En todos los casos las muestras presentaron parámetros de celda muy próximos al de la ceria pura, por lo que se concluye que la tensión a nivel local es más importante que la tensión global en el proceso de baja temperatura (Mogensen, 2000). En los últimos tiempos, diferentes autores han tratado de obtener simulaciones del efecto producido por la introducción de diferentes dopantes en la entalpía de asociación de los defectos, en función de su radio iónico, llegando a la conclusión de que dicha energía de disociación disminuye al aumentar el radio iónico hasta llegar a un mínimo a partir del cual comienza a aumentar nuevamente (Butler, 1983; Catlow, 1983; Minervini, 1999). Según los resultados obtenidos, los valores más bajos se obtienen para valores de radio iónico próximos a los del Gd y el Sm. Todos estos trabajos revelan la importancia que presentan las tensiones en la estructura, así como la asociación de defectos en el proceso de conducción, sobre todo a temperaturas intermedias donde la asociación puede ser todavía muy importante (Kilner, 1982b).

En la mayoría de las muestras policristalinas la conducción de la carga eléctrica suele verse afectada por el proceso asociado al límite de grano, que generalmente produce un efecto altamente bloqueante para el transporte de la carga (Bauerle, 1969; Kilner, 1981; Verkerk, 1982; Aoki, 1996). El efecto bloqueante en la conducción, generalmente ha sido atribuido a la segregación de impurezas, normalmente de  $\text{SiO}_2$  (Bauerle, 1969; Beekmans, 1976; Mecartney, 1987; Hughes, 1989; Badwal, 1990, 1994, 1995), a una alta porosidad o incluso a la formación de una fase líquida en el mismo (Gödicke, 1994; Boutz, 1994).



Sin embargo, en muestras con una alta pureza se ha encontrado que el límite de grano continúa siendo muy resistivo, lo que sugiere que las impurezas no son las únicas causantes del efecto bloqueante (Ioffe, 1975; Verkerk, 1982; Aoki, 1996; Guo, 2001b). Así, muchos autores han asignado el efecto bloqueante del límite de grano a un propio proceso intrínseco, asociado a un fenómeno de segregación de cationes en el límite de grano (Kliewer, 1965; Verkerk, 1982; Maier, 1986). Según este modelo, el límite de grano está constituido por un “core” cargado positivo y dos capas adyacentes en las que se distribuyen las segregaciones de los cationes, y cargadas negativamente (“Modelo de la Capa de Cargas Espaciales”). Debido a esto se forma un “potencial de cargas espaciales” que impide el movimiento de las vacantes en el límite de grano y produce una disminución de la conductividad en el mismo (Winnubst, 1983; Theunissen, 1992; Guo, 1995).

El Modelo de Brick Layer ha sido propuesto para explicar el transporte general a lo largo de los materiales cerámicos policristalinos (Van Dijk, 1981; Maier, 1995; Fleig, 1998; Waser, 2000), identificando los diferentes tipos de transporte a través del grano y del límite de grano. Este modelo permite relacionar los efectos microestructurales con la resistencia asociada al proceso global, lo que es crucial para poder discriminar entre los efectos producidos por el propio proceso de conducción y por otros factores, asociados principalmente con el tamaño de grano y el espesor del límite de grano (Abrantes, 2000). Sin embargo, se han encontrado limitaciones a este modelo basadas principalmente en distribuciones inhomogéneas de tamaños de grano, aglomeraciones de granos, diferentes tipos de límite de grano o “contactos imperfectos” entre granos (Fleig, 1998, 2000).

El efecto del límite de grano va disminuyendo a medida que la temperatura aumenta, posiblemente debido a que la energía de las vacantes es suficiente para vencer el potencial de cargas. Sin embargo, a temperaturas intermedias su contribución es todavía apreciable, por lo que afecta considerablemente a la conductividad total. Por esta razón es indispensable disminuir este efecto bloqueante para potenciar la utilización de estos materiales en las SOFC. Con esta intención, algunos autores han conseguido disminuir la resistividad del límite de grano con la adición de diversos óxidos metálicos (Kleinlogel, 2000a; Lewis, 2000). Sin embargo, la capacidad de algunos de estos óxidos para disminuir este efecto bloqueante del límite de grano está siendo muy discutida en los últimos tiempos. Algunos autores han observado un aumento de la conductividad en muestras con el aditivo

de Co, y lo han asociado a un efecto de limpieza de impurezas (Kleinlogel, 2000a; Lewis, 2000). Sin embargo, algunos de estos mismos autores (Lewis, 2002) han obtenido posteriormente resultados de conductividad inferiores en las muestras con Co cuando los compuestos presentaban una alta pureza, sugiriendo que el Co sólo mejora la conductividad cuando las muestras presentan impurezas de SiO<sub>2</sub>. Otros autores analizaron detenidamente el efecto de varios óxidos de metales de transición como Fe, Mn o Co, como posibles “limpiadores de impurezas” (Zhang, 2003b, 2004b, 2005). Observaron que el efecto del Mn y el Co en las muestras con impurezas de SiO<sub>2</sub> es perjudicial desde el punto de vista del límite de grano, argumentando que producen una distribución de las impurezas que disminuye la conductividad. Por el contrario, encontraron que el Fe produce un efecto de limpieza y mejora de la conductividad. Para muestras muy puras, sus resultados indicaron que los óxidos metálicos añadidos presentaron pocos efectos en la conductividad del límite de grano.

Todos estos resultados, y las diferentes interpretaciones de los mismos, indican que es necesario un mayor esfuerzo en la comprensión de las propiedades de conducción asociadas a la introducción de diversos aditivos y su posible efecto en el límite de grano. Es destacable comentar que la mayoría de los autores han realizado sus estudios en base a la resistencia total del proceso de límite de grano, subestimando los posibles efectos que están relacionados con los parámetros microestructurales. Uno de los objetivos de este trabajo de investigación es el análisis de los efectos que puede producir la adición de Co en las muestras de ceria dopadas, tratando de discriminar el efecto que se produce en los parámetros microestructurales y en el propio proceso de conducción.

Otro aspecto que ha creado una gran controversia, es el relacionado con el proceso de reducción de Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> cuando los materiales son dopados con diversos tipos y cantidades de cationes trivalentes. Aunque la idea general es que la adición de óxidos del tipo Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produce un aumento de la estabilidad ante ambientes reductores (Zachau-Christiansen, 1996; Mogensen, 2000; Yamamoto, 2000), muchos autores han indicado que la introducción de cationes trivalentes en la estructura del CeO<sub>2</sub> facilita la reducción (Schneider, 1997; Wang, 1997, 1998; Kobayashi, 1999; Otake, 2003). La principal discrepancia surgida en la mayoría de los casos se basa en la interpretación de los resultados obtenidos, ya que en ocasiones se analiza la entalpía del proceso de reducción y en otros

casos la propia pérdida de estequiometría. Así pues, es necesario llegar a conclusiones claras en cuanto al proceso de reducción, para poder identificar el tipo de dopante, así como la cantidad del mismo, que producirán un mejor comportamiento del material en las condiciones reductoras del combustible.

El proceso de reducción introduce además una componente electrónica, que es perjudicial desde el punto de vista de la utilización de los materiales como electrolitos (Blumenthal, 1974; Tuller, 1981; Cales, 1984). Por otro lado, muchos estudios realizados para evaluar esta componente en condiciones reductoras, se basan en medidas de conductividad total y asumiendo que la conductividad iónica permanece constante en dichas condiciones, y con el mismo valor que en condiciones de presión ambiental (Lewis, 2000; Kleinlogel, 2000b). Sin embargo, si la conductividad iónica varía en función de la presión parcial de oxígeno, esta técnica puede dar lugar a grandes errores en la determinación de la conductividad electrónica. El método de Hebb-Wagner (Hebb, 1952; Wagner, 1957; Navarro, 1997; Lübke, 1999) permite determinar de manera directa la conductividad electrónica de un material densificado, cuando se encuentra sometido a un gradiente de presiones parciales de oxígeno. Es bien conocido que la conductividad electrónica en condiciones reductoras viene gobernada por un proceso de salto (“hopping”) en el que los electrones pasan desde el  $Ce^{3+}$  hasta el  $Ce^{4+}$ , de manera que el proceso se visualiza como un transporte de la especie  $Ce^{3+}$  (Blumenthal, 1970; Tuller, 1977; Naik, 1978). Diferentes autores han evaluado la conductividad electrónica de algunos materiales a base de ceria (Tuller, 1977; Panhans, 1993; Navarro, 1997; Lübke, 1999), no obstante, actualmente se posee muy poca información en cuanto al comportamiento en función de la cantidad de dopante, o del radio iónico del mismo. Algunos investigadores han sugerido que no se producen cambios importantes con la introducción de diversos cationes o con la concentración de los mismos (Ivers-Tiffée, 1984; Ivers-Tiffée, 1987; Mogensen, 1994). Sin embargo, teniendo en cuenta los posibles cambios en los procesos de reducción y en las movilidades de los portadores, es necesario un estudio más profundo donde se analice el efecto de la cantidad y tipo de dopante en la conductividad electrónica, para poder llegar a conclusiones definitivas que nos permitan escoger adecuadamente el tipo de dopante.

En referencia al comportamiento de los materiales en diversas condiciones de presión parcial de oxígeno, muy pocos autores han realizado estudios de conductividad

electrónica cuando se añade algún tipo de aditivo sinterizante, como el Co. Ciertos estudios indican que no se observan variaciones apreciables en la conductividad electrónica de las muestras con y sin Co, a partir de medidas de conductividad total en función de la presión parcial de oxígeno (Kleinlogel, 2000a, 2000b; Lewis, 2000). Sin embargo, mediante el método de Hebb-Wagner se han encontrado diferencias apreciables en el comportamiento electrónico, que podrían influir considerablemente en el dominio electrolítico del material (Fagg, 2003). Así pues, es necesario profundizar en este análisis y realizar estudios más precisos que nos permitan obtener el efecto producido en la conductividad electrónica, cuando el Co es utilizado como aditivo en muestras de ceria dopadas con diversos cationes trivalentes.

Por otro lado, se ha asumido que la conductividad electrónica de los materiales de ceria en condiciones oxidantes se produce mayoritariamente mediante huecos electrónicos (Van Handel, 1974; Baker, 1977; Panhans, 1993). La magnitud de esta conductividad electrónica tipo p es muy inferior a la conductividad iónica en las condiciones normales de presión, por lo que suele ser totalmente despreciable (Van Handel, 1974; Baker, 1977; Panhans, 1993). Algunos autores han obtenido este tipo de conductividad electrónica en cerias dopadas, a partir de diferentes técnicas electroquímicas (Lübke, 1998, 1999; Figueiredo, 1999; Kharton, 2000), obteniendo resultados bastante próximos, teniendo en cuenta las limitaciones de tipo experimental. El estudio de la conductividad tipo p en los compuestos sobre los que se ha añadido un aditivo sinterizante (p.ej Co), puede proporcionar también información valiosa en cuanto al comportamiento electrónico tipo n que debe seguir el material, debido al equilibrio que debe existir entre electrones y huecos. De los resultados obtenidos puede obtenerse información sobre la disposición del Co en el material, y sobre las posibles contribuciones en el proceso de conducción electrónico (grano y límite de grano). Así pues, la complementación entre los resultados de conductividad electrónica en condiciones reductoras y en condiciones moderadamente oxidantes puede ayudarnos a comprender el papel que juega el Co en el proceso de reducción.

#### **1.4. Desarrollo del trabajo.**

Este trabajo comenzó a gestionarse en los inicios de una nueva línea de investigación creada en la Universidad de La Laguna, en el campo del estudio de las propiedades electroquímicas de materiales cerámicos para Pilas de Combustible. Durante el desarrollo del mismo, se ha ido produciendo un avance en la construcción del propio laboratorio por parte del Grupo de Investigación. Como consecuencia de esto, se ha producido un aprendizaje progresivo a medida que el Grupo ha ido creciendo, tanto en medios como en miembros. Inicialmente, el Grupo apenas contaba con medios para realizar una correcta caracterización electroquímica de los compuestos, sin embargo, en la actualidad ya se ha instalado un buen número de técnicas de preparación de materiales y de caracterización electroquímica. Además, los propios servicios generales de la Universidad han crecido apreciablemente en los últimos años, y el Grupo de Investigación ha participado activamente en ello. Este crecimiento ha permitido el acceso a grandes equipos para complementar las medidas realizadas en el propio laboratorio.

Debido a que esta memoria constituye el primer trabajo realizado en La Laguna para optar al grado de Doctor dentro de esta línea de investigación, se pretende exponer en la misma muchos aspectos básicos que son fundamentales para el análisis de los resultados.

La realización de este trabajo ha tenido lugar mayoritariamente en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de La Laguna, donde se ha realizado la preparación de las muestras, así como la mayor parte de la caracterización de las mismas. Por otro lado, debemos resaltar el trabajo realizado durante dos estancias realizadas en Portugal, de 3 meses y 2 meses, en el Departamento de Ingeniería Cerámica y de Vidrio de la Universidad de Aveiro, y en el Instituto Politécnico de Viana do Castelo, bajo la supervisión de los Profesores Jorge Frade y Joao Abrantes, respectivamente.

La estructura de la memoria presentada está constituida por 5 capítulos independientes, además de las correspondientes conclusiones finales, el resumen inicial y un apéndice. El resumen y las conclusiones se han escrito también en inglés, debido a que esta memoria se presenta en la modalidad de Tesis con mención de “Doctor Europeus”.

En el primer capítulo se hace una pequeña introducción a las Pilas de Combustible, destacando las características propias de las Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos.

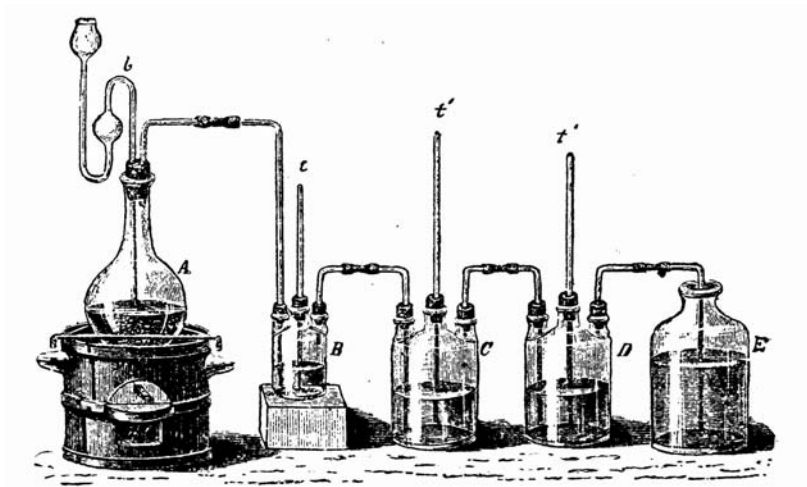
Además, se realiza una revisión de los antecedentes y el estado actual de los materiales a base de ceria, que serán el objeto de estudio de este trabajo.

En el segundo capítulo se desarrollan algunos de los principios fundamentales que será necesario conocer para realizar la correspondiente discusión de los resultados. En particular, desarrollaremos la Química de defectos de los materiales a base de ceria; el modelo de Brick Layer; el modelo de la Capa de Cargas Espaciales; y las relaciones termodinámicas que ligan los diferentes grados de conversión de combustible con las condiciones de  $pO_2$ .

En el tercer capítulo se desarrollan, en una primera parte, los métodos de síntesis, preparación de muestras y caracterización estructural y microestructural de las mismas. A continuación se exponen las técnicas utilizadas para la caracterización electroquímica de los materiales como la Espectroscopía de Impedancias Complejas; la Titulación Coulombimétrica; el método de Hebb-Wagner, y el método de Permeabilidad Electroquímica de Oxígeno.

El cuarto capítulo se basa en el estudio de las propiedades de transporte iónico en los compuestos, dedicando un énfasis especial a los efectos producidos por los parámetros microestructurales. En las tres primeras secciones del capítulo se analiza el efecto producido por la cantidad ( $x$ ) y el tipo ( $Ln$ ) de dopante en la solución sólida  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ , así como el efecto producido por la adición de Co, y la variación en la temperatura de sinterización tras dicha adición. En el cuarto apartado de este capítulo se estudia el efecto de la adición de  $SiO_2$  y el posible efecto de limpieza del Co. En la última parte del capítulo se analizan los efectos producidos por el Co sobre el proceso de polarización de electrodos.

En el quinto capítulo se analizan las propiedades de los compuestos en condiciones reductoras, como la pérdida de estequiometría y la conductividad electrónica tipo n, mientras que en las condiciones moderadamente oxidantes se analiza la conductividad electrónica tipo p. Los efectos producidos por la adición de Co serán nuevamente analizados. Finalmente estimaremos la conductividad iónica en condiciones reductoras de  $pO_2$ . Finalmente, después de las conclusiones y la bibliografía (capítulos 6 y 7) se proporciona un listado de las publicaciones que ha dado lugar este trabajo de investigación hasta el momento, quedando otra parte importante aun por publicar en revistas internacionales.



Aparato para la preparación de disolución saturada de cloro

## *Capítulo 2*

## 2. PRINCIPIOS FUNDAMENTALES.

### 2.1. Química de defectos de los materiales basados en $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2-\delta}$ .

El objetivo de este trabajo de investigación es el estudio de materiales basados en la ceria ( $CeO_2$ ) dopada con cationes trivalentes ( $Y^{+3}$ ,  $Gd^{+3}$ ,  $Sm^{+3}$ ,  $La^{+3}$ ...). La solución sólida resultante,  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ , presenta la estructura de fluorita correspondiente al compuesto puro de  $CeO_2$ , con ligeros cambios en el parámetro de celda de la misma, resultantes de la introducción de cationes con un radio iónico algo diferente al catión original ( $Ce^{4+}$ ).

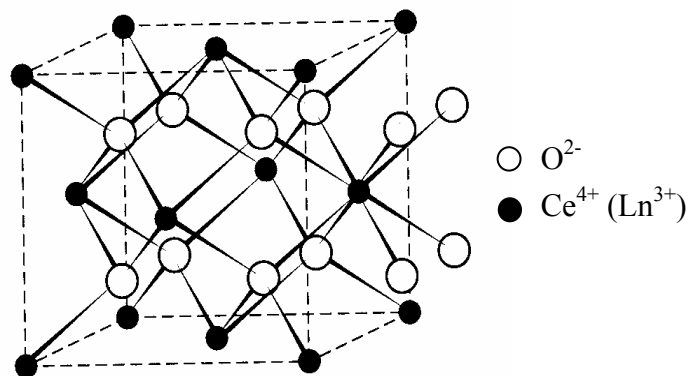


Fig.2.1.1. Estructura de fluorita típica de los materiales a base de  $CeO_2$ .

En la estructura de la fluorita (Fig. 2.1.1), los cationes ( $Ce^{4+}$ ) ocupan las posiciones de una red cúbica centrada en las caras, mientras que los aniones ( $O^{2-}$ ) ocupan las posiciones correspondientes a todos los huecos tetraédricos creados por los cationes. Una forma alternativa de representar la fluorita es considerando una red cúbica simple de aniones, con los cationes ocupando la mitad de los huecos cúbicos (n.c.=8), quedando la otra mitad de los huecos cúbicos vacante.

El análisis del comportamiento de un material debe ser realizado teniendo en cuenta las interacciones que éste produce con el medio que le rodea. Los procesos de conducción iónica ( $O^{2-}$ ) en los sólidos cristalinos a base de óxidos metálicos, requieren de temperaturas elevadas para vencer la energía de activación de los mismos. Debido a esta alta temperatura, los materiales son altamente sensibles a reaccionar con elementos del entorno en el que se encuentran. En nuestro caso particular, se formará un equilibrio entre los iones de oxígeno



del compuesto y el oxígeno del medio en el que el material está inmerso. El análisis de los distintos equilibrios que tendrán lugar en el sistema, resulta determinante para poder identificar los procesos de conducción, y poder relacionarlos con los resultados experimentales. A continuación vamos a presentar los equilibrios y ecuaciones resultantes de la química de los defectos que pueden surgir en los materiales a base de  $\text{CeO}_2$  dopado, y que serán los responsables de los distintos procesos de conducción. El desarrollo formal de los mismos será realizado bajo la notación de Kröger-Vink (Kröger, 1956 y 1958).

En general, la conductividad de cualquier especie química que presenta un material viene determinada por:

$$\sigma_i = z_i e [C]_i \mu_i \quad \text{Eq.2.1.1}$$

donde  $i$  representa a la especie química cargada que es transportada,  $z_i \cdot e$  representa la carga que posee,  $[C]_i$  representa la concentración de la misma, y  $\mu_i$  representa su movilidad (Gellings, 1997).

Cuando el material presenta conductividad de diferentes especies químicas, la conductividad total del mismo viene representada por la suma de todas ellas. En el caso particular de un conductor mixto, que presente conductividad iónica y conductividad electrónica, la conductividad total del mismo viene indicada por:

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_e \quad \text{Eq.2.1.2}$$

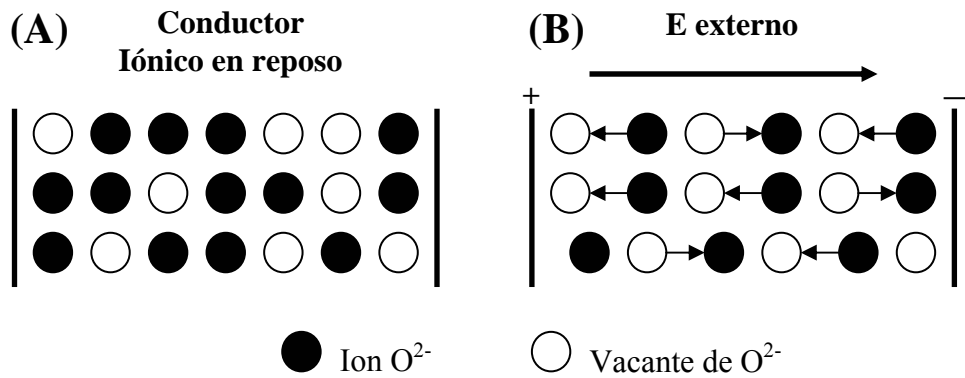
Los materiales que estudiamos en esta memoria son *conductores iónicos* en condiciones normales de presión parcial de oxígeno ( $p\text{O}_2 \sim 0.21 \text{ atm}$ ), y los procesos de conducción ocurren a alta temperatura, pues a temperatura ambiente la movilidad de sus portadores es muy pequeña. Estos procesos necesitan ser activados con la temperatura, lo que implica que se producirá un aumento de la conductividad a medida que la temperatura va aumentando. El proceso de conducción, térmicamente activado, como función de la temperatura de trabajo, viene expresado a través de la relación empírica de Arrhenius:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{Eq.2.1.3}$$

donde  $\sigma_0$  es el factor pre-exponencial,  $T$  es la temperatura absoluta,  $E_a$  es la energía de activación del proceso, y  $k$  es la constante de Boltzmann. La Eq.2.1.3 sugiere la

representación de  $\ln(\sigma T)$  vs.  $1/T$  para el análisis de la conductividad en función de la temperatura, y para la obtención de la energía de activación del proceso.

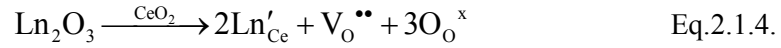
La estructura de fluorita formada por el  $\text{CeO}_2$  puro posee una conductividad iónica muy baja, y una fácil reducibilidad en condiciones de baja presión parcial de oxígeno (Mogensen, 2000), como sucede bajo la presencia del combustible. Esta reducción da lugar a la formación de defectos en la forma de  $\text{Ce}^{3+}$ , que producen un aumento de conductividad electrónica y una disminución de la estabilidad mecánica del material (Tuller, 1977, 1981).



**Fig.2.1.2.** Mecanismo de conducción iónica ( $\text{O}^{2-}$ ) a través de las vacantes de oxígeno.

El mecanismo de transporte de los iones  $\text{O}^{2-}$  en este tipo de estructuras tiene lugar mayoritariamente a través de los defectos formados por las vacantes aniónicas (vacantes de oxígeno) en las mismas, y por medio de un mecanismo de “salto” de los iones  $\text{O}^{2-}$  sobre las vacantes (Fig.2.1.2). Cuando se aplica un campo eléctrico sobre el material, los iones de oxígeno pueden ser transportados a lo largo del mismo, ocupando las posiciones de las “vacantes” de oxígeno, por lo que se considera que esta última es el portador de la carga.

Para producir un aumento de la conductividad iónica en el  $\text{CeO}_2$  (Eq.2.1.1), se introducen vacantes de oxígeno mediante dopado con óxidos metálicos de cationes aliovalentes, de estados de oxidación inferiores al del  $\text{Ce}^{4+}$ . Esto produce la eliminación de una parte de los iones  $\text{O}^{2-}$  de la estructura, conservando así la neutralidad de la carga eléctrica total, y produciendo por tanto una deficiencia aniónica de  $\text{O}^{2-}$  (vacantes). En nuestro caso particular, analizaremos lo que ocurre al introducir en las estructuras del  $\text{CeO}_2$  diferentes óxidos del tipo  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{La}, \text{etc.}$ ). En la notación de Kröger-Vink (Kröger, 1956), esquematizada en la Tabla 2.1.1, el proceso de introducción de este tipo de óxidos puede expresarse como:



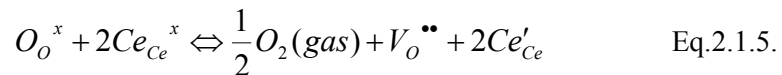
En este formalismo se consideran neutras las cargas de los elementos que forman parte de la estructura inicial de  $\text{CeO}_2$ . De esta manera se considera que el  $\text{Ce}^{4+}$  y el  $\text{O}^{2-}$  en sus posiciones normales de la red tienen carga cero ( $\text{Ce}_{\text{Ce}}^x$  y  $\text{O}_\text{O}^x$  respectivamente). Así pues,

**Tabla 2.1.1.-** Esquema de la Notación de Kröger-Vink para defectos puntuales en sólidos

Tipo de defecto	Símbolo	Comentario
Vacante en sitio O	$V_\text{O}^{\bullet\bullet}$	Anión divalente para $\text{MO}_2$ ( $\text{M}^{4+}$ y $\text{O}^{2-}$ )
Vacante en sitio de M	$V_\text{M}^{\prime\prime\prime}$	( $\prime$ )=carga negativa efectiva
Ion en sitio de la red	$M_\text{M}^x, \text{O}_\text{O}^x$	$x$ =(sin carga)
$\text{O}^{2-}$ en sitio intersticial	$\text{O}_\text{i}^{\prime\prime}$	
Ln en sitio M	$\text{Ln}'_\text{M}$	$\text{Ln}^{3+}$ en sitio de $\text{Ce}^{4+}$
Electrón libre	$e'$	
Hueco libre	$h^\bullet$	( $\bullet$ )= carga efectiva positiva

el balance de carga de cada nuevo elemento introducido en ella, se realiza respecto a la carga de los elementos iniciales de la red. Por tanto, al introducir un óxido del tipo  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  en la estructura del  $\text{CeO}_2$ , el  $\text{Ln}^{3+}$  ocupa la posición del  $\text{Ce}^{4+}$ , lo que puede ser expresado como la introducción de un ion con carga negativa ( $\text{Ln}_{\text{Ce}}'$ ) respecto a la carga que corresponde a dicha posición. La presencia de dos cationes del tipo  $\text{Ln}^{3+}$  obliga a la eliminación de un anión de oxígeno de la estructura, o lo que es lo mismo, a la creación de un sitio “vacante de oxígeno” en ella ( $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ), con carga efectiva positiva. El aumento de la concentración de vacantes de oxígeno significa un aumento de portadores iónicos, y como consecuencia un posible aumento de la conductividad iónica de  $\text{O}^{2-}$ .

En condiciones de presiones reductoras, o moderadamente reductoras ( $p_{\text{O}_2} < 0.21$  atm) el equilibrio entre el oxígeno del medio y el del propio material puede ser expresado como:



En esta ecuación se ha asumido implícitamente que los electrones procedentes de la transformación del  $\text{O}^{2-}$  en  $\text{O}_2$  son consumidos totalmente en el proceso de reducción del  $\text{Ce}^{4+}$

a  $Ce^{3+}$  (Steele, 2000a; Mogensen, 2000). La cantidad de dopante trivalente introducido en el material produce cambios en las concentraciones de las distintas especies a tener en consideración.

Si suponemos que no se producen interacciones entre los diferentes defectos (en primera aproximación, válido para pequeñas concentraciones de los mismos), la ley de acción de masas para esta reacción puede expresarse como:

$$K_R = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}][Ce'_{Ce}]^2 pO_2^{1/2}}{[O_O^x][Ce_{Ce}^x]^2} \quad \text{Eq.2.1.6.}$$

donde  $K_R$  es la constante de equilibrio de la reacción;  $[V_O^{\bullet\bullet}]$  representa la concentración de vacantes de oxígeno;  $[Ce'_{Ce}]$  y  $[Ce_{Ce}^x]$  las concentraciones de  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}$ , respectivamente;  $[O_O^x]$  la concentración de oxígeno en su posición natural de la red, y  $pO_2$  representa la presión parcial de oxígeno.

Por otro lado, teniendo en cuenta que  $K_R(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right)$  y  $\Delta G_0 = \Delta H_R - T\Delta S_R$ :

$$K_R(T) = \exp\left(\frac{\Delta S_R}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_R}{RT}\right) \quad \text{Eq.2.1.7}$$

donde  $\Delta S_R$  y  $\Delta H_R$  corresponden con la entropía y la entalpía de reducción respectivamente.

El equilibrio de la Eq.2.1.5, produce vacantes de oxígeno en el material para presiones reductoras ( $pO_2 < 0.21$  atm), lo que genera electrones que son consumidos en el proceso de reducción del  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  según la ecuación:



Este proceso tiene como consecuencia la coexistencia en el material de las especies de  $Ce_{Ce}^x$  y  $Ce'_{Ce}$ , que son las responsables de una conductividad electrónica tipo-n, debido a un mecanismo de salto de los electrones (“hopping”) desde el  $Ce'_{Ce}$  hacia el  $Ce_{Ce}^x$  (Blumenthal, 1970 y 1974; Tuller, 1977 y 1981; Naik, 1978; Cales, 1984; Navarro, 1997). Este fenómeno puede ser visualizado como un movimiento neto de las especies de  $Ce'_{Ce}$  a lo largo de la estructura, por lo que se considera que dicha especie es la portadora de la carga electrónica (“polarón”).

El principio de conservación de la carga eléctrica, aplicado a las especies relevantes del proceso, puede ser expresado según:

$$2[V_o^{\bullet\bullet}] = [Ce'_{Ce}] + [Ln'_{Ce}] \quad \text{Eq.2.1.9}$$

Por otro lado, la creación de vacantes de oxígeno en la solución sólida de la ceria dopada con cationes trivalentes,  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2-\delta}$ , puede ser expresada como una pérdida en la estequiometría de la misma ( $x$  representa la concentración (fracción molar) de dopante trivalente, y  $\delta$  representa la pérdida de estequiometría).

Según la Eq.2.1.4, las vacantes de oxígeno creadas por la introducción del  $Ln^{3+}$  están directamente relacionadas con la concentración de  $Ln^{3+}$  introducido según:

$$[V_o^{\bullet\bullet}]_1 = \frac{[Ln']}{2} = \frac{4}{v_0} \frac{x}{2} \quad \text{Eq.2.1.10}$$

donde  $v_0$  representa el volumen de la celda unidad, y el factor 4 expresa el número de cationes por celda unidad.

A su vez, las vacantes de oxígeno creadas en el equilibrio de la Eq.2.1.5 nos indican la pérdida de estequiometría que sufre el compuesto en condiciones reductoras:

$$[V_o^{\bullet\bullet}]_2 = \frac{4}{v_0} \delta \quad \text{Eq.2.1.11}$$

Resaltar, obviamente, que las vacantes de oxígeno presentes en el material son consecuencia de los dos procesos que acaban de ser citados ( $[V_o^{\bullet\bullet}] = [V_o^{\bullet\bullet}]_1 + [V_o^{\bullet\bullet}]_2$ ).

Además, la concentración de  $Ce'_{Ce}$  como consecuencia de la formación de vacantes de oxígeno (Eq.2.1.5) es igual al doble de la concentración de las vacantes creadas en dicha reacción:

$$[Ce'_{Ce}] = n = 2[V_o^{\bullet\bullet}]_2 = \frac{4}{v_0} \cdot 2\delta \quad \text{Eq.2.1.12}$$

Sustituyendo las Eqs. 2.1.10-12 en la Eq.2.1.9, la condición de electroneutralidad queda resumida en:

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = \frac{4}{v_0} \left( \delta + \frac{x}{2} \right) \quad \text{Eq.2.1.13}$$

Y las concentraciones de  $Ce^{4+}$  y  $O^{2-}$  se pueden expresar como:

$$[Ce_{Ce}^x] = \frac{4}{v_0} (1 - x - 2\delta) \quad \text{Eq.2.1.14}$$

$$[O_o^x] = \frac{4}{v_0} \left( 2 - \frac{x}{2} - \delta \right) \quad \text{Eq.2.1.15}$$

Con las Eqs. 2.1.12-15 tenemos expresadas las concentraciones de las especies más relevantes en función del cambio de estequiometría que sufre el compuesto ( $\delta$ ). Estos cambios de estequiometría pueden dar lugar a variaciones en la *conductividad electrónica e iónica* de los materiales (Eq.2.1.1) como función de la presión parcial de oxígeno, según:

$$\sigma_n(pO_2, T) = 2e \frac{4}{v_0} \delta (pO_2, T) \mu_n(pO_2, T) \quad \text{Eq.2.1.16}$$

$$\sigma_i(pO_2, T) = 2e \frac{4}{v_0} \left[ \delta (pO_2, T) + \frac{x}{2} \right] \mu_i(pO_2, T) \quad \text{Eq.2.1.17}$$

Además, la variación en la movilidad de las distintas especies portadoras de la carga también podría producir cambios en los diferentes tipos de conductividad.

Usando las Eqs. 2.1.12-15, la Eq.2.1.6 puede expresarse como:

$$K_R(T) = \frac{4\delta^2 \left( \delta + \frac{x}{2} \right) pO_2^{1/2}}{\left( 2 - \frac{x}{2} - \delta \right) (1 - x - 2\delta)^2} \quad \text{Eq.2.1.18}$$

Esta ecuación general se ha obtenido sin ninguna aproximación concerniente a la dependencia de  $\delta$  con  $pO_2$  en los casos limitantes. Por lo tanto, es válida para explicar el proceso de reducción, en todo el rango de presiones parciales de oxígeno en el que no se produzcan interacciones entre los diferentes tipos de defectos (suposición utilizada en la obtención de la Eq.2.1.6). En ocasiones suele hacerse la aproximación de considerar que el denominador de la Eq.2.1.18 es una constante (cuando las variaciones de  $\delta$  son pequeñas), por lo que muchas veces es introducido dentro de la constante de equilibrio.

### 2.1.1. Condiciones poco reductoras

En la *zona de dominio electrolítico*, la concentración de vacantes producidas por la introducción del  $Ln^{3+}$  ( $[V_O^{\bullet\bullet}]_1$ ) es mucho mayor que la correspondiente al proceso de reducción del oxígeno ( $[V_O^{\bullet\bullet}]_2$ ), esto es  $\delta \ll x$ , y la Eq.2.1.18 puede expresarse como:

$$\delta = \left( \frac{K_R(2-x/2)}{2x} \right)^{1/2} (1-x) \cdot pO_2^{-1/4} = K_R' \cdot pO_2^{-1/4} \quad \text{Eq.2.1.19}$$

Es decir, para la zona poco reductora ( $pO_2$  no muy bajas), obtenemos una dependencia en forma potencial con un coeficiente de (-1/4) para el cambio de estequiometría en función de la presión parcial de oxígeno. Esta dependencia no se cumple cuando la  $pO_2$  disminuye apreciablemente, y la reacción de reducción del  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  empieza a ser importante. Además, en la zona de dominio electrolítico suele considerarse que la movilidad de las vacantes de oxígeno es constante, y por tanto que la *conductividad iónica* no sufre grandes alteraciones con la presión parcial de oxígeno (Eq.2.1.17). Si se considera que la movilidad de los portadores electrónicos también es constante, despreciando la interacción entre los defectos, las Eqs.2.1.16 y 2.1.19 nos indican que la conductividad electrónica sufre una variación del tipo  $\sigma_n \sim pO_2^{-1/4}$ . Así pues, en la zona de dominio electrolítico las conductividades electrónica e iónica pueden expresarse, respectivamente, como:

$$\sigma_n(pO_2, T) = 2e \frac{4}{v_0} \mu_n(T) \left( \frac{K_R(T)(2-x/2)}{2x} \right) (1-x) pO_2^{-1/4} = \sigma_n^0(T) \cdot pO_2^{-1/4} \quad \text{Eq.2.1.20}$$

$$\sigma_i(pO_2, T) = 2e \frac{4}{v_0} \frac{x}{2} \mu_i(T) = \sigma_i(T) \quad \text{Eq.2.1.21}$$

### 2.1.2. Condiciones muy reductoras

Para *condiciones de  $pO_2$  muy reductoras*, en las que se puede considerar que la concentración de las vacantes creadas por la reacción del oxígeno es mucho mayor que la correspondiente a la introducción del  $Ln^{3+}$ , es decir  $\delta \gg x/2$ , pero son todavía pequeñas en comparación con la concentración de oxígeno y cerio iniciales ( $\delta \ll 1$ ), la Eq.2.1.18 puede ser expresada como:

$$\delta = C(T) pO_2^{-1/6} \quad \text{Eq.2.1.22}$$

donde puede considerarse que el factor  $C(T)$  es aproximadamente constante para cada temperatura.

Debido a esta nueva dependencia potencial para el cambio de estequiometría, las conductividades electrónica e iónica pueden expresarse como:

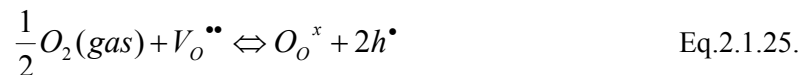
$$\sigma_n(pO_2, T) = 2e \frac{4}{v_0} \mu_n(pO_2, T) \cdot C(T) pO_2^{-1/6} \quad \text{Eq.2.1.23}$$

$$\sigma_i(pO_2, T) = 2e \frac{4}{v_0} \frac{x}{2} \mu_i(pO_2, T) + 2e \frac{4}{v_0} \mu_i(pO_2, T) \cdot C(T) pO_2^{-1/6} \quad \text{Eq.2.1.24}$$

Estos comportamientos pueden desviarse apreciablemente de los generalmente asumidos para todo el rango de presiones parciales de oxígeno, en los que se suele considerar que la conductividad iónica permanece constante y que la conductividad electrónica sufre una variación potencial con un coeficiente de -1/4. Según se acaba de comprobar, esto sólo se cumple para la zona de  $pO_2$  no muy reductora. A su vez, es de resaltar que en principio, si la movilidad de los portadores de carga no varía con la  $pO_2$ , las conductividades iónica y electrónica tendrían una dependencia potencial con la  $pO_2$  con un coeficiente de -1/6, indicando esto la posibilidad de que la conductividad iónica no fuese constante. Además, cuando las deficiencias de oxígeno son muy altas, es posible que se produzcan interacciones entre distintos tipos de defectos que hagan variar todo este razonamiento y produzcan desviaciones del mismo.

### 2.1.3. Condiciones ligeramente oxidantes

En el caso de presiones oxidantes ( $pO_2 \sim 0.21$  atm), los materiales a base de ceria presentan una conductividad electrónica tipo p, producida por un mecanismo de conducción por huecos, creados en la siguiente reacción (Van Handel, 1974; Baker, 1977; Panhans, 1993):



La constante de equilibrio para esta reacción viene descrita por:

$$K_R = \frac{[O_o^x][h^{\bullet}]^2}{[V_o^{\bullet\bullet}]pO_2^{1/2}} \quad \text{Eq.2.1.26}$$

Por lo que la concentración de huecos electrónicos puede ser expresada como función de la presión parcial de oxígeno según:



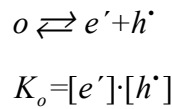
$$[h^*] = \left( \frac{K_R [V_O^{\bullet\bullet}]}{[O_O^x]} \right)^{1/2} pO_2^{1/4} \quad \text{Eq.2.1.27.}$$

En la zona moderadamente oxidante se puede considerar que  $[V_O^{\bullet\bullet}]$  y  $[O_O^x]$  son aproximadamente constantes y vienen dominadas por la cantidad de dopante trivalente (x) (Eqs.2.1.13 y 2.1.15). Así, la conductividad electrónica tipo p puede expresarse como:

$$\sigma_p(pO_2, T) = e\mu(T) \left( \frac{K_R(T) \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]}{[O_O^x]} \right)^{1/2} pO_2^{1/4} = \sigma_p^0(T) \cdot pO_2^{1/4} \quad \text{Eq.2.1.28}$$

Por tanto, el comportamiento de la conductividad electrónica tipo p, en condiciones moderadamente oxidantes, y como función de la presión parcial de oxígeno, sigue una ley potencial con un coeficiente de 1/4.

La formación de electrones y huecos está gobernada por el equilibrio siguiente:

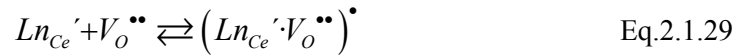


No analizaremos la zona de presiones parciales de oxígeno muy oxidantes ( $pO_2 \gg 0.21 \text{ atm}$ ) ya que se aleja en gran medida de las condiciones de operación de las pilas de combustible, y de las condiciones en las que se ha desarrollado el trabajo de investigación.

#### 2.1.4. Interacción de defectos

El análisis realizado hasta el momento se basa en la suposición de que no se producen interacciones entre los diferentes tipos de defectos que se encuentran en el material. Sin embargo, esta suposición sólo es real en determinadas condiciones, en las que la cantidad de defectos es lo suficientemente pequeña para que no interaccionen entre ellos.

En el caso de  $pO_2 = 0.21 \text{ atm}$ , los defectos mayoritarios existentes en la red cristalina son los formados por la introducción del dopante trivalente  $Ln^{3+}$  ( $Ln_{Ce}'$ ), y las vacantes de  $O^{2-}$  ( $V_O^{\bullet\bullet}$ ) generadas tras la introducción de los primeros. Cuando la cantidad de dopante trivalente es muy elevada, se generan muchas vacantes de oxígeno en la estructura cristalina, y como consecuencia puede producirse una interacción de tipo electrostático entre estas dos especies cargadas con signos opuestos, que tiene como resultado la formación de un nuevo defecto asociado del tipo siguiente (Wang, 1981a y 1981b; Kilner, 2000):



Este nuevo defecto produce un bloqueo en el movimiento de las vacantes de oxígeno que forman parte de él, y tiene como consecuencia un aumento en la energía de activación y una disminución de la conductividad iónica. Generalmente, este fenómeno es más apreciable a bajas temperaturas, mientras que a altas temperaturas ya se ha vencido la barrera de disociación de los defectos, y todas las vacantes de oxígeno pueden considerarse como libres, y que participan pues en el proceso de conducción iónica. Por tanto, es necesario considerar estas dos situaciones bien distintas que van a afectar al proceso de conducción a alta y baja temperatura (Wang, 1981a y 1981b; Butler, 1983; Catlow, 1983; Faber, 1989). La energía de activación del proceso de conducción *a baja temperatura* no será sólo la energía necesaria para activar la movilidad de las vacantes libres, sino que también será empleada en la ruptura o disociación de los defectos  $(Ln_{Ce'} \cdot V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ . Esto puede expresarse como:

$$E_{aLT} = \Delta H_m + \Delta H_a \quad \text{Eq.2.1.30}$$

donde  $E_{aLT}$  representa la energía de activación del proceso de conducción a baja temperatura,  $\Delta H_m$  representa la entalpía de migración de los iones  $O^{2-}$ , y  $\Delta H_a$  representa la entalpía de asociación de los defectos indicados.

Según lo anteriormente mencionado, en la zona de altas temperaturas puede considerarse que todos los defectos se encuentran disociados, y que todas las vacantes participan en el proceso de conducción. Así pues, la energía de activación a alta temperatura coincidirá con la entalpía de migración iónica, según:

$$E_{aHT} = \Delta H_m \quad \text{Eq.2.1.31}$$

Estos dos tipos de comportamientos hacen que la representación de Arrhenius de  $\ln(\sigma T)$  vs  $1/T$  no tenga una relación lineal en todo el rango de temperaturas, sino que se puede descomponer en dos comportamientos lineales caracterizados por distintas energías de activación, uno a alta y otro a baja temperatura. El cálculo de la entalpía de migración iónica puede obtenerse directamente de la pendiente de la representación de Arrhenius a alta temperatura (Eq.2.1.3), mientras que la entalpía de asociación de defectos puede obtenerse a partir de la diferencia de las pendientes de los procesos de baja y alta temperatura respectivamente:

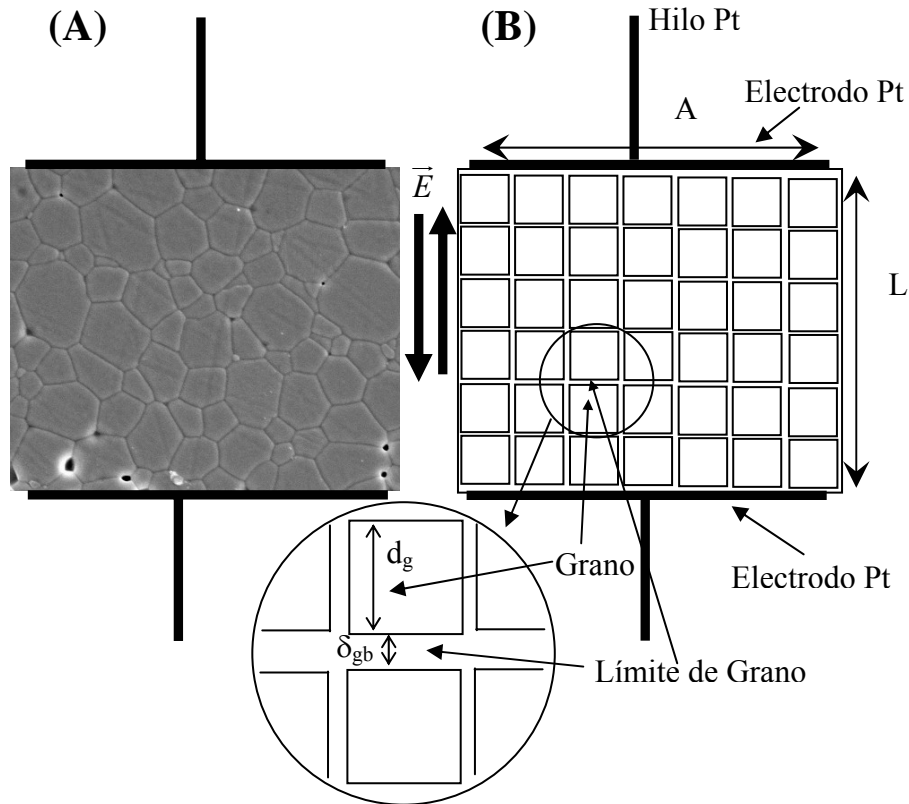
$$\Delta H_a = E_{aLT} - E_{aHT} \quad \text{Eq.2.1.32}$$

Para el caso de  $pO_2 < 0.21 \text{ atm}$ , puede surgir otro tipo de defectos que provienen del proceso de reducción del material, y que nuevamente vuelven a alejarnos de las condiciones ideales. Como indica la Eq.2.1.18, el descenso de la  $pO_2$  produce el aumento de la pérdida de estequiometría  $\delta$ , que se traduce en un aumento de  $[V_{O''}]$  y  $[Ce_{Ce'}]$  (Eq.2.1.12-13). Al igual que en el caso anterior, este aumento de especies químicas con cargas opuestas puede producir asociación de defectos del tipo  $(Ce_{Ce'} \cdot V_{O''})'$ , para valores elevados de deficiencia de oxígeno (Butler, 1983; Catlow, 1983; Minervini, 2000). Estas posibles asociaciones de defectos pueden hacer que se produzca una desviación del proceso ideal de no interacción entre los diferentes defectos, utilizado para la obtención de la Eq.2.1.18 (Schneider, 1997; Abrantes, 2003a).

Es de destacar que todo el análisis realizado para la química de defectos de los materiales a base de  $CeO_2$ , se ha llevado a cabo entorno a las propiedades de la estructura cristalina del material, y en ningún momento se ha hecho referencia a las propiedades relativas al límite de grano. Por tanto, cuando se analicen los resultados experimentales correspondientes a los procesos de conducción a través del material, habrá que tener especial cuidado con el proceso de conducción del límite de grano, ya que en su comportamiento influirán otros factores que veremos en la sección 2.3.

## 2.2. Modelo de Brick Layer

En la Fig.2.2.1 se presenta de forma esquemática la microestructura de una muestra cerámica densa real (A) y de una idealización de la misma (B), con dos electrodos simétricos aplicando un campo eléctrico sobre ella.



**Fig.2.2.1.** Esquema del modelo de Brick Layer de una muestra policristalina densa, donde (A) corresponde con una imagen real y (B) corresponde con el modelo utilizado.

Esta idealización de la muestra cerámica policristalina recibe el nombre de “Modelo de Brick Layer”, y se basa en la asunción de que la muestra consiste en granos cúbicos idénticos, que están orientados de forma paralela a los electrodos que suministran el campo eléctrico (Van Dijk 1981, Maier 1995, Fleig, 1998, Waser 2000). Las contribuciones específicas a la conductividad de la carga, así como a la permitividad dieléctrica son atribuidas a cada uno de los siguientes elementos del sistema:

- *Interfase con los electrodos*, atribuida a la zona de interfase entre el metal y el material cerámico.
- *Región de la frontera de grano*, atribuida a la zona entre granos del material (*grain boundary*).
- *Región del propio interior de grano* del material policristalino (*bulk*).

En general, pueden presentarse desviaciones del “modelo ideal” si las muestras cerámicas presentan una porosidad apreciable, segregaciones de fase en puntos triples, o inhomogeneidades en la distribución de tamaños de grano, ya que estos fenómenos podrían dar lugar a distorsiones en el diagrama de impedancias (Fleig, 1998, 1999, 2000 y 2002).

En los materiales cerámicos a base de ceria, en la región de bajas temperaturas, las fronteras de grano suelen ser altamente resistivas al movimiento de los portadores de carga iónica. Esto da lugar a que la conductividad de límite de grano sea incluso hasta dos órdenes de magnitud inferior a la del grano. Aunque en muchas ocasiones se ha tratado de atribuir el efecto altamente bloqueante de la frontera de grano a segregaciones de impurezas de SiO<sub>2</sub> en la misma (Bauerle, 1969; Beekmans, 1976; Metcartney, 1987; Hughes, 1989; Gödickemeier, 1994; Badwal, 1990, 1994 y 1995), diferentes medidas en muestras con alta pureza dieron lugar a valores de conductividad todavía dos órdenes de magnitud inferiores a los del grano (Ioffe, 1975; Verkerk, 1982; Aoki, 1996; Guo 2001b y 2004), indicando que deben existir causas adicionales para explicar esta conductividad tan baja. En la sección 2.3 trataremos de exponer el “Modelo de la Capa de Cargas Espaciales” para analizar el transporte de carga en el límite de grano, intentando responder a la anomalía comentada.

Atendiendo a la Fig.2.2.1, la resistencia atribuida al proceso de conducción del grano se puede expresar como:

$$R_B = \rho_B \cdot \frac{L_B}{A_B} \quad \text{Eq.2.2.1}$$

donde  $\rho_B$  es la resistividad del proceso de conducción del bulk,  $L_B$  es el espesor atribuido a la suma todos los granos del material, y  $A_B$  es el área efectiva de todos los granos. En una aproximación bastante realista se puede asumir que la suma de todos los espesores de los granos del material es igual al espesor total de la muestra ( $L_B \approx L$ ), mientras que el área

efectiva sobre la que es aplicado el campo eléctrico coincide con el área de los electrodos ( $A_B \approx A$ ). Así pues, la conductividad del proceso del grano puede expresarse como:

$$\sigma_B = \frac{L}{A} \frac{I}{R_B} \quad \text{Eq.2.2.2}$$

donde L es el espesor de la muestra, y A el área de los electrodos.

De la misma manera, el proceso capacitivo total asociado a la conducción en el grano viene indicado por:

$$C_B = \epsilon_{rB} \epsilon_0 \frac{A}{L} \quad \text{Eq.2.2.3}$$

Haciendo un análisis similar para el límite de grano (Fig.2.2.1), la resistencia total atribuida a la contribución de todos ellos, se puede expresar según:

$$R_{GB} = \rho_{GB} \frac{L_{GB}}{A_{GB}} \quad \text{Eq.2.2.4}$$

El espesor efectivo de todos los límites de grano ( $L_{GB}$ ) puede ser considerado como:

$$L_{GB} = N_{GB} \cdot \delta_{GB} \quad \text{Eq.2.2.5}$$

donde  $N_{GB}$  es el número total de límites de grano en la muestra, y  $\delta_{GB}$  es el espesor medio de un límite de grano individual. El número total de límites de grano a lo largo de la muestra, es prácticamente igual al número de granos, que puede expresarse en función del tamaño de grano medio, y del espesor de la muestra (Fig.2.2.1) según:

$$N_{GB} \cong N_G \approx \frac{L}{d_g} \quad \text{Eq.2.2.6}$$

Así pues, sustituyendo las Eqs. 2.2.5-6 en la Eq.2.2.4, la conductividad del límite de grano viene expresada en función del tamaño de grano medio y del espesor medio de límite de grano según:

$$\sigma_{GB} = \frac{1}{R_{GB}} \frac{L}{A} \frac{\delta_{GB}}{d_g} \quad \text{Eq.2.2.7}$$

La Eq.2.2.7 nos indica que la conductividad del límite de grano no puede ser obtenida directamente a partir de la resistencia total de límite de grano y de las dimensiones de la muestra (espesor L y área de los electrodos A), ya que existe una dependencia con la microestructura para el valor de resistencia (es decir, con el espesor medio del límite de

grano y con el tamaño de grano medio). Esto nos indica que para muestras con igual naturaleza de conducción (misma  $\sigma_{GB}$ ), la resistencia de límite de grano aumentará a medida que el tamaño de grano disminuye. Por tanto, la comparación entre las resistencias de dos muestras diferentes no será un buen indicativo para el análisis de la conductividad del límite de grano, debido a que es posible que al tener distintos tamaños de grano, sean éstos los que producen variaciones en la resistencia, y que no sean debidos realmente a cambios en la conductividad.

Asimismo, la Eq.2.2.7 expresa la dificultad en la obtención de la conductividad del límite de grano, debido a que, aunque generalmente el tamaño de grano medio puede ser fácilmente determinado mediante medidas de SEM, el espesor medio del límite de grano es una magnitud muy difícil de medir experimentalmente.

Según el mismo razonamiento seguido anteriormente, el proceso capacitivo asociado al límite de grano puede expresarse como:

$$C_{GB} = \varepsilon_{rGB} \varepsilon_0 \frac{A}{L_{GB}} \quad \text{Eq.2.2.8}$$

Sustituyendo nuevamente las Eqs. 2.2.5-2.2.6 en la Eq.2.2.8, llegamos a una expresión para la capacidad del límite de grano en función del tamaño de grano medio y del espesor medio del límite de grano:

$$C_{GB} = \varepsilon_{rGB} \varepsilon_0 \frac{A}{L} \frac{d_g}{\delta_{GB}} \quad \text{Eq.2.2.9}$$

Combinando las Eqs. 2.2.7 y 2.2.9, la conductividad de límite de grano puede ser expresada como:

$$\sigma_{GB} = \frac{1}{R_{GB} \cdot C_{GB}} \varepsilon_0 \varepsilon_{rGB} \quad \text{Eq.2.2.10}$$

Y asumiendo que la permitividad del grano es aproximadamente igual a la del límite de grano ( $\varepsilon_{rGB} = \varepsilon_r$ ), y según la definición para la frecuencia de relajación del proceso de conducción de límite de grano, indicada por:

$$2\pi f_{GB} = \frac{1}{R_{GB} \cdot C_{GB}} \quad \text{Eq.2.2.11}$$

La conductividad del límite de grano puede ser expresada en función de la frecuencia de relajación y de la permitividad del material según:

$$\sigma_{GB} = 2\pi f_{GB} \varepsilon_r \varepsilon_0 \quad \text{Eq.2.2.12}$$

donde la permitividad del material puede obtenerse a partir de los valores de capacidad del bulk, del espesor de la muestra y el área de los electrodos utilizando la Eq.2.2.3.

Según se puede ver en las Eq. 2.2.7 y 2.2.9, los factores microestructurales ( $d_g$ ,  $\delta_{GB}$ ) y los factores geométricos de la muestra ( $A$ ,  $L$ ), ejercen efectos opuestos sobre la capacidad y la resistencia de límite de grano. Debido a esto, la frecuencia de relajación (Eq.2.2.11) del proceso de límite de grano será independiente de las dimensiones microestructurales. Por tanto, la Eq.2.2.12 nos proporciona una herramienta muy potente para la obtención de la conductividad de límite de grano a partir de la frecuencia de relajación del proceso, y que resulta independiente de las consideraciones microestructurales (tamaño de grano y espesor de límite de grano) y únicamente dependiente de la naturaleza del propio proceso de conducción (Pérez-Coll, 2003a). Esto nos permitirá comparar los resultados obtenidos para muestras con diferentes valores de tamaño de grano y espesor de límite de grano, ya que dichos resultados no dependerán de estos últimos.

Una información adicional acerca del proceso de conducción puede ser extraída a partir de la estimación del espesor medio del límite de grano (Pérez-Coll, 2005a), que se obtiene mediante la combinación de las Eqs. 2.2.7 y 2.2.10 según:

$$\delta_{GB} = \frac{A}{L} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{C_{GB}} d_g \quad \text{Eq.2.2.13}$$

El transporte de carga neto a lo largo del material se verá afectado de manera directa por cada una de las dos contribuciones que acabamos de analizar, por lo que la resistencia total del material se puede expresar como:

$$R_T = R_B + R_{GB} \quad \text{Eq.2.2.14}$$

Así pues, para una muestra cilíndrica de espesor  $L$ , y con un campo eléctrico aplicado sobre dos electrodos simétricos de superficie  $A$  en las caras planas de la muestra, se define la conductividad iónica total como:



$$\sigma_T = \frac{L}{A} \frac{1}{R_B + R_{GB}} \quad \text{Eq.2.2.15}$$

Según esto, el proceso de conducción iónica a lo largo del material dependerá de las contribuciones asociadas a los procesos de grano y límite de grano, de forma que cada una de ellas tendrá un valor determinante en el proceso de conducción total. Debido a esto, la optimización de ambos procesos resulta crucial para la posible utilización de este tipo de materiales como electrolitos sólidos en las SOFC.

### 2.3. Modelo de la Capa de Cargas Espaciales (“Core-Space Charge Layer Model”).

Según el Modelo de Brick Layer, los materiales cerámicos están constituidos por una sucesión de granos, más o menos regulares, separados unos de otros por un límite de grano. Generalmente, a bajas temperaturas el límite de grano produce un efecto altamente bloqueante en el proceso de conducción iónica de los electrolitos sólidos de  $O^{2-}$ . Si atendemos a las Eqs. 2.2.2 y 2.2.7, y suponemos unos valores de resistencia de grano y de límite de grano dentro del mismo orden, obtendremos unos resultados de conductividad para el límite de grano entorno a 2 o incluso 3 órdenes de magnitud inferiores a los del grano (que coinciden con los valores experimentales típicos de estos materiales). Notar que en la Eq.2.2.7 los valores de espesor medio de límite de grano están entorno a  $\delta_{gb} \sim 10^0$  nm, mientras que los valores de tamaño de grano medio suelen estar alrededor de  $d_g \sim 10^2$ - $10^3$  nm.

Este efecto altamente bloqueante del límite de grano ha sido atribuido en numerosas ocasiones al efecto bloqueante que ejercen las impurezas en el mismo, generalmente impurezas de  $SiO_2$  (Bauerle, 1969; Beekmans, 1976; Mecartney, 1987; Hughes, 1989; Gödickemeier, 1994; Badwal, 1990, 1994 y 1995). Sin embargo, en muestras con una alta pureza, en las cuales no se observa fase silicea mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), la conductividad específica del límite de grano continúa siendo dos órdenes de magnitud inferior a la del grano (Ioffe, 1975; Verkerk, 1982; Aoki, 1996; Guo 2001b y 2004). Este fenómeno sin duda hace suponer la existencia de un proceso intrínseco como el responsable del efecto bloqueante en la conducción del límite de grano.

El *Modelo de la Capa de Cargas Espaciales* (“Core-Space Charge Layer Model”) (Kliwer, 1965; Verkerk, 1982; Maier, 1986; Guo, 1995, 1996, 2001b y 2004a) ha sido introducido para tratar de explicar este comportamiento, y se basa, como veremos a continuación, en el análisis de las distintas especies químicas segregadas en el límite de grano y sus alrededores.

Desde un punto de vista eléctrico, el límite de grano puede considerarse formado por un “núcleo” (“grain boundary core”), y dos zonas espaciales adyacentes cargadas (“space charge layer”) (Maier, 1986; Guo, 1995 y 1996). Desde el punto de vista estructural, el espacio de cargas puede pertenecer al bulk, pero desde el punto de vista eléctrico forma parte del límite de grano. Así pues, el espesor del “límite de grano eléctrico”, bajo

determinadas condiciones, puede ser considerablemente superior al del “límite de grano cristalográfico”. Guo *et al.* (Guo, 2001a) obtuvieron valores de “espesores eléctricos” alrededor de 140 nm, frente a “espesores cristalográficos” del orden de 1 nm, para muestras de SrTiO<sub>3</sub> dopadas con 0.016% de Fe.

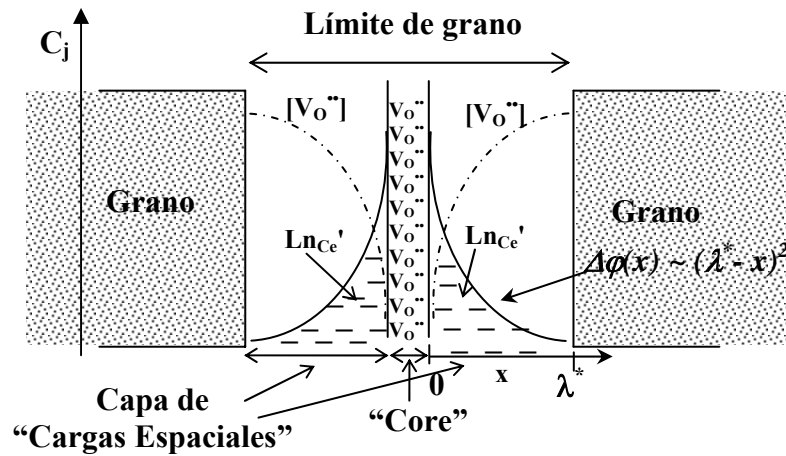
Algunos estudios en ZrO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> dopadas con diferentes tipos de cationes han llevado a la conclusión de que el “core” del límite de grano posee un potencial positivo (Hwang, 1990; Tian, 2000). Hwang *et al.* realizaron el análisis sobre muestras de ZrO<sub>2</sub> dopadas con 2mol% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a las que luego se añadieron cationes divalentes, trivalentes y pentavalentes. Se observó un significativo enriquecimiento de segregaciones de los cationes divalentes y trivalentes (con carga efectiva negativa) en el límite de grano, mientras que no se observó enriquecimiento de segregaciones de los aditivos pentavalentes (con carga efectiva positiva) en el mismo (Hwang, 1990). Un comportamiento similar fue obtenido para muestras de CeO<sub>2</sub> dopadas con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tian, 2000) y dopadas con Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Blom, 1997), en las que se observó enriquecimiento de segregaciones de Y<sup>3+</sup> (Y<sub>Ce</sub><sup>'</sup>) y Gd<sup>3+</sup> (Gd<sub>Ce</sub><sup>'</sup>) en el límite de grano.

Así pues, en los materiales que estamos analizando (CeO<sub>2</sub> dopada con cationes trivalentes), puede suponerse que tenemos un “core” de límite de grano que está cargado positivamente, y que los cationes trivalentes (con carga efectiva negativa) se segregan en el límite de grano, formando una capa espacial cargada negativamente alrededor del “core”, para mantener la electroneutralidad. En la Fig.2.3.1 se presenta un esquema para este concepto del límite de grano con un “core” positivo y un espacio de cargas negativo, para una muestra de CeO<sub>2</sub> dopada con Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El potencial positivo en el “core” es producido por una acumulación de vacantes de oxígeno en el mismo, y la posible explicación a este suceso puede encontrarse en el hecho de que los aniones O<sup>2-</sup> tienen un radio iónico muy grande y se encuentran muy ajustados en el límite de grano (Tian, 2000). Desde un punto de vista energético es más favorable dejar ese espacio del límite de grano sin ocupar, dando lugar a vacantes de oxígeno, que la segregación de los aniones en el mismo, como fue confirmado mediante simulaciones computacionales de “límites de grano” en óxidos (Duffy, 1986).

El enriquecimiento de los cationes trivalentes (Ln<sub>Ce</sub><sup>'</sup>) alrededor del “core” positivo (exceso de V<sub>O</sub><sup>''</sup>), va disminuyendo a medida que nos alejamos del “core”, es decir a lo largo

de la “capa de cargas espaciales”; mientras que la distribución de concentración de vacantes de oxígeno ( $V_O^{\bullet\bullet}$ ) va aumentando. En la Fig.2.3.1 se muestran los perfiles de distribución de



**Fig.2.3.1.** Distribuciones de las distintas especies cargadas y potencial electrostático en la capa de cargas espaciales del límite de grano, para una muestra de  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ .

las concentraciones de portadores de carga en el “core” y en la “capa de cargas espaciales”. Diferentes medidas experimentales han confirmado perfiles de este tipo para las distribuciones de los portadores, en muestras de  $ZrO_2$  dopada con  $Y_2O_3$ , y  $CeO_2$  dopada con  $Y_2O_3$  (Ikuhara, 1997; Tian, 2000). Según la Fig.2.3.1 en la capa de cargas se genera un potencial negativo, debido a la segregación de las especies  $Ln_{Ce}'$ , que va disminuyendo a medida que nos acercamos al bulk.

El potencial electrostático creado por una determinada especie cargada  $j$ , y debido a la acumulación de la misma en diferentes zonas (movilidad de los propios defectos), está relacionado con la razón de concentraciones de dicha especie según:

$$\frac{c_j(x)}{c_j(bulk)} = \exp\left(-\frac{ze\Delta\phi(x)}{kT}\right) \quad \text{Eq.2.3.1}$$

En el caso particular que estamos analizando,  $\Delta\phi(x)$  representa el potencial electrostático en la capa de cargas espaciales (respecto al potencial en el bulk) debido a la variación en las concentraciones de las especies cargadas en el mismo. Además  $x$  es la distancia tomada como referencia a partir de la interfase entre el “core” y la “capa de cargas”. Así pues, en la zona de la interfase  $x=0$ , y a medida que  $x$  va aumentando nos vamos acercando al bulk, a lo largo de la capa de cargas. Para estudiar el proceso de

conducción iónica en el espacio de cargas, debemos analizar la concentración de vacantes iónicas a lo largo del mismo, y considerar que el mecanismo de conducción de carga en el límite de grano es similar al del grano (Maier, 1986; Guo, 2001b), es decir que la movilidad de las vacantes es la misma. Así pues, la razón de conductividades iónicas entre un punto del espacio de cargas  $x$  y el bulk, es igual a la razón de concentraciones de vacantes iónicas en ellos:

$$\frac{[V_o^{\bullet\bullet}](x)}{[V_o^{\bullet\bullet}](\infty)} = \frac{\sigma(x)}{\sigma(bulk)} = \frac{\rho(bulk)}{\rho(x)} = \exp\left[-\frac{2e}{kT}\Delta\varphi(x)\right] \quad \text{Eq.2.3.2}$$

Para obtener el valor de resistividad en el límite de grano calculamos el valor de resistividad medio en el espacio de cargas (Guo, 2001b) según:

$$\frac{\rho_{gb}}{\rho_B} = \frac{1}{\lambda^*} \int_0^{\lambda^*} \exp\left(\frac{2e}{kT}\Delta\varphi(x)\right) dx \quad \text{Eq.2.3.3}$$

donde  $\lambda^*$  representa el espesor de la capa de cargas espaciales, que viene indicado por:

$$\lambda^* = \lambda \sqrt{\frac{4e}{kT}\Delta\varphi(0)} \quad \text{Eq.2.3.4}$$

En esta expresión,  $\Delta\varphi(0)$  es el valor del potencial en la interfase que forma el “core” con la capa del espacio de cargas, y  $\lambda$  es la longitud de Debye, que viene dada por:

$$\lambda = \sqrt{\frac{kT\varepsilon}{4e^2C_{Ln}}} \quad \text{Eq.2.3.5}$$

donde  $C_{Ln}$  es la concentración de dopante y  $\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$ .

Las Eqs.2.3.4-5 conducen a la siguiente expresión para el espesor de la capa de cargas:

$$\lambda^* = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \Delta\varphi(0)}{e \cdot C_{Ln}}} \quad \text{Eq.2.3.6}$$

Para obtener el potencial en dicha zona (Waser, 2000), recurrimos a la ecuación diferencial general del potencial electrostático en medios materiales (1ª Ecuación de Maxwell):

$$\nabla^2 \varphi(\vec{r}) = -\frac{\gamma(\vec{r})}{\varepsilon(\vec{r})} - \frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \nabla \varepsilon(\vec{r}) \cdot \nabla \varphi(\vec{r}) \quad \text{Eq.2.3.7}$$

donde  $\gamma$  representa la densidad de carga.

Esta ecuación se simplifica apreciablemente suponiendo la constante dieléctrica  $\epsilon_r$  independiente de la dirección espacial, y para el caso unidimensional, (ecuación de Poisson):

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = -\frac{\gamma(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad \text{Eq.2.3.8}$$

Para temperaturas inferiores a 1000 °C, se ha probado que la segregación del aditivo trivalente se mantiene congelada (Winnubst, 1983; Hughes, 1990 y 1991; Theunissen, 1992), mientras que la disminución de las vacantes de oxígeno en el espacio de cargas se espera que continúe con la variación de temperatura hasta temperaturas mucho más bajas. Debido al vaciado de vacantes de oxígeno en la capa de cargas espaciales, puede considerarse que la densidad de carga neta en dicha región viene determinada únicamente por el contenido del aditivo trivalente, cuyo perfil puede suponerse horizontal, debido al relativamente pequeño factor de segregación del mismo. Así pues, resolviendo la ecuación de Poisson bajo estas condiciones (aproximación de Mott-Schottky (Mott, 1939; Schottky, 1939)), obtenemos la siguiente expresión para el potencial espacial:

$$\Delta \varphi(x) = \frac{eC_{Ln}}{\epsilon} (\lambda^* - x)^2 \quad \text{Eq.2.3.9}$$

La Eq.2.3.9 muestra que el potencial de cargas presenta un máximo en  $x=0$  (interfase core-capas de cargas espaciales), y que se anula cuando  $x=\lambda^*$  (bulk). En la Fig.2.3.1 se puede apreciar una representación general del potencial a lo largo de la capa de cargas espaciales, de acuerdo con la Eq.2.3.9.

Sustituyendo las Eq.2.3.5 y Eq.2.3.9 en la Eq.2.3.2, obtenemos la siguiente expresión para la concentración de vacantes en el espacio de cargas:

$$\frac{[V_o^{\bullet\bullet}](x)}{[V_o^{\bullet\bullet}](\infty)} = \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(\lambda^* - x)^2}{\lambda^2}\right] \quad \text{Eq.2.3.10}$$

Generalmente, el espesor de la capa de cargas espaciales suele aproximarse a la mitad del espesor del límite de grano (Fig.2.3.1):

$$\lambda^* \approx \frac{\delta_{gb}}{2} \quad \text{Eq.2.3.11}$$

Sustituyendo el valor de  $\lambda$  por el obtenido a partir de la Eq.2.3.4, y el valor de  $\lambda^*$  por el valor indicado en la Eq.2.3.11, la Eq.2.3.10 queda como:

$$\frac{[V_o^{\bullet\bullet}](x)}{[V_o^{\bullet\bullet}](\infty)} \approx \exp\left[-2 \frac{e\Delta\phi_0}{kT} \cdot \left(1 - \frac{2x}{\delta_{gb}}\right)^2\right] \quad \text{Eq.2.3.12}$$

Por otro lado, la resolución de la Eq.2.3.3, utilizando el valor del espesor de la capa de cargas obtenido a partir de la Eq.2.3.6 y la relación entre  $x$  y  $\Delta\phi(x)$  indicada por la Eq.2.3.9, se obtiene según:

$$\frac{\rho_{gb}}{\rho_B} = -\left(\frac{e \cdot C_{Ln}}{\varepsilon \cdot \Delta\phi_0}\right)^{1/2} \int_{\Delta\phi_0}^0 \exp\left(\frac{2e}{kT} \Delta\phi(x)\right) \frac{d\Delta\phi(x)}{\left(\frac{4e}{\varepsilon} C_{Ln} \Delta\phi(x)\right)^{1/2}} =$$

$$\frac{\rho_{gb}}{\rho_B} \approx \frac{1}{2\Delta\phi_0} \int_0^{\Delta\phi_0} \exp\left(\frac{2e}{kT} \Delta\phi(x)\right) d\Delta\phi(x) = \frac{\exp(2e\Delta\phi_0/(kT)) - 1}{4e\Delta\phi_0/(kT)}$$

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_{gb}} \approx \frac{\exp(2e\Delta\phi_0/(kT))}{4e\Delta\phi_0/(kT)} \quad \text{Eq.2.3.13}$$

En esta última expresión tenemos una relación entre la razón de conductividades en el límite de grano y en el bulk, y el potencial en la interfase core-capa de cargas espaciales ( $\Delta\phi_0 = \Delta\phi(x=0)$ ). A partir de las Eqs. 2.3.12-13 podemos relacionar los valores experimentales de conductividad de grano y de límite de grano con la variación que sufre la concentración de vacantes de oxígeno a lo largo de la capa de cargas, y con el valor de potencial en la interfase core-capa de cargas ( $\Delta\phi_0$ ).

El análisis del potencial de cargas espaciales es una herramienta que puede resultar fundamental para explicar el proceso de conducción iónica a lo largo del límite de grano, sobre todo en muestras que presentan una alta pureza, ya que en aquellas otras que presenten contaminación apreciable en el límite de grano probablemente la combinación de los dos factores afectará al proceso de conducción.

## 2.4. Relaciones termodinámicas en las condiciones de operación del combustible.

La química de defectos de los materiales a base de ceria (sección 2.1) describe de manera teórica el comportamiento que debe tener la conductividad electrónica en función de la presión parcial de oxígeno. Sin embargo, el tipo de comportamiento que el material va a presentar cuando es utilizado en una Pila de Combustible no es tan evidente, ya que la propia presión parcial de oxígeno a la que se verá sometido dependerá de una serie de factores, y no sólo de la temperatura de operación. En esta sección plantearemos las reacciones termodinámicas que surgen cuando los materiales se encuentran sometidos al ambiente del combustible en una SOFC. A partir de ellas, nuestra intención será la de relacionar la presión parcial de oxígeno con los parámetros característicos del proceso de oxidación del combustible y poder expresar de manera directa el proceso de transporte en función de dichos parámetros.

Los materiales utilizados en las SOFC van a estar expuestos a los ambientes oxidante y reductor, del oxígeno y el combustible respectivamente. En el caso particular de los compuestos que estamos estudiando ( $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ ), éstos fueron preparados en condiciones de presión ambiental, es decir para unas condiciones de  $pO_2=0.21$  atm. Bajo dichas condiciones de presión parcial de oxígeno, los compuestos se encuentran en equilibrio, y no es de esperar que en ellos se produzcan grandes procesos de reducción asociados al equilibrio con el oxígeno del aire (Eq.2.1.5), al menos a las temperaturas moderadas de trabajo. En los estudios de pérdida de estequiometría (sección 5.1) podremos comprobar que la pérdida de oxígeno es muy pequeña para presiones parciales de oxígeno próximas a la ambiental. Debido a esto, bajo la presencia del oxígeno del aire (cátodo de las Pilas), el proceso de conducción será mayoritariamente iónico, siendo la contribución electrónica totalmente despreciable, como se puede comprobar a partir de los resultados obtenidos en las secciones 4.1 y 5.2. El caso del combustible es mucho más delicado, ya que va a someter a los compuestos a unas condiciones que distan mucho de aquellas en que fueron preparados y que podrán producir procesos de reducción asociados al equilibrio con el oxígeno del ambiente (Eq. 2.1.5).



### 2.4.1. Utilización de hidrógeno como combustible.

Cuando el combustible utilizado es el *hidrógeno*, el proceso de equilibrio que tiene lugar con el oxígeno puede expresarse como:



La ley de acción de masas para este equilibrio se expresa como:

$$K = \frac{(p_{H_2O})^2}{p_{O_2} \cdot (p_{H_2})^2} \quad \text{Eq.2.4.2}$$

La constante de equilibrio y la energía libre de Gibbs se relacionan según:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad \text{Eq.2.4.3}$$

Combinando la Eq.2.4.2 con la Eq.2.4.3, podemos expresar la presión parcial de oxígeno, para una determinada temperatura, como función de las presiones parciales de hidrógeno y de vapor de agua, según:

$$p_{O_2} = \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2 \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad \text{Eq.2.4.4}$$

El valor de la energía libre de Gibbs puede ser extraído de datos termodinámicos bien conocidos, y que nos permiten obtener la constante de equilibrio para las diferentes temperaturas (Dean, 1979).

El análisis de los resultados experimentales se realizará suponiendo diferentes valores de conversión del hidrógeno en las Eqs. 2.4.1-2, lo que tiene como consecuencia unos determinados valores de  $p_{H_2}$  y  $p_{H_2O}$ . Así pues, este procedimiento nos relacionará los correspondientes valores de conversión de hidrógeno con la presión parcial de oxígeno a la que se encuentra el sistema según la Eq.2.4.4, y nos permitirá estudiar el proceso de conducción electrónico en función de los primeros. Además, en las situaciones reales de las pilas de combustible, en el ánodo se produce un proceso de polarización, que hace que la presión parcial de oxígeno real a la que se encuentra nuestro material sea ligeramente diferente a la presión parcial de oxígeno que se produce en la reacción del hidrógeno, y que se relacionan a partir de la ecuación siguiente:

$$\eta_a = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^{eq}}\right) \quad \text{Eq.2.4.5}$$

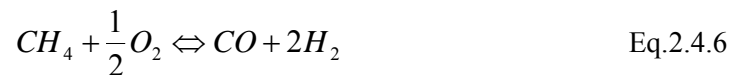
donde  $\eta_a$  es el sobrepotencial en el ánodo,  $pO_2$  es la presión parcial de oxígeno real a la que se encuentra el material, y  $pO_2^{eq}$  es la presión parcial de oxígeno obtenida como consecuencia del equilibrio de la Eq.2.4.4.

Así pues, también será posible el análisis de las propiedades de transporte en función del valor de sobrepotencial anódico al que se puedan ver sometidos nuestros materiales.

### 2.4.2. Utilización de metano como combustible

Frade *et al.* (Frade, 2004) realizaron un análisis detallado del proceso termodinámico y las consecuentes relaciones entre las distintas especies químicas cuando se utiliza metano como combustible en las SOFC, y que vamos a resumir a continuación.

El *metano* es una de las principales alternativas para ser utilizado como combustible en los nuevos sistemas de transformación de energía, ya que es el componente mayoritario del gas natural y del biogas. Para el caso de las Pilas de Combustible, los sistemas actuales están todavía muy alejados de permitir la conversión directa de hidrocarburos, por lo que es necesaria la utilización de un sistema de reformado del metano para que pueda utilizarse como combustible en ellas. En este proceso, el metano se transforma en “syngas”, es decir en una mezcla de CO y  $H_2$  tras la oxidación parcial del mismo con  $O_2$ . Así pues la reacción a analizar es:



Sin embargo, este equilibrio no se obtiene fácilmente, y requiere de altas presiones parciales de oxígeno para obtener una alta conversión del metano, lo que produce el riesgo de oxidación de los productos de reacción obtenidos, debido al exceso de oxígeno, y que puede visualizarse en las ecuaciones siguientes:



En condiciones reales se produce también el problema de craqueo o “cracking” del metano, especialmente en el contacto con las superficies metálicas (p.ej. Ni o Fe) en el

ánodo, y según el cual se deposita carbono sobre el mismo, disminuyendo la eficiencia de manera drástica (Putna, 1995; Vernoux, 1998; Park, 2000), a través de la reacción:



Para disminuir el efecto del cracking es deseable evitar la utilización de superficies metálicas en el ánodo, utilizando por ejemplo materiales completamente cerámicos que presenten propiedades de conducción mixta. En este punto es muy importante avanzar en el estudio de la cinética de las reacciones que tienen lugar.

En nuestro análisis supondremos condiciones ideales en las que el proceso de cracking es minimizado por la utilización de materiales anódicos adecuados.

Así pues, el estudio de las condiciones a las que se obtenga una alta conversión del metano, evitando productos indeseados como  $H_2O$  o  $CO_2$ , requiere del conocimiento de la composición final de la mezcla de gases que se pueda encontrar en el sistema. Para ello, puede recurrirse a la ley de acción de masas para las Eqs.2.4.6-8, según la cual las presiones parciales de cada componente se relacionan según:

$$K_1 = \frac{pCO \cdot pH_2^2}{pO_2^{1/2} \cdot pCH_4} \quad \text{Eq.2.4.10}$$

$$K_2 = \frac{pCO_2}{pO_2^{1/2} \cdot pCO} \quad \text{Eq.2.4.11}$$

$$K_3 = \frac{pH_2O}{pO_2^{1/2} \cdot pH_2} \quad \text{Eq.2.4.12}$$

donde  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$  representan las constantes de equilibrio de las Eqs. 2.4.6-8 respectivamente, y cuyos valores pueden ser obtenidos a partir de datos termodinámicos de las energías libres de Gibbs (Dean, 1979), según la Eq.2.4.3.

Teniendo en cuenta que los reactivos iniciales son el  $CH_4$  y el  $O_2$ , debe cumplirse la relación 4:1 en lo referente a la relación hidrógeno:carbono (H:C) para las composiciones finales. Esto se puede traducir en:

$$pH_2 + pH_2O = 2(pCO + pCO_2) \quad \text{Eq.2.4.13.}$$

Además, la suma de las presiones parciales de los diferentes componentes debe cumplir la relación:

$$pH_2 + pH_2O + pCO + pCO_2 + pCH_4 + pO_2 = 1 \quad \text{Eq.2.4.14}$$

Así pues, la resolución de este sistema de ecuaciones (Eqs.2.4.10-14) nos llevará a conocer la composición final de la mezcla de gases a través de sus presiones parciales, y en función de la presión parcial de oxígeno (Frade, 2004), resultando:

$$p_{CO} = \frac{(1/3)(1-p_{CH_4})}{1+K_2(p_{O_2})^{1/2}} \quad \text{Eq.2.4.15}$$

$$p_{H_2} = \frac{(2/3)(1-p_{CH_4})}{1+K_3(p_{O_2})^{1/2}} \quad \text{Eq.2.4.16}$$

$$p_{CO_2} = \frac{(1/3)(1-p_{CH_4})}{1+[K_2(p_{O_2})^{1/2}]^{-1}} \quad \text{Eq.2.4.17}$$

$$p_{H_2O} = \frac{(2/3)(1-p_{CH_4})}{1+[K_3(p_{O_2})^{1/2}]^{-1}} \quad \text{Eq.2.4.18}$$

$$\frac{(1-p_{CH_4})^3}{p_{CH_4}} = \frac{27}{4} K_1(p_{O_2})^{1/2} [1+K_2(p_{O_2})^{1/2}] [1+K_3(p_{O_2})^{1/2}]^2 \quad \text{Eq.2.4.19}$$

La dependencia de  $p_{O_2}$  con  $p_{CH_4}$  en la Eq.2.4.19 se resuelve numéricamente y la solución se utiliza para obtener la composición de la mezcla de gases (Eqs.2.1.15-18).

### **Utilización de reformado de vapor de agua**

Una manera de optimizar el proceso anterior consiste en la utilización de un reformado de vapor de agua combinado con la oxidación parcial del metano. En términos de equilibrio, este proceso puede expresarse como una combinación de las Eqs. 2.4.6 y 2.4.8, según:



La utilización del vapor de agua puede presentar grandes ventajas como la posibilidad de un flujo de oxígeno inferior, aumentando la relación  $H_2:CO$ , así como el hecho de hacer el gas de entrada menos reductor, y por tanto menos agresivo para el material conductor mixto utilizado como membrana.

En este nuevo sistema de ecuaciones siguen siendo válidas las relaciones Eqs. 2.4.10-12 y 2.4.14, pero la relación C:H ahora depende de la cantidad inicial de vapor de agua introducida en el sistema. El desarrollo realizado por Frade *et al.* (Frade, 2004) consistió en expresar las diferentes cantidades de las especies gaseosas presentes como función de la

fracción convertida de metano ( $\alpha$ ) y de las relaciones iniciales  $w_0 \equiv \text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$  y  $z$  (concentración del gas inerte usado). Así, los autores llegaron a las siguientes expresiones para las concentraciones de las diferentes especies:

$$p\text{CH}_4 = \frac{1-\alpha}{1+z+w_0+2\alpha} \quad \text{Eq.2.4.21}$$

$$p\text{CO} = \frac{\alpha/(1+z+w_0+2\alpha)}{1+K_2(p\text{O}_2)^{1/2}} \quad \text{Eq.2.4.22}$$

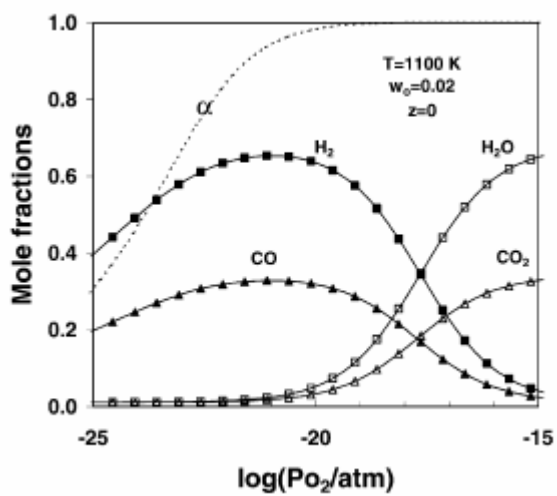
$$p\text{H}_2 = \frac{(w_0+2\alpha)/(1+z+w_0+2\alpha)}{1+K_3(p\text{O}_2)^{1/2}} \quad \text{Eq.2.4.23}$$

$$p\text{CO}_2 = \frac{\alpha/(1+z+w_0+2\alpha)}{1+[K_2(p\text{O}_2)^{1/2}]^{-1}} \quad \text{Eq.2.4.24}$$

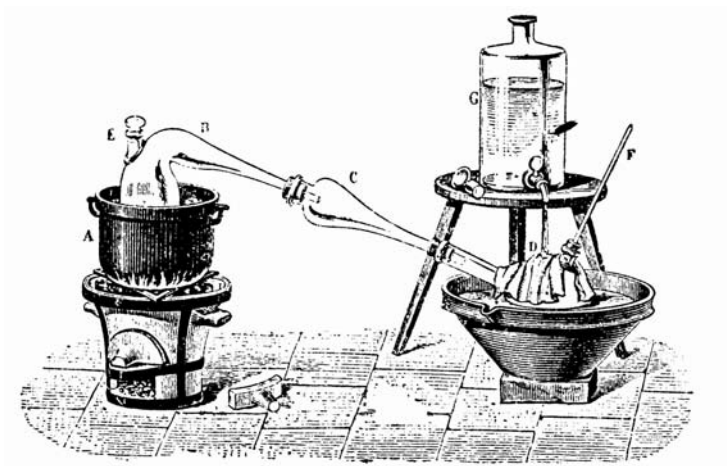
$$p\text{H}_2\text{O} = \frac{(w_0+2\alpha)/(1+z+w_0+2\alpha)}{1+[K_3(p\text{O}_2)^{1/2}]^{-1}} \quad \text{Eq.2.4.25}$$

$$\frac{(w_0+2\alpha)^2 \alpha}{(1+z+w_0+2\alpha)^2 (1-\alpha)} = K_1(p\text{O}_2)^{1/2} [1+K_2(p\text{O}_2)^{1/2}] [1+K_3(p\text{O}_2)^{1/2}]^2 \quad \text{Eq.2.4.26}$$

Los valores de  $\alpha$  en la Eq.2.4.26 fueron obtenidos numéricamente (Beveridge, 1970) para valores fijos de  $p\text{O}_2$ , y la sustitución de ambos en las Eqs. Eq.2.4.21-25, proporcionó la presión parcial de cada una de las especies gaseosas presentes. En la Fig.2.4.1 se muestra un ejemplo de la distribución de especies en función de la presión parcial de oxígeno (Frade, 2004).



**Fig.2.4.1.** Conversión de metano ( $\alpha$ ) y distribución de especies en función de la presión parcial de oxígeno a 1100 K y con una relación de  $w_0=0.02$  (Frade, 2004).



Aparato empleado para la obtención de bromo

### *Capítulo 3*

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Métodos de Síntesis y Caracterización Microestructural.

Tradicionalmente el método de síntesis para materiales cerámicos, denominado de estado sólido ó simplemente método cerámico, ha consistido en la mezcla de los reaccionantes mediante molienda, seguido de un tratamiento térmico para dar lugar a la difusión de los componentes y obtener el compuesto final. Debido a que la mezcla se produce a escala macroscópica, son necesarios una temperatura y un tiempo de calentamiento muy elevados que permitan la difusión de los elementos químicos durante el proceso de reacción.

Como alternativa al método cerámico de síntesis en estado sólido, en las últimas décadas se viene trabajando en el desarrollo de métodos de síntesis alternativos que incorporan un *precursor* como etapa intermedia. Estos métodos alternativos (tales como sol-gel, citrato, co-precipitación, liofilizado, etc.) conllevan una mezcla íntima de los

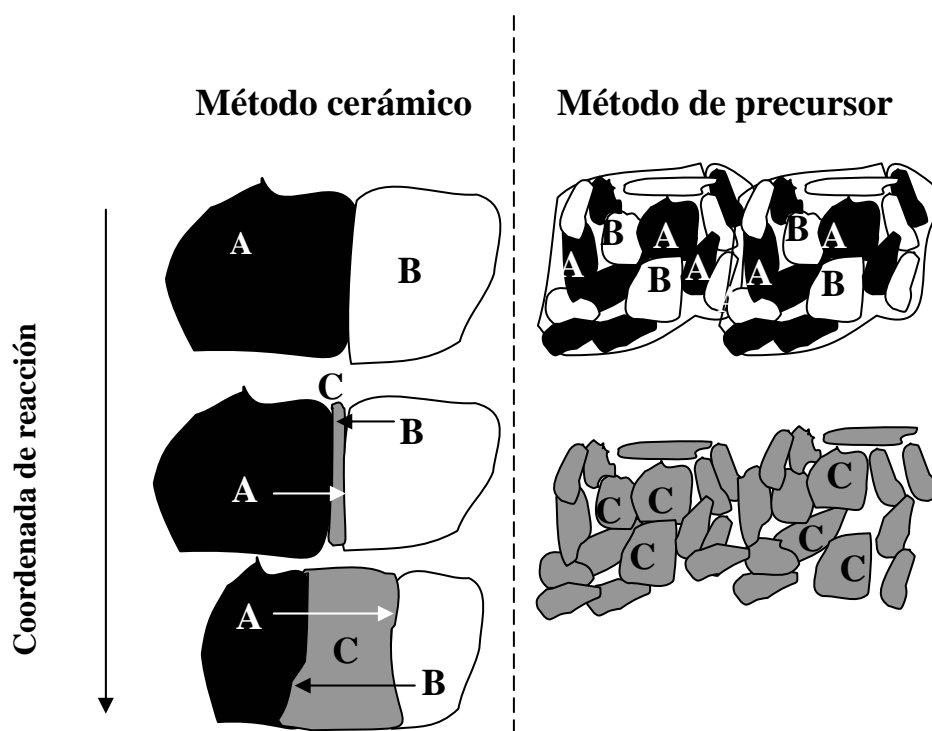


Fig.3.1.1.- Esquema comparativo para la reacción:  $A + B \rightarrow C$ , usando el método cerámico tradicional y el método del precursor.



componentes a escala atómica, lo que produce una mayor velocidad de reacción, en tanto que la distancia a recorrer por difusión de los iones reaccionantes es mucho menor que en el caso del método cerámico. Debido a esto, la temperatura y el tiempo requeridos para la síntesis disminuyen considerablemente (Rao, 1986; West, 1984; Smart, 2005).

En la Fig.3.1.1 se presenta un esquema comparativo de los dos tipos de métodos en el que se evidencia la diferencia existente entre ambos. En el método cerámico la reacción comienza en la interfase entre los diferentes componentes, y a medida que ésta transcurre se va ralentizando debido a que los reactivos se encuentran más alejados uno del otro. En el método de precursor, estos aspectos se ven reducidos debido a la menor distancia a recorrer por los reactivos, que hace que se necesite una menor energía para que la reacción prosiga. Por otra parte, en el método cerámico, debido a la necesidad de temperaturas más altas, los granos obtenidos del producto de reacción tienen un tamaño bastante mayor que los obtenidos mediante un método de precursor. Esto tiene como principal consecuencia un aumento en la dificultad de obtención de muestras bien densificadas, dado que una alta densificación se consigue partiendo de un tamaño de grano pequeño. Además de esta mayor dificultad, es de destacar que las muestras con tamaños de grano grandes presentan una estabilidad mecánica pequeña, lo que es un obstáculo importante para los materiales que se quieran usar como electrolitos en las SOFC, debido a que suelen ser el soporte físico de la celda. Es por esto que uno de los principales objetivos del proceso de preparación de los compuestos ha consistido en disminuir al máximo la temperatura de síntesis de los mismos, utilizando métodos que involucran precursores y permiten rebajar el tamaño de grano para facilitar la densificación.

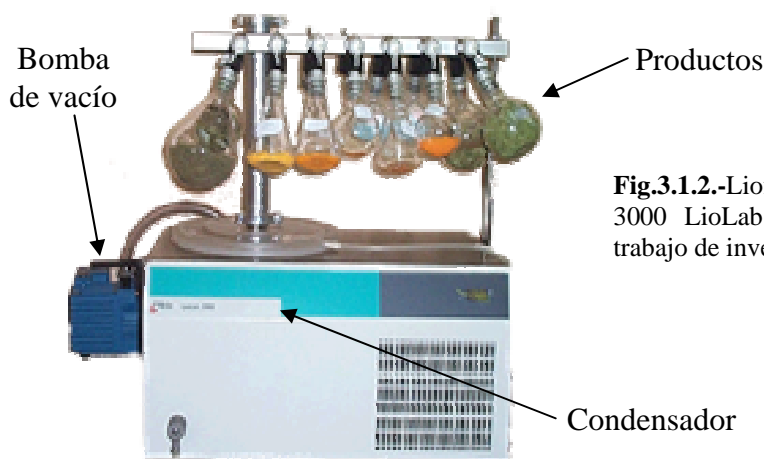
### **3.1.1.-Obtención de los precursores.**

#### **3.1.1.1.- Método de Liofilización.**

El método del precursor liofilizado ha sido el más ampliamente usado en esta memoria, por lo que lo describiremos en más detalle. Este método consiste en congelar rápidamente la disolución con las proporciones estequiométricas deseadas de los metales, y a continuación extraerle el agua mediante un proceso de sublimación a baja temperatura y a presión reducida. En esta situación dispondremos de un precursor amorfo y seco en el que

cada uno de sus granos contiene las proporciones estequiométricas propias de la disolución, y por tanto, en el que no es necesario suministrar una gran energía a los componentes para que reaccionen y poder obtener el compuesto deseado.

El liofilizador (Fig.3.1.2) es un sistema cerrado formado por una bomba de vacío, un condensador y unos conectores externos que comunican el sistema con los matraces que contienen la disolución congelada. El proceso de liofilización se realiza, en general, en tres



**Fig.3.1.2.-**Liofilizador HETO 3000 LioLab usado en este trabajo de investigación.

etapas: *precongelamiento*, *secado primario* y *secado secundario*. Durante la liofilización de muestras críticas (p.ej. muestras biológicas, farmacéuticas, etc.), éstas se deben mantener durante el secado primario (~ 2 días) en una cámara de congelación en un proceso isoterma a una temperatura por debajo del punto eutéctico (~ -40 °C) y por encima de la temperatura del condensador (~ -55 °C). Una vez que el secado primario ha finalizado y consecuentemente la mayor parte del hielo se ha sublimado, todavía queda presente una cierta cantidad de agua, entorno a un 7-8% de humedad, que es necesario eliminar. Para continuar la deshidratación el sistema necesita energía que se le suministra en el secado secundario, elevando la temperatura lentamente hasta la temperatura ambiente. El secado secundario dura aproximadamente entre un tercio y la mitad del tiempo requerido para el secado primario. En nuestro caso, el sistema de liofilización es tal que no posee cámara de congelación, y el secado primario y secundario tienen lugar en un proceso continuo, sin que se diferencien claramente.

### *a) Precongelación*

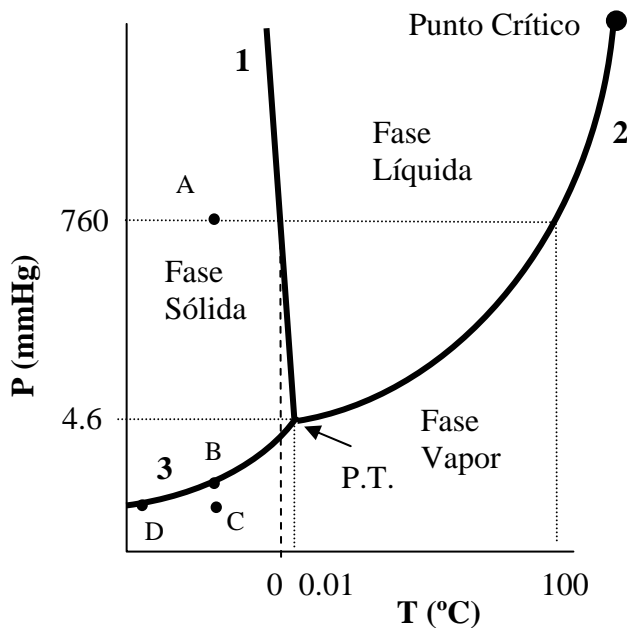
La mayoría de productos que se someten a liofilización contienen grandes cantidades de agua. Se deben evitar mezclas acuosas que presenten un eutéctico por debajo del punto triple del agua, pues se puede llegar a una situación en la que se forman cristales de hielo, que coexisten con zonas en fase líquida. Por otra parte, cuando se enfría lentamente una disolución acuosa, se producen variaciones en las concentraciones de soluto de la matriz, formándose cristales de hielo, y dando lugar a zonas más concentradas de soluto. Como estas zonas concentradas presentan una temperatura de congelación diferente, darán lugar a gradientes de concentración en el material liofilizado, que se deben evitar al máximo. Es muy importante congelar las muestras por debajo del punto eutéctico y muy rápidamente, para evitar que se formen pequeñas zonas sin congelar en el producto, que puedan expandirse y comprometer la estabilidad estructural del mismo. Además, un enfriamiento lento podría conducir a cristalizaciones parciales, que harían que la muestra no fuese totalmente uniforme, que en nuestro caso redundaría en gradientes de estequiometría entre granos.

Para solventar este tipo de inconvenientes en nuestro trabajo de investigación, la congelación de las disoluciones se realizó siempre mediante la adición lenta de pequeñas gotas de la disolución sobre nitrógeno líquido ( $T_{eb} = 77 \text{ K}$ ). De esta manera, la congelación es instantánea (“flash freezing”), ocurriendo a una temperatura inferior a la del punto eutéctico, evitando la separación del soluto de la disolución y manteniendo la uniformidad y estequiometría en cada gota congelada de la misma.

### *b) Secado*

Para la liofilización de los productos, es decir, para la deshidratación por sublimación, se debe controlar la temperatura y la presión del sistema de liofilización. Con la bomba de vacío se produce una presión reducida, que es inferior a la presión de vapor de agua en la muestra, y la diferencia de presiones es la que produce la sublimación del agua. Para evitar que el agua llegue a la bomba y la dañe, al mezclarse con el aceite, se incorpora un condensador entre ella y los productos, que actúa como trampa de las moléculas de agua. Este condensador se encuentra a una temperatura de al menos unos  $20 \text{ °C}$  por debajo de la de la muestra, lo que permite que el agua evaporada se condense en esta etapa intermedia. El

grado de sublimación de las muestras congeladas depende de la diferencia entre la presión de vapor del producto y la presión de vapor del condensador (Fig.3.1.2). Como la presión de vapor está directamente relacionada con la temperatura, es necesario que el producto se encuentre a una temperatura superior a la del condensador (trampa de hielo). Además, es importante que la temperatura de liofilización se encuentre entre la temperatura que mantiene la integridad del sólido congelado (muestra) y la temperatura que maximiza la presión de vapor del mismo.



**Fig. 3.1.3.-** Diagrama de fases del agua. La línea 1 representa la curva de solidificación-fusión; la línea 2 la de ebullición-condensación y la línea 3 la de sublimación.  
 A: T y P de congelación  
 B:  $P_{\text{vapor}}$  de la muestra  
 C: T y P de liofilización  
 D: T y P del condensador.

En nuestro liofilizador las disoluciones congeladas se colocan en matraces esmerilados en contacto con el ambiente del laboratorio. Debido a esto, el aire de los alrededores les va suministrando calor, que hace que la temperatura vaya elevándose lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente al cabo de varios días.

En la Fig.3.1.3 se muestra un típico diagrama de fases a partir del cual podemos visualizar mejor el proceso. La mayoría de los productos suelen congelar bien por debajo de su temperatura y presión eutéctica, por lo que las muestras serán congeladas en el Punto A del diagrama ( $T < T_{\text{eutec}}$ ). Las muestras congeladas se llevan a una presión reducida producida por la bomba ( $10^{-3}$  Torr) al conectar al liofilizador (Punto C). El condensador debe encontrarse a una temperatura inferior a la de la muestra para actuar como trampa de

las moléculas de agua (Punto D). El punto B simboliza la presión de vapor de la muestra a la temperatura de liofilización.

Un componente que resulta esencial en el sistema de liofilización es la energía, que en este caso se suministra en forma de calor. Hace falta, al menos, diez veces más energía para sublimar un gramo de agua procedente de la fase congelada, que la que se requiere para congelar un gramo de agua líquida.

El calor debe ser perfectamente controlado, porque suministrar una cantidad mayor de calor del que el sistema pueda eliminar dará lugar a un calentamiento del producto por encima de su punto triple del agua. Este calor ese suministra de distintas maneras según el sistema de liofilización empleado, y en nuestro caso se obtiene directamente del ambiente exterior (Manifold drying) (Fig.3.1.2.).

### **Procedimiento experimental**

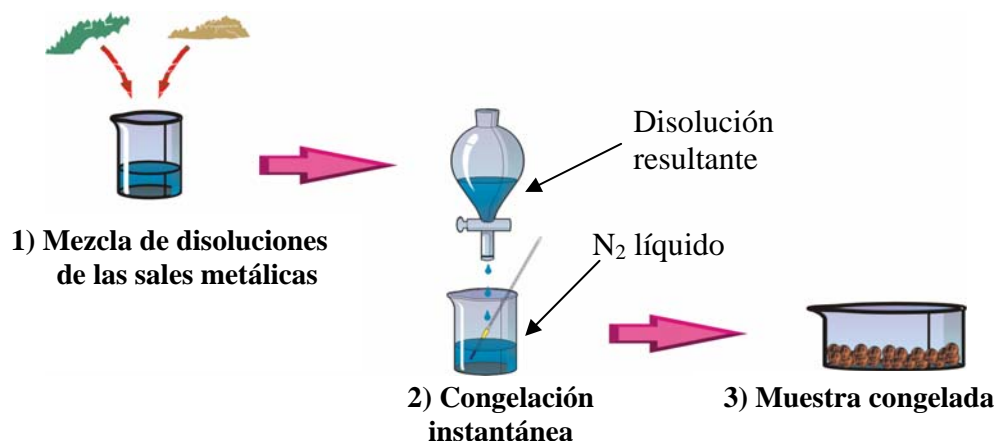
El método experimental consiste en preparar inicialmente la disolución de las sales metálicas que contiene las proporciones estequiométricas adecuadas. En ocasiones es complicado obtener las disoluciones iniciales, pues a veces la mezcla de varios productos disueltos produce precipitados. Por otro lado, existen casos como el del  $\text{CeO}_2$  que se disuelve mal en ácido nítrico, lo que produce disoluciones inestables y con precipitados. Por esa razón los productos de partida provienen de los nitratos, que se disuelven muy fácilmente en agua, aunque tienen el inconveniente de ser higroscópicos. Para evitar errores en la pesada, se determinó previamente el contenido de cerio, mediante descomposición en una balanza termogravimétrica hasta peso constante.

A continuación, la disolución con los cationes metálicos se coloca en un embudo de decantación, y se añade gota a gota sobre nitrógeno líquido, agitando continuamente para evitar la aglomeración de las gotas congeladas. Esta congelación instantánea da lugar a la obtención de microcristales con las composiciones estequiométricas adecuadas de los elementos constituyentes. En la Fig.3.1.4 se muestra un esquema de la secuencia del proceso de congelación.

Las muestras congeladas se introducen en varios matraces de boca esmerilada que se conectan al liofilizador (Heto, Lyolab 3000) (Fig.3.1.2) en el que se producirá la deshidratación de las mismas mediante el proceso de sublimación a lo largo de 3 días,

siendo la temperatura del condensador de  $-57^{\circ}\text{C}$  y la “presión de vacío” producida por la bomba de unos  $10^{-3}$  Torr.

Tras el proceso de liofilización se obtiene el precursor seco y amorfo en forma de aglomerados, formados por granos de tamaños nanométricos con la composición estequiométrica deseada. El hecho de tener los átomos o iones metálicos tan íntimamente



**Fig. 3.1.4.-** Esquema del proceso de congelación de las muestras.

mezclados hace que la energía necesaria en la calcinación para que ocurra la reacción sea muy pequeña, y por tanto la temperatura de síntesis mucho más baja que en el método cerámico.

### 3.1.1.2.- Método de Acetilacetona

Aunque la gran mayoría de las muestras analizadas en esta memoria se prepararon a partir del método de liofilización, algunas se prepararon usando el método de acetilacetona o del acetilacetonato. La utilización de dos métodos de síntesis diferentes nos permitirá analizar la influencia del método de preparación de las muestras en las propiedades de transporte de las mismas. La preparación de estos precursores se realizó en el Instituto de Ciencia de los Materiales de Barcelona (ICMAB) y en la Universidad de Barcelona por los grupos respectivos del Dr. Salvador Piñol y de la Dra. Merche Segarra. El procesamiento de las muestras para la caracterización eléctrica se realizó en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de La Laguna, con el mismo equipamiento que el utilizado para las muestras liofilizadas, evitando así diferencias provenientes de la utilización de

diferentes sistemas o de la interferencia de varios operadores. A continuación presentamos un breve resumen de la metodología seguida en la obtención de los precursores a partir de este método de preparación.

Las muestras se obtuvieron utilizando como productos de partida los acetatos de los metales correspondientes. Las cantidades estequiométricas de cada uno de ellos se disolvieron inicialmente en acetilacetona concentrada, y luego en ácido acético, agua y ácido nítrico. Para optimizar la homogeneización de los cationes, se exploraron diferentes fracciones de solvente, y el mejor resultado se obtuvo utilizando 80 ml de acetilacetona para disolver 10 g de los acetatos metálicos. A continuación se emplearon 80 ml de ácido acético, 80 ml de agua y 1 ml de ácido nítrico para mantener la solución de los cationes. La solución se calienta en una placa calefactora con agitación magnética y control de temperatura, hasta alcanzar los 70 °C. A esta temperatura comienza un proceso de evaporación lento hasta formar un gel inconsistente, que da lugar a la formación de un polvo seco cuando se evapora hasta la sequedad. Al continuar el calentamiento del polvo, éste se contrae progresivamente y a continuación se inicia el proceso de ignición desde la parte en contacto con la placa, debido a la pirólisis producida por la presencia de los nitratos, seguida de la combustión parcial de la materia orgánica.

### **3.1.2.- Descomposición de precursores, preparación de muestras y caracterización estructural y microestructural.**

#### *3.1.2.1. Análisis Térmico*

Una vez obtenidos los precursores, la gran mayoría liofilizados, el proceso de descomposición de los mismos se analiza mediante técnicas termogravimétricas (TGA-DTA) usando una termobalanza (Perkin Elmer, modelo Pyris Diamond) que permite medidas hasta 1500 °C. Este equipo pertenece al Servicio de Análisis Térmico (SAT) de los Servicios Generales de Ayuda a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna. La pérdida de masa de los precursores en función de la temperatura (TGA) se realiza simultáneamente con las medidas de análisis térmico-diferencial (DTA). Los estudios de descomposición se realizaron en aire, utilizando crisoles de alúmina para la referencia y la muestra, en el rango de temperatura de 20-1000 °C, con unas rampas de

calentamiento/enfriamiento de 10 °C/min. A partir de las curvas de TGA y DTA hemos determinado, entre otros aspectos, la temperatura de calcinación del material en estudio para llevar a cabo la descomposición de los precursores.

#### 3.1.2.2. Descomposición de precursores.

La descomposición de los precursores se realizó mediante la pre-calcinación a 300-400 °C durante períodos de tiempo relativamente cortos (4-5 horas). Como se verá más adelante, a esta temperatura tan baja se forma ya una monofase de la estructura de la fluorita, aunque con picos relativamente anchos en el patrón de rayos X.

#### 3.1.2.3. Difracción de rayos X.

En este trabajo de investigación y para estudios de rutina se usó un difractómetro de rayos X (Phillips, modelo X'pert) equipado con un detector de centelleo, radiación Cu K<sub>α</sub> y un monocromador secundario de grafito. Para estudios más precisos se usó un difractómetro de rayos X (Phillips, modelo X'pert) equipado con un detector de alta resolución X'celerator, radiación Cu K<sub>α</sub>, monocromador secundario de grafito, cámara de alta y baja temperatura y configuración en reflexión y transmisión, usando en este último caso portamuestras en forma de capilares. Ambos difractómetros pertenecen al Servicio Integrado de Difracción de Rayos X (SIDIX) de los Servicios Generales de Ayuda a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna. Para todas las fases obtenidas y, en general, después de cualquier tratamiento térmico se confirmó la estructura cúbica de la ceria. A una temperatura de 300 °C se confirmó la existencia de una monofase en el difractograma, aunque con picos muy anchos debido al tamaño tan pequeño de los cristales que forman los granos del material.

#### 3.1.2.4. Preparación de pastillas.

Los materiales obtenidos al calcinar los precursores a baja temperatura presentan un alto grado de aglomeración que es perjudicial para la sinterización. Debido a ello es necesario someterlos a un proceso de desagregación en un molino de bolas de YSZ que reduzca el tamaño de grano y facilite la posterior densificación. Este proceso se realiza en



recipientes de plástico con bolas de YSZ y utilizando etanol o propanol como agente dispersante. El molino de bolas usado es una adaptación “homemade” de un antiguo rotavapor, con un movimiento rotativo y vertical asimétrico. Después de la molienda durante un período de 24 horas, se decanta la suspensión y se seca en una estufa, obteniéndose un material muy fino que está dispuesto para preparar las pastillas, que podrán alcanzar valores de densificación adecuados (~95%) tras el proceso de sinterización. En general las muestras fueron sinterizadas a 1500-1600 °C durante 10 horas.

Las pastillas del material en estudio para la caracterización electroquímica y para el análisis de microscopía electrónica, se prepararon por medio de diversos troqueles de WC de entre 6 y 13 mm de diámetro y con unos 2-3mm de espesor en una prensa hidrostática, aplicando una presión de 1-2 Ton/cm<sup>2</sup>.

#### *3.1.2.5. Análisis Termomecánico*

Para optimizar la temperatura de sinterización se recurre al Análisis Termomecánico (TMA), usando un dilatómetro (Perkin Elmer, modelo Pyris Diamond) que permite medidas hasta 1500 °C. Este equipo pertenece al Servicio de Análisis Térmico (SAT) de los Servicios Generales de Ayuda a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna. Para ello, se procedió a la preparación de pastillas con una presión uniaxial de 0.5 ton sobre los materiales calcinados a baja temperatura y desagregados en el molino de bolas de YSZ. Las dimensiones de la pastilla en “crudo” son de 6 mm de diámetro y 3 unos mm de espesor. Las medidas de TMA se realizaron en el rango de 20-1450 °C con unas rampas de calentamiento/enfriamiento de 5 °C/min. Las curvas de encogimiento lineal así como las curvas de ritmo de encogimiento en función de la temperatura nos suministrarán información muy valiosa en cuanto a la sinterización de los materiales, y la temperatura necesaria para obtener una alta densificación.

#### *3.1.2.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).*

El análisis de la microestructura se llevó a cabo usando un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) (Jeol Ltd, modelo JSM-6300) perteneciente al Servicio General de Microscopía (SGM) de los Servicios Generales de Ayuda a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna. Para el estudio de las muestras sinterizadas fue necesario

realizar sobre las pastillas un proceso de revelado térmico (“thermal etching”). Para ello, las pastillas fueron previamente pulidas a “espejo”, comenzando con lijas de diversos tamaños de grano, y continuando con pasta de diamante de tamaños de grano de 15, 6, 3 y 1  $\mu\text{m}$ , en orden decreciente del mismo. A continuación las pastillas sinterizadas y pulidas fueron sometidas a un tratamiento térmico de 30 minutos a una temperatura del 90% de la temperatura de sinterización.

También se analizaron las muestras iniciales en polvo, para lo cual se depositó una pequeña cantidad de las mismas sobre un portamuestras de aluminio con una cinta de carbono que permite el buen contacto eléctrico entre ambos.

La observación de las imágenes de SEM nos permitió analizar diferentes aspectos de los materiales como el tamaño de grano, el grado de aglomeración o la homogeneidad de los mismos, factores fundamentales en el posterior procesamiento, y que deben ser optimizados para poder obtener unas muestras adecuadas.

Para la determinación del tamaño de grano medio y la distribución de los mismos en las muestras sinterizadas, utilizamos el programa estadístico *Esterologia* (Abrantes, 2001b), creado especialmente para este tipo de análisis.

### 3.1.2.7. Adición de Co.

Para disminuir la temperatura de sinterización de los materiales a base de ceria, hemos procedido a la adición de Co en pequeñas proporciones molares respecto al compuesto inicial (2mol%Co), partiendo de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Panreac, 99.9%), y disolviendo la cantidad estequiométrica en etanol (Panreac, 99%). Dicha disolución fue usada para impregnar el material en estudio ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ , precalcinado a 375 °C durante 4 horas) y formar así una pasta con la mezcla de ambos, que fue homogeneizada y llevada a sequedad mediante molienda en un mortero de ágata. El polvo seco se calcinó a 650 °C durante 1 h para producir la difusión de los iones a lo largo de todo el producto, pero evitando al mismo tiempo la introducción de los mismos en la estructura cristalina de los compuestos. Las pastillas preparadas de estos materiales fueron sinterizadas en el rango de 1000-1500 °C durante 10 horas.

## 3.2. Medidas de conductividad total. Espectroscopía de Impedancias complejas.

### 3.2.1. Fundamentos básicos.

En general, para cualquier material la conductividad puede expresarse como la suma de conductividades de las diferentes especies capaces de transportar carga eléctrica:

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_i z_i e [c_i] \mu_i \quad \text{Eq.3.2.1}$$

donde el parámetro  $i$  se extiende a los distintos tipos de carga que el material puede transportar (Gellings, 1997).

Los materiales que estamos analizando son conductores iónicos de  $O^{2-}$  y el transporte de la carga se realiza a través de las vacantes de oxígeno presentes en los mismos, mediante un mecanismo de “salto” (sección 2.1). Por otro lado, el proceso de conducción total se ve afectado por un proceso de transferencia de carga en las *interfase material-electrodo*, un proceso de transporte de carga a través del “*grano*”, y un proceso de transporte de carga a través de la “*frontera de grano*” (sección 2.2).

El material de electrodo suele ser una película de Pt poroso depositada sobre la muestra en estudio, y su carácter metálico le confiere la propiedad de transportar electrones y poseer unos valores de conductividad del orden de  $10^8$  S/m. Los conductores iónicos de  $O^{2-}$  de estado sólido con los que estamos trabajando, presentan unos valores de conductividad del orden de  $2-3 \times 10^1$  S/m en las condiciones más favorables de temperatura ( $T \sim 1000$  °C).

Si sobre el material conductor iónico aplicamos un campo eléctrico constante (señal de corriente continua), la gran diferencia de conductividad entre el material y los electrodos, y el hecho de que el Pt no sea conductor de  $O^{2-}$ , hacen que se produzca una acumulación de iones  $O^{2-}$  en el electrodo positivo y de vacantes  $V_O^{\bullet\bullet}$  en el electrodo negativo, deteniéndose el movimiento de los portadores, y produciéndose la polarización de los electrodos (el potencial químico interno tiende a contrarrestar el potencial externo aplicado).

De esta manera, la corriente que circula por el material va decayendo, pudiendo incluso anularse a lo largo del tiempo. Para evitar el decaimiento de la corriente eléctrica en

el material, el estudio de los procesos resistivos a lo largo del mismo se realiza a través de la aplicación de una señal de voltaje sinusoidal del tipo:

$$V(\omega, t) = V_0 e^{i\omega t} \quad \text{Eq.3.2.2}$$

donde  $V_0$  es la amplitud de la señal,  $\omega$  representa la frecuencia angular de oscilación de la misma, y  $t$  es el tiempo. La continua variación del potencial aplicado, hace que el campo eléctrico cambie de dirección constantemente, evitando así que se produzca la acumulación de carga en los electrodos y reduciendo su polarización.

La corriente que circula por la muestra tras la aplicación del voltaje es:

$$I(\omega, t) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)} \quad \text{Eq.3.2.3}$$

donde  $I_0$  representa la amplitud de la corriente y  $\phi$  el desfase entre la corriente y el voltaje.

Por definición, la impedancia se obtiene como el cociente entre el voltaje y la corriente:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad \text{Eq.3.2.4}$$

Debido a que el voltaje aplicado es una señal de corriente alterna, el resultado de la impedancia es un número complejo que depende de la frecuencia, y que puede ser expresado como:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad \text{Eq.3.2.5}$$

En general, los procesos de conducción de carga en este tipo de materiales están caracterizados por un proceso de tipo resistivo (impedimento a la circulación ideal de la carga), y por un proceso de tipo capacitivo (pequeña acumulación de carga en cada uno de ellos, debido a un efecto de “doble capa”), actuando ambos en paralelo. Así pues, en principio, cada uno de los procesos de transporte de la carga suele ser simulado como un circuito R-C en paralelo como el mostrado en la Fig.3.2.1 (Bauerle, 1969; Macdonald, 1988).

Teniendo en cuenta que la impedancia de un elemento resistivo y de un elemento capacitivo vienen expresadas por las Eq. 3.2.6 y Eq. 3.2.7 respectivamente:

$$Z_R = R \quad \text{Eq.3.2.6}$$

$$Z_C = \frac{1}{i\omega c} \quad \text{Eq.3.2.7}$$

la impedancia total equivalente, asociada al circuito de la Fig.3.2.1 viene expresada por:

$$Z(\omega) = \frac{\frac{1}{R}}{\frac{1}{R^2} + (\omega c)^2} - i \frac{\omega c}{\frac{1}{R^2} + (\omega c)^2} \quad \text{Eq.3.2.8}$$

Combinando las Eqs.3.2.5 y 3.2.8, las correspondientes ecuaciones paramétricas de  $\omega$  ( $Z'(\omega)$  y  $Z''(\omega)$ ) pueden ser expresadas en un diagrama del tipo ( $Z'$ ,  $Z''$ ) como la ecuación de

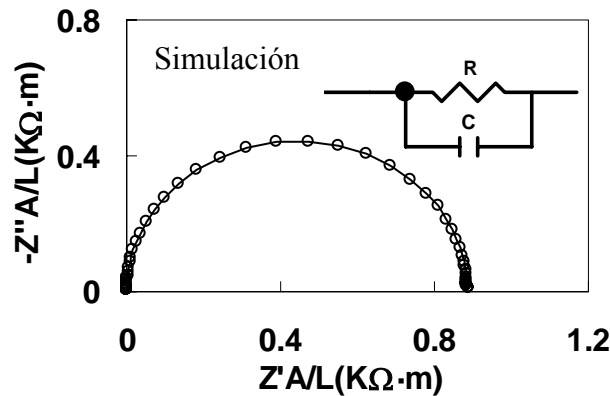


Fig.3.2.1. Representación de impedancias en un diagrama de Nyquist correspondiente a un circuito genérico RC.

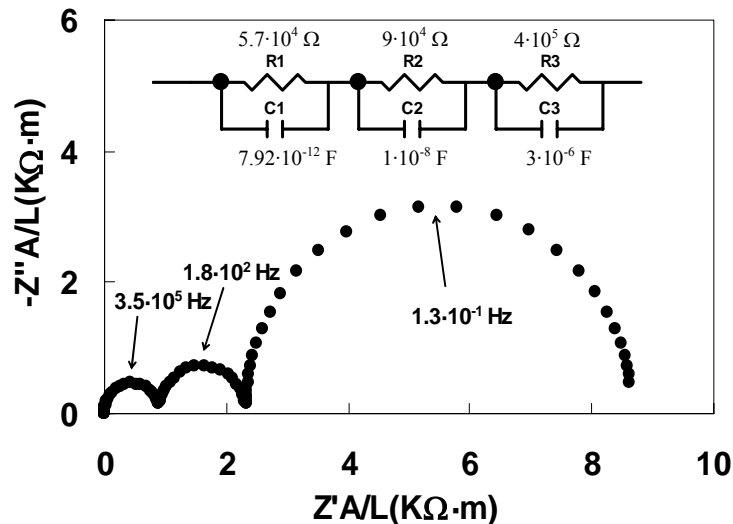
una circunferencia una centrada en  $(R/2,0)$  y de radio  $r=R/2$  (Fig.3.2.1), según:

$$Z''^2 + \left( Z' - \frac{R}{2} \right)^2 = \left( \frac{R}{2} \right)^2 \quad \text{Eq.3.2.9}$$

Así pues, las contribuciones resistivas y capacitivas de cada uno de los procesos de transporte de carga, se corresponden con una circunferencia en una representación en la que el eje de las abcisas es la parte real de la impedancia, y el eje de las ordenadas es la parte imaginaria (Diagrama de Nyquist). Es de destacar que, según la Eq.3.2.8, los valores de  $Z''$  son siempre negativos, por lo que la representación de los procesos en el diagrama de Nyquist se corresponde únicamente con la semicircunferencia de valores negativos. Además, de la propia representación de Nyquist se puede obtener el valor de la resistencia del proceso como el diámetro de la semicircunferencia asociada al mismo. Por otro lado, se define la frecuencia de relajación del proceso como la frecuencia a la cual obtenemos el máximo de la semicircunferencia, y su valor viene dado por:

$$\omega_{relaj} = 2\pi f_{relaj} = \frac{1}{RC} \quad \text{Eq.3.2.10}$$

Los procesos de transporte de la carga actúan como una suma de procesos en serie, ya que las condiciones limitantes de cualquiera de ellos afecta de manera directa al transporte total (Bauerle, 1969; Macdonald, 1988). Por tanto, desde el punto de vista de un circuito equivalente pueden ser expresados como sucesivos elementos RC en serie (Fig.3.2.2).



**Fig.3.2.2.** Diagrama de Nyquist correspondiente a tres circuitos RC en serie, suponiendo unas dimensiones de muestra de  $A=5.50$  mm y  $L=1.5$  mm.

Debemos destacar que en general existen diferentes circuitos equivalentes que se ajustan a un determinado espectro de impedancias. Sin embargo, la elección del mismo debe estar basada en el conocimiento físico que se posee del sistema. Así, en nuestro trabajo, los resultados experimentales fueron ajustados a circuitos de tipo RC como los que se indican en la Fig.3.2.2.

Las características físicas del transporte de cada uno de los procesos hacen que los valores de resistencia y capacidad sean bien diferenciados los unos de los otros. Especialmente, la contribución capacitiva se muestra como un factor fundamental en la distinción de los procesos. La acumulación de carga de cada uno de ellos depende no sólo de las características propias del transporte, sino también de las propiedades microestructurales (sección 2.2, Eqs. 2.2.3 y 2.2.9), por lo que los valores de capacidad de cada uno suelen encontrarse en unos órdenes de magnitud claramente diferentes. Para las

muestras típicas con las que vamos a trabajar, y cuyas dimensiones se encuentran alrededor de:  $A \approx 5-10$  mm,  $L \approx 1-2$  mm,  $d_g \approx 0.5-10$   $\mu\text{m}$ ,  $\delta_{gb} \approx 1-3$  nm, los valores de capacidad del grano se encuentran entorno a  $10^{-11}-10^{-12}$  F, los valores asociados al límite de grano alrededor de  $10^{-8}-10^{-9}$  F, y los valores asociados a la transferencia de carga entre material y electrodos están entorno a  $10^{-5}-10^{-6}$  F.

Como hemos señalado, la temperatura de medida resulta fundamental para activar el proceso de conducción iónica, por lo que la resistencia del material será altamente dependiente de su valor. En la región de temperaturas elevadas (1000-800 °C), lo habitual es que los valores de resistencia de los diferentes procesos sean del orden de  $10^0$   $\Omega$  para el grano y el límite de grano, y  $10^0-10^1$   $\Omega$  para la transferencia de carga. Como consecuencia de esto y de los valores de capacidad asociados a cada uno, los valores de frecuencia de relajación (Eq.3.2.10) se sitúan entorno a  $10^{11}$ ,  $10^8$  y  $10^4$  Hz, para los procesos de grano, límite de grano y polarización de electrodos, respectivamente.

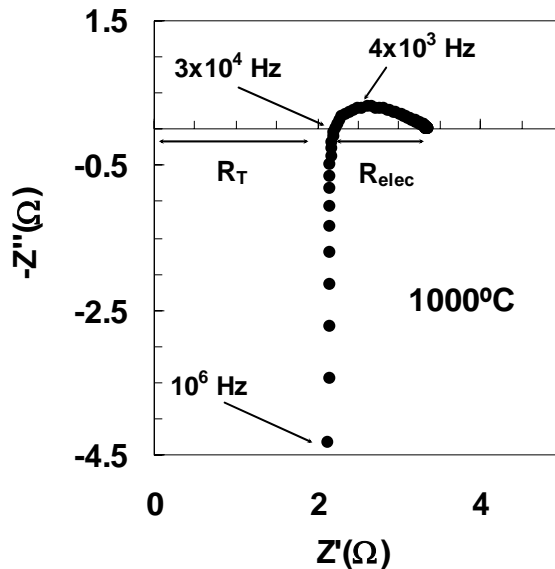
La espectroscopía de impedancias se basa en aplicar una señal de corriente alterna del tipo de la Eq.3.2.2, pero barriendo todo un espectro de frecuencias, lo que permite obtener un resultado del tipo de las Eqs.3.2.8-9. Debido a que, según acabamos de ver, los procesos de grano, límite de grano y polarización de electrodos se manifiestan a diferentes frecuencias, la espectroscopía de impedancias nos permite identificar cada uno de ellos, por aparecer separados y caracterizados por una frecuencia de relajación propia.

Sin embargo, a altas temperaturas, las frecuencias de relajación del grano y del límite de grano son muy elevadas, y están fuera del límite superior de medida de los equipos experimentales ( $10^6-10^7$  Hz). Debido a esto, en la zona de altas temperaturas, no es posible la separación de los procesos de grano y de límite de grano, sino que únicamente se puede visualizar su contribución resistiva total (suma de las dos contribuciones) y la contribución resistivo-capacitiva del proceso de polarización de electrodos. Además, para las frecuencias elevadas se manifiestan fenómenos inductivos en los hilos de Pt utilizados, y que proceden de los campos electromagnéticos surgidos de las resistencias utilizadas en el calentamiento del horno de medidas en el que está introducido nuestro sistema. Estos fenómenos, verdaderamente apreciables a altas temperaturas, producen una desviación del proceso ideal, y tienen su contribución en los valores positivos de la parte imaginaria del diagrama de Nyquist. La impedancia asociada a un proceso inductivo viene descrita por:

$$Z_L = i\omega L \quad \text{Eq.3.2.11}$$

donde L es el valor de la inducción electromagnética.

En la Fig.3.2.3 se muestra un resultado experimental típico obtenido a 1000 °C, en el que se puede apreciar el efecto inductivo de los campos electromagnéticos, el efecto resistivo total del material, y el efecto resistivo-capacitivo del proceso de transferencia de carga (Notar que la variable representada en el eje de ordenadas corresponde a  $-Z''$ ).



**Fig.3.2.3.** Diagrama de Nyquist de un resultado experimental obtenido a 1000 °C.

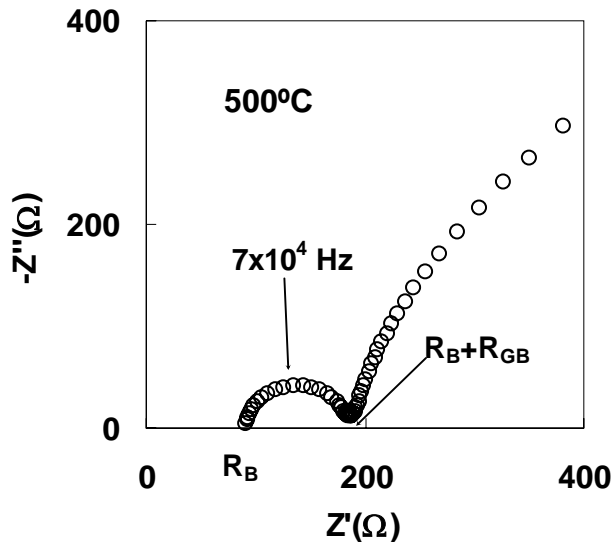
En la Fig.3.2.3,  $R_T$  representa la resistencia total del material, y  $R_{elec}$  representa la resistencia de transferencia de carga entre el material y los electrodos. Además, están indicados los valores de frecuencia para el máximo del arco de polarización de electrodos, para el punto de corte con el eje real y para el valor de frecuencia más elevado.

A medida que la temperatura disminuye, la resistencia de los procesos va aumentando, debido al descenso en la movilidad de los portadores ( $V_O^{\bullet}$ ). Como consecuencia, la frecuencia de relajación de todos ellos disminuye, teniendo en cuenta que puede considerarse que los procesos capacitivos permanecen constantes para las distintas temperaturas (Eq.3.2.10). Así pues, para las temperaturas intermedias (500-700 °C) se suele observar el arco asociado al proceso del límite de grano, mientras que la contribución del grano sigue siendo puramente resistiva (por tener todavía una frecuencia de relajación elevada). En la Fig.3.2.4 se muestra el diagrama de Nyquist obtenido a 500 °C para una



muestra de las estudiadas en el trabajo, en la que aparecen separadas las contribuciones resistivas del grano y del límite de grano.

Para bajas temperaturas (150-400 °C), la resistencia del grano suele ser lo suficientemente elevada para que su frecuencia de relajación sea lo suficientemente baja y el proceso sea visualizado en el diagrama de Nyquist. Por tanto, en esta zona de temperaturas, se produce la separación de los procesos de grano, límite de grano y transferencia de carga.



**Fig.3.2.4.** Espectro de impedancia a 500 °C para una muestra analizada en este trabajo.

Hay que resaltar que todo el razonamiento ha sido realizado de manera cualitativa, y que las temperaturas a las cuales se visualizan los procesos dependen de cada material. Además, en muchas ocasiones la frecuencia de relajación de los diferentes procesos es más próxima que en otras, por lo que la separación puede no ser tan evidente.

En la Fig.3.2.5 se muestra una medida experimental obtenida a la temperatura de 250 °C, en la que se aprecian los valores de frecuencia del máximo para el grano y el límite de grano. Notar que ahora la frecuencia de relajación del proceso de electrodos es tan baja que está fuera del límite inferior de medida del equipo, y por esto sólo se observa una parte del arco correspondiente.

Como hemos podido comprobar en la Fig.3.2.5, los procesos experimentales mostrados se asemejan bastante al caso ideal de procesos de tipo RC en serie (sucesión de semicircunferencias en un diagrama de Nyquist). Sin embargo, en la práctica, los semicírculos se encuentran desplazados hacia valores positivos del eje de ordenadas, es decir que el centro del círculo no se encuentra en el eje de las abscisas. Para resolver el

problema de forma matemática, y obtener los valores de capacidad y resistencia de cada uno de los procesos, se ha considerado un nuevo componente (Macdonald, 1988), CPE (pseudocapacidad, o elemento constante de fase), que se relaciona con la dependencia de la resistencia y la capacidad con la frecuencia, y cuyo valor de impedancia viene dado por:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad \text{Eq.3.2.12}$$

El valor de  $n$  varía entre 0 y 1, siendo el comportamiento más próximo al ideal de un capacitor a medida que  $n$  se acerca al valor de 1.

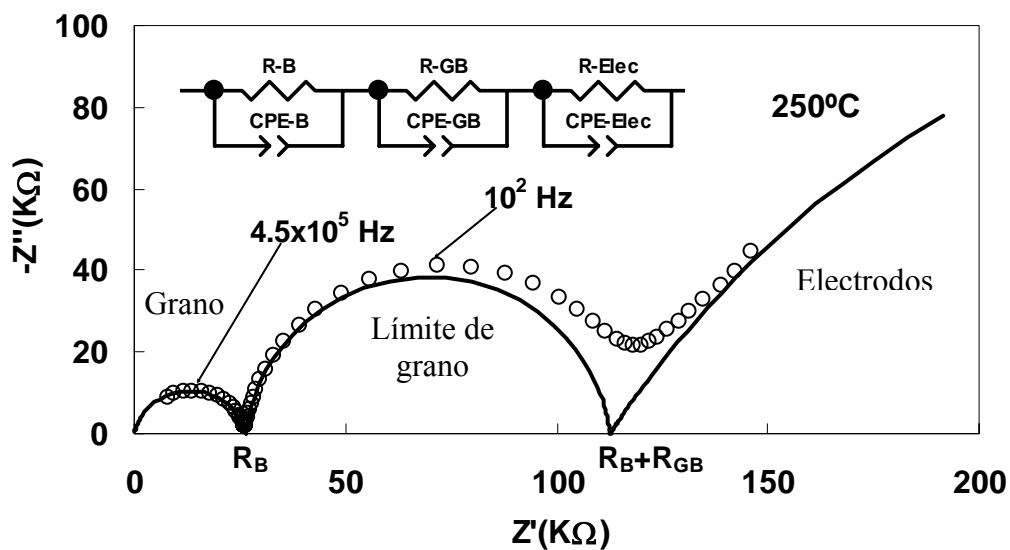


Fig.3.2.5. Espectro de impedancia obtenido a 250 °C (círculos: resultados experimentales; línea continua: representación de cada proceso de manera independiente).

La relación entre los valores de capacidad ideal y los obtenidos para la pseudocapacidad, se relacionan a través de la frecuencia de relajación del proceso, y su expresión viene dada por:

$$C = \frac{(Q \cdot R)^{1/n}}{R} \quad \text{Eq.3.2.13}$$

La utilización del “elemento constante de fase” (CPE) se justifica admitiendo una distribución estadística de la frecuencia de relajación del proceso, provocada por heterogeneidades en el mismo (Schouler, 1984).

La interpretación de nuestros resultados experimentales tuvo su base en un ajuste con circuitos equivalentes usando un método de mínimos cuadrados no lineales (Boukamp, 1986). En la Fig.3.2.5 los valores representados por la línea continua indican la contribución independiente de cada uno de los elementos de grano, límite de grano y transferencia de carga, ajustándose la suma de todas ellas, de manera muy precisa, con los resultados experimentales (círculos).

Generalmente, en la zona de bajas temperaturas la resistencia del proceso de límite de grano es superior a la del grano, debido a que el proceso de conducción del primero suele presentar una energía de activación más elevada que el segundo. Una vez que la temperatura es lo suficientemente elevada para activar el proceso de conducción del límite de grano (altas temperaturas), entonces la resistencia del mismo suele ser inferior a la del propio grano (Debemos recordar que según el Modelo de Brick Layer el hecho de que la resistencia asociada al proceso de límite de grano sea menor que la del grano, no significa que la conductividad real del primero sea mayor que la del segundo, debido al efecto de los parámetros microestructurales como tamaño de grano y espesor de límite de grano). Según esto, y según la Eq.2.2.15, en la zona de bajas temperaturas el proceso limitante suele ser el del límite de grano, mientras que en la zona de altas temperaturas el proceso limitante suele ser el del grano (Fig.3.2.6). En este aspecto es muy importante recalcar que la influencia del límite de grano varía mucho de un material a otro, incluso de una preparativa a otra, lo que indica la necesidad de analizar siempre por separado las diferentes contribuciones.

En el ejemplo de la Fig.3.2.6 se aprecia cómo los resultados experimentales de conductividad total a bajas temperaturas se aproximan mucho a los valores de conductividad de límite de grano, mientras que a altas temperaturas se aproximan a los valores extrapolados para la conductividad de grano.

Los materiales a base de  $\text{CeO}_2$  dopada presentan su importancia en la región de temperaturas intermedias, 500-700 °C, debido a que en ese rango poseen una conductividad más elevada que los materiales tradicionales basados en  $\text{ZrO}_2$  dopada. En esa zona, la conductividad del límite de grano todavía puede ser lo suficientemente importante para afectar de manera considerable a la conductividad total, por lo que su estudio y mejora de propiedades resultará fundamental para la obtención de un aumento en la eficiencia de los mismos.

En definitiva, hemos visto que la Espectroscopia de Impedancias Complejas es un método altamente eficiente para la obtención de la conductividad de los materiales cerámicos conductores iónicos de  $O^{2-}$ , y además, lo que es muy importante, permite identificar las distintas contribuciones a la conductividad total que existen en el propio material, a través de los diferentes procesos de transporte que en él se manifiestan.

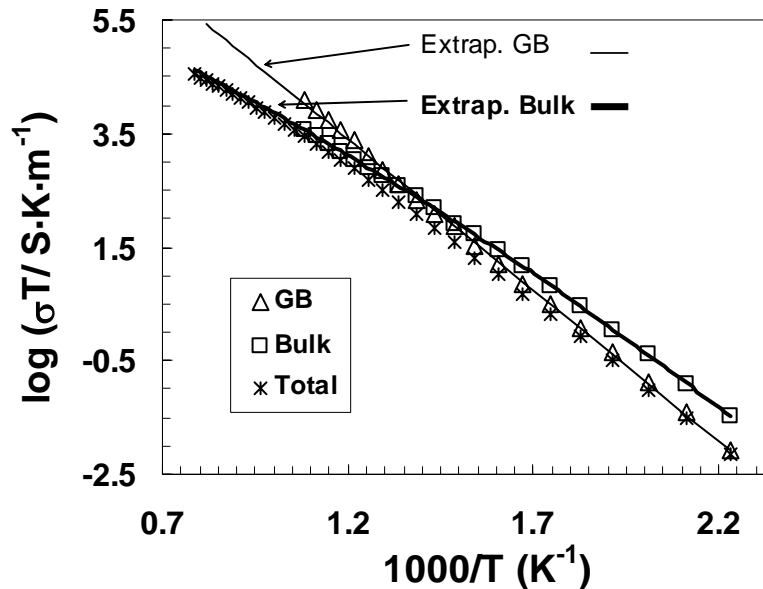


Fig.3.2.6. Representación de las conductividades de grano, límite de grano y total para un ejemplo experimental de este trabajo.

Es de destacar que este método proporciona una medida de la conductividad total, y no discrimina entre los valores de conductividad iónica y electrónica en un conductor mixto. Como se puede comprobar a partir de la química de defectos de nuestros materiales (sección 2.1), cuando las medidas son realizadas en aire ( $pO_2=0.21$  atm) el proceso de conducción dominante es el iónico, mientras que cuando la  $pO_2$  disminuye comienza a ser importante la consideración de la conductividad electrónica. Debido a esto, en las medidas de espectroscopía realizadas en aire vamos a despreciar el transporte de carga electrónico y consideraremos que la conductividad total corresponde con la conductividad iónica.

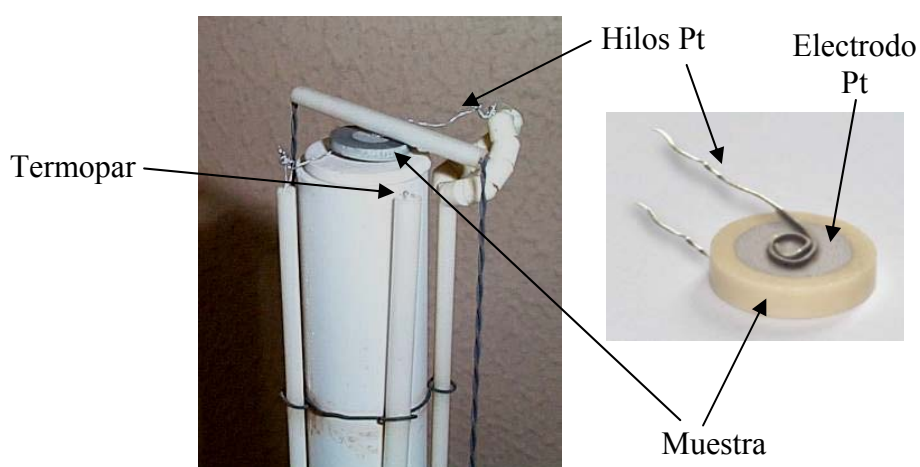
Sin embargo, cuando las medidas son realizadas bajo el ambiente de un combustible, la reducción de la presión parcial de oxígeno hará que deban ser consideradas las contribuciones iónica y electrónica en el proceso de conducción total. Luego, estas medidas

experimentales pueden combinarse con las obtenidas a partir de otro tipo de técnicas para obtener ambas contribuciones en condiciones reductoras.

### 3.2.2. Diseño Experimental y proceso de medidas.

#### 3.2.2.1.- Medidas en condiciones normales de presión ( $pO_2=0.21 \text{ atm}$ ).

En la Fig.3.2.7 se muestra una fotografía de la celda experimental utilizada para realizar las medidas de conductividad iónica de los materiales en condiciones atmosféricas de aire a la presión ambiental.



**Fig.3.2.7.** Celda utilizada para realizar las medidas de impedancia compleja en condiciones atmosféricas ( $pO_2=0.21 \text{ atm}$ ).

Para estudiar la conductividad eléctrica de los compuestos, los materiales policristalinos fueron prensados, de manera general, en una prensa uniaxial sobre unos moldes cilíndricos de 10 mm de diámetro. Las pastillas cilíndricas resultantes, con un espesor de unos 2 mm, se sinterizaron en un horno de alta temperatura para obtener los valores de densificación adecuados. A continuación, se depositaron sobre las superficies planas de cada una, dos electrodos de Pt circulares y simétricos, con el fin de obtener un buen contacto eléctrico entre el material y los hilos de Pt que suministrarán el campo eléctrico. Los electrodos son depositados a partir de una pasta en la que el Pt está dispersado en una resina orgánica, y que luego es calcinada a 900 °C durante 20 minutos para obtener la capa de Pt poroso (Engelhard 6032). La pastilla se coloca sobre una celda “home made”,

constituída por diversas piezas cerámicas de alúmina (Fig.3.2.7), que se introduce en un horno de medida que trabaja hasta 1100 °C. Para disminuir al máximo las pérdidas óhmicas, las conexiones eléctricas de la celda son realizadas con hilos de Pt. Además, ésta dispone de un termopar que controla el calentamiento del horno y que se encuentra situado a unos milímetros de la muestra.

Las medidas de Espectroscopía de Impedancias Complejas se realizaron con un Analizador de Impedancias (Solartron, 1260), y utilizando “4 hilos” de Pt, de manera que dos de ellos atúan como referencia para cada uno de los electrodos que suministran el potencial desde el equipo, minimizando así la resistencia “residual” introducida por el sistema externo. Las medidas se realizaron en aire dentro de un horno a presión ambiental, aplicando un potencial de 250 mV, en un rango de frecuencias de  $10^{-1}$ - $10^6$  Hz y en el rango de temperatura de 150-1000 °C.

El proceso de control es automatizado a través de un PC conectado al equipo de medidas mediante una tarjeta de adquisición de datos GPIB (National Instruments). A su vez, el PC también controla la temperatura del horno de medida, mediante el programa *CDTv3* (J.C. Ruiz-Morales, 2001) desarrollado en el grupo de investigación, y a través de una conexión RS232 que va unida al controlador de temperaturas (Eurotherm 808). El programa *Zplot 2* controla al analizador de impedancias (Solartron 1260) y permite la adquisición de datos de manera automatizada.

### ***3.2.2.2.- Medidas en condiciones variables de presión parcial de oxígeno.***

Para realizar las medidas de Espectroscopía de Impedancias bajo diferentes condiciones de presión parcial de oxígeno, fue necesario el diseño específico de un horno que permitiese trabajar bajo el flujo de diferentes gases, y que se muestra en la Fig.3.2.8. Este nuevo sistema (“home made”) nos ha permitido realizar medidas de conductividad total bajo condiciones de presión parcial de oxígeno ligeramente reductoras, obtenidas tras la introducción de Ar en el sistema, y bajo condiciones muy reductoras, obtenidas mediante el suministro de un flujo de H<sub>2</sub> diluido en Ar (Ar (95%), H<sub>2</sub> (5%)). Una vez alcanzado el equilibrio en el interior del horno (tras unas horas de flujo del gas reductor), se corta el flujo del gas cerrando la entrada y la salida del horno, y se deja que el sistema se reoxide lentamente. Esta reoxidación permite realizar medidas de conductividad a diferentes

presiones parciales de oxígeno. El sistema posee un sensor de oxígeno de YSZ que nos permite conocer la presión parcial de oxígeno en el interior mediante la lectura de potencial que de él se deriva, y utilizando la ley de Nernst. El proceso de control se realiza básicamente de la misma manera que en el caso anterior, existiendo ligeras diferencias en lo concerniente a la programación de las medidas.

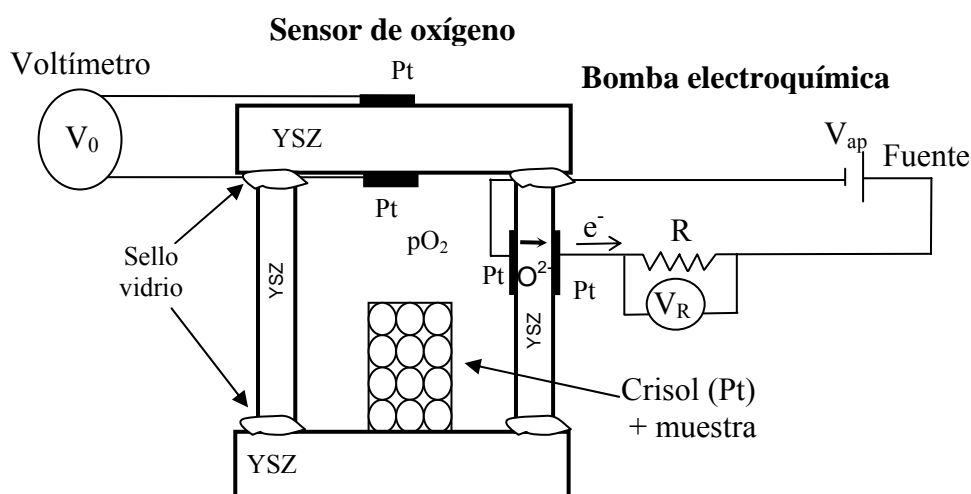


**Fig.3.2.8.** Horno de atmósfera controlada utilizado durante el trabajo de investigación.

### 3.3. Estudio de la pérdida de estequiometría. Método de Titulación Coulombimétrica.

#### 3.3.1. Fundamentos básicos.

La química de defectos de los materiales basados en  $\text{CeO}_2$  dopado (sección 2.1) reveló que dichos compuestos pueden sufrir unos cambios relativamente grandes en su estequiometría como consecuencia de la reducción de la presión parcial de oxígeno. Estos cambios son debidos a la creación de vacantes de oxígeno, y tienen como consecuencia la reducción del  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ . El estudio de la pérdida de estequiometría de los compuestos nos proporciona una información muy valiosa respecto a la estabilidad que presentan los mismos cuando son sometidos al ambiente reductor del combustible en las SOFC, así como nos indica la existencia de una conductividad electrónica asociada con la reducción del cerio. Para realizar este tipo de medidas hemos utilizado la técnica de Titulación Coulombimétrica (Ferreira, 2000; Tikhonovich, 2002; Abrantes, 2003a). Para ello se ha empleado un diseño



**Fig.3.3.1.** Esquema de la celda empleada para el estudio de la pérdida de estequiometría mediante titulación coulombimétrica.

experimental similar al de la Fig.3.3.1, donde la muestra en forma de polvo policristalino se encuentra en el interior de una celda electroquímica capaz de controlar la presión parcial de oxígeno del interior. Dicha celda está constituida por un tubo sinterizado de YSZ sellado en ambos extremos a dos pastillas altamente densificadas de YSZ, usando un vidrio cerámico



de alta temperatura como sellante, para evitar la entrada de aire en el sistema. Sobre las superficies interna y externa del tubo de YSZ se depositan electrodos de Pt poroso, de manera que si los sometemos a una diferencia de potencial por medio de una fuente de tensión externa, el sistema actúa como una bomba electroquímica capaz de extraer o introducir oxígeno, y variar así las condiciones de presión parcial de oxígeno en el interior. En una de las pastillas de YSZ que se encuentran selladas al tubo también se depositan electrodos de Pt, de manera que ésta puede actuar como un sensor de oxígeno capaz de monitorizar la presión parcial del mismo en el interior de la celda.

Para producir las condiciones reductoras en el compuesto, se somete el interior de la celda a una polarización catódica a través de la fuente externa (Fig.3.3.1), de manera que en estas condiciones, la bomba electroquímica extrae el oxígeno del interior de la misma, hasta que la diferencia de presiones parciales de oxígeno entre el exterior y el interior se correspondan con la diferencia de potencial aplicada, y que vienen relacionadas a través de la ley de Nernst:

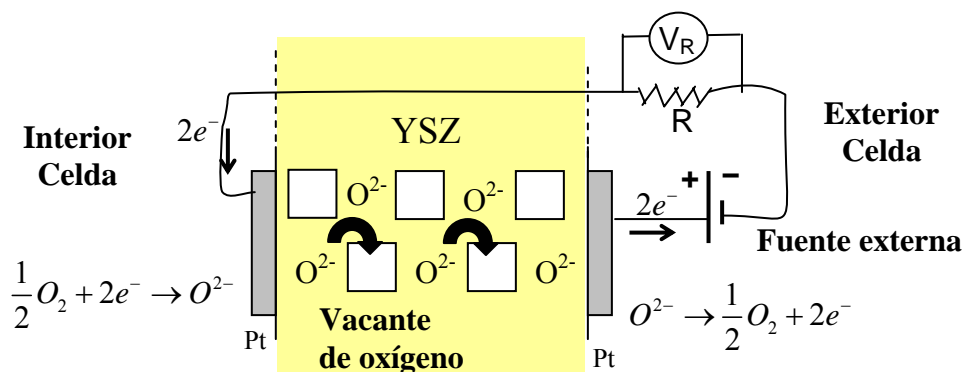
$$\frac{pO_2}{pO_2^*} = \exp\left(-\frac{4FV_0}{RT}\right) \quad \text{Eq.3.3.1}$$

donde  $pO_2$  y  $pO_2^*$  representan la presión parcial de oxígeno en el interior y en el exterior respectivamente (en nuestro caso particular  $pO_2^*=0.21$  atm),  $V_0$  es la diferencia de potencial a la que se somete la celda, y  $F$ ,  $R$  y  $T$  son la constante de Faraday, la constante de los gases ideales y la temperatura, respectivamente.

La corriente que circula a través de la bomba electroquímica es debida a la extracción de iones  $O^{2-}$  desde el interior hacia el exterior de la celda a través del electrolito de YSZ, como se indica en la Fig.3.3.2, y puede ser obtenida a través de la lectura de caída de potencial en una resistencia auxiliar de magnitud conocida ( $R$ ) (Fig.3.3.1). El proceso experimental consistirá en someter el interior de la celda a diferentes potenciales catódicos respecto al exterior de la misma y esperar a alcanzar las condiciones de equilibrio. La integración de la corriente eléctrica que circula por la bomba entre dos estados sucesivos de equilibrio (ley de Faraday) nos permitirá conocer la cantidad de oxígeno extraído del interior de la celda, y como consecuencia la pérdida de estequiometría del compuesto entre dichos estados de equilibrio, a través de la Eq.3.3.2:

$$\Delta\delta = \frac{M}{m} \cdot \frac{1}{2F} \int (I(t) - I_{\infty}) dt \quad \text{Eq.3.3.2}$$

En la Eq.3.3.2  $\Delta\delta$  representa la pérdida de estequiometría del compuesto entre dos pasos sucesivos,  $I(t)$  es la corriente que circula a través de la bomba, y  $M$  y  $m$  representan el peso fórmula y la masa, respectivamente, para el compuesto en estudio. El valor  $I_{\infty}$  corresponde con el valor residual de corriente cuando se ha alcanzado el equilibrio y suele ser debido a la pequeña permeabilidad electroquímica que presenta la YSZ en condiciones reductoras (en condiciones ideales  $I_{\infty}=0$ ). Hay que resaltar que en los cálculos reales para las medidas experimentales, debemos descontar la cantidad de oxígeno extraído que procede del propio volumen interior de la celda.



**Fig.3.3.2.** Esquema de conducción iónica en la YSZ cuando actúa como bomba electroquímica de extracción de oxígeno desde el interior hacia el exterior de la celda.

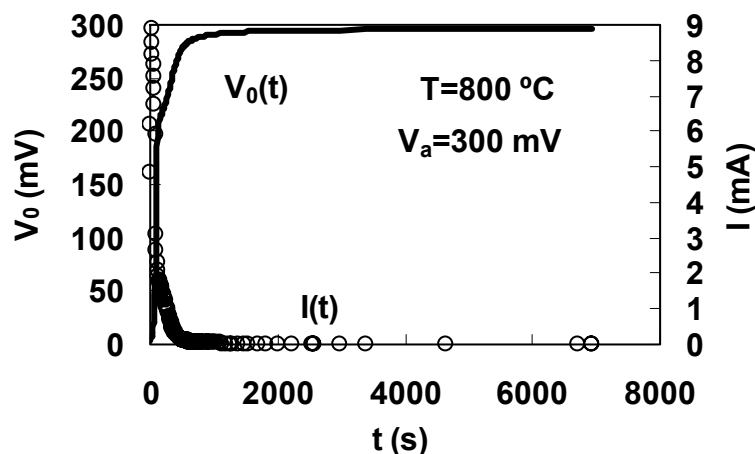
### 3.3.2. Proceso de medidas.

Las medidas experimentales fueron realizadas entre 800-1000 °C, incrementando la polarización catódica del interior de la celda desde 300 hasta 1500 mV, con intervalos de 50 mV, conectando la bomba electroquímica a una fuente de tensión continua (Yokogawa 7651), y monitorizando los correspondientes valores de los potenciales en el sensor y en la resistencia auxiliar a través de un multímetro multicanal (Keithley 2700+7700). El proceso de control del sistema fue realizado a través de un PC conectado a la fuente y al multímetro a través de una tarjeta GPIB (National Instruments), y por medio del programa informático *Dcmeasurements* (Abrantes, 2001a), diseñado expresamente para este sistema de medidas.

En la Fig.3.3.3 se presenta un ejemplo de una medida realizada durante el trabajo de investigación, en el que se muestra la variación que sufren la corriente y el potencial de la

celda durante el proceso de bombeo, cuando el potencial aplicado desde la fuente es  $V_a=300$  mV y la temperatura de trabajo es de  $800$  °C.

Cuando el sistema se encuentra en equilibrio, tanto la corriente que circula por la bomba como la diferencia de potencial entre el interior y el exterior de la celda son nulas (Fig.3.3.1), ya que las presiones parciales de oxígeno son iguales. Al aplicar la fuente un potencial de 300 mV comienza el proceso de bombeo, de forma que se inicia la extracción de oxígeno, y como consecuencia la diferencia de potencial entre el exterior y el interior va



**Fig.3.3.3.** Variación de corriente y voltaje en la celda durante el proceso de bombeo, aplicando un potencial de 300 mV desde la fuente, a una temperatura de  $800$  °C.

aumentando (debido al aumento de la diferencia de presiones parciales de oxígeno). Por el contrario, la corriente comienza con un valor relativamente elevado y su magnitud va descendiendo debido a la disminución de la cantidad de oxígeno susceptible de ser extraído.

Cuando se ha extraído todo el oxígeno correspondiente a la diferencia de potencial aplicada, la señal del sensor tiende a un valor constante, debido a que la extracción de oxígeno ha finalizado (se ha alcanzado el equilibrio). Además, debido a que la corriente que circula por la bomba es muy próxima a cero en las condiciones de equilibrio, la señal del sensor debe tender al valor de la señal aplicada en la fuente (no hay caída de potencial en la resistencia auxiliar). Así pues, la integración de la corriente que ha circulado a través de la bomba desde la aplicación del potencial hasta que hemos llegado a la nueva situación de equilibrio nos indica la cantidad de carga total que ha circulado como consecuencia de la extracción de oxígeno del interior de la celda, permitiéndonos así determinar la cantidad de oxígeno que ha perdido el compuesto.

### **3.4. Medidas de conductividad electrónica tipo-n. Método de Ion-blocking Hebb-Wagner.**

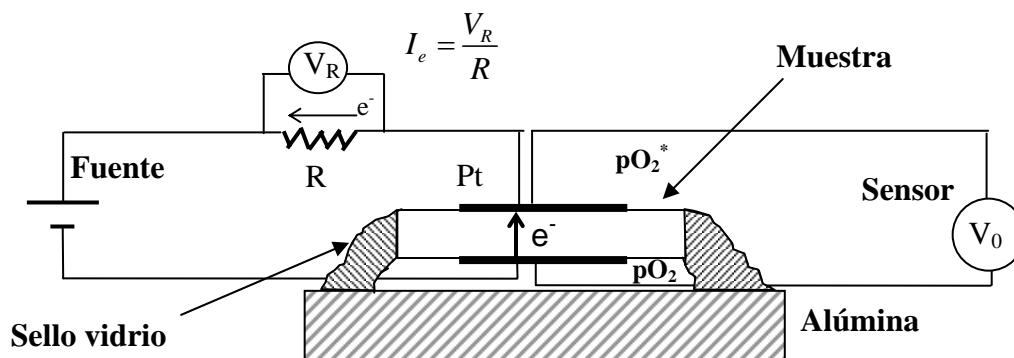
En la sección anterior hemos presentado el proceso de análisis de la pérdida de estequiometría cuando sometemos los materiales a atmósferas reductoras. Como consecuencia de dicha pérdida de estequiometría se produce la reducción  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ , que produce la creación de conductividad electrónica tipo-n, debido a la presencia de las dos especies. En esta sección vamos a presentar el proceso experimental realizado para llevar a cabo la caracterización del transporte de carga electrónica cuando nos encontramos en condiciones reductoras.

La espectroscopía de impedancias no permite discriminar entre los diferentes tipos de conductividad que poseen los conductores mixtos. La evaluación de la componente electrónica de conducción es muy importante para poder encontrar las limitaciones existentes en los materiales para ser utilizados como electrolitos, o incluso el beneficio que el uso de los mismos puede tener para ser empleados como ánodo, debido a su capacidad de conductor mixto (Mogensen, 1994). Para ello, se realizó el estudio de la misma bajo condiciones reductoras mediante el método de Hebb-Wagner (Hebb, 1952; Wagner, 1957; Navarro, 1997; Lübke, 1999), cuyo principio fundamental se basa en anular de manera electroquímica la contribución iónica de la conductividad bajo determinadas condiciones experimentales, y evaluar a continuación el valor de conductividad electrónica.

#### **3.4.1. Diseño experimental y proceso de medidas.**

El método de medidas precisa de la utilización de muestras altamente densificadas del material en estudio, para impedir que se produzcan entradas de aire en el sistema, y evitar así errores en los resultados. Las muestras en forma de pastillas cilíndricas densas, sobre las que se han depositado dos electrodos simétricos de Pt, son selladas mediante un vidrio cerámico de alta temperatura sobre una pastilla de alúmina, que debe ser también estanco a la entrada de gases. Sobre la pastilla se aplicará un voltaje de señal continua, utilizando una resistencia auxiliar en serie entre la fuente y la celda, cuyo valor es conocido y que nos permitirá obtener el valor de corriente que circula a través de la pastilla (Fig.3.4.1). La aplicación del voltaje sobre el sistema se realizará por medio de un par de hilos de Pt, mientras que la lectura directa del potencial en la pastilla se realizará mediante otro par de

hilos de Pt independiente del anterior. Cuando el electrodo interior se somete a una polarización catódica a través de una fuente de DC externa (Yokogawa 7651), éste se convierte en un electrodo bloqueante para la entrada de oxígeno en la cámara, de forma que cuando se alcanzan las condiciones de equilibrio con el potencial aplicado, no se producirá movimiento de los iones de  $O^{2-}$  a través de la muestra. En estas condiciones, la totalidad de



**Fig.3.4.1.** Diseño experimental utilizado para medir la conductividad electrónica en condiciones reductoras mediante el método de Hebb-Wagner.

la carga que circula por la pastilla es debida a la conductividad electrónica que presenta el material. El método nos indicará el valor de conductividad electrónica total que presentan los compuestos, como suma de las contribuciones tipo-p y tipo-n. En las zonas reductoras dominará claramente la contribución tipo-n, mientras que en la zona ligeramente oxidante la contribución tipo-p puede llegar a ser apreciable. El electrodo exterior se encuentra en contacto con el aire a la presión ambiental, y el experimento se realiza aplicando diferentes señales de voltaje (Yokogawa 7651) con el electrodo interior bajo polarización catódica y esperando a alcanzar en cada caso las condiciones de equilibrio. Las lecturas de potencial en la resistencia y en la pastilla se realizaron usando un multímetro de varios canales de entrada (Keithley 2700+7700), de manera que el análisis de la corriente que circula a través del material, debida a la diferencia de potencial a la que se encuentra sometido, nos permitirá evaluar la conductividad electrónica del material en estudio.

El experimento se realiza incrementando la polarización catódica en el interior de la cámara, lo que produce una disminución de la presión parcial de oxígeno en la misma, desde 50 mV hasta 1200 mV, con intervalos de 50 mV y en el rango de temperatura de 700-1000 °C. El proceso de control es similar al de la Titulación Coulombimétrica (sección 3.3).

### 3.4.2. Fundamentos básicos.

Cuando ambas superficies de la pastilla en estudio se someten a una diferencia de presiones parciales de oxígeno, como consecuencia de la aplicación de un determinado voltaje, la conductividad electrónica puede expresarse como (sección 2.1):

$$\sigma_e = \sigma_n + \sigma_p = \sigma_n^* \left( \frac{pO_2}{pO_2^*} \right)^{-1/n} + \sigma_p^* \left( \frac{pO_2}{pO_2^*} \right)^{1/n} \quad \text{Eq.3.4.1}$$

donde  $pO_2^*$  corresponde a la presión parcial de oxígeno del electrodo de referencia en la celda de ion-blocking, que en nuestro caso particular es  $pO_2^*=0.21$  atm;  $\sigma_n^*$  y  $\sigma_p^*$  corresponden a las conductividades electrónicas tipo n y tipo-p respectivamente, a dicha presión parcial de oxígeno, y n es el coeficiente que nos indica el tipo de dependencia que sigue  $\sigma_e$  con la  $pO_2$ . En general, la dependencia de la conductividad electrónica con la presión parcial de oxígeno no sigue un comportamiento fijo, es decir n es un valor que varía en función de la misma. Para presiones poco reductoras el comportamiento suele ajustarse bien con un valor de  $n=4$ , pero a medida que la presión de oxígeno va disminuyendo suele producirse una transición del mismo hacia el valor limitante de  $n=6$  (sección 2.1).

Por otro lado, la ley de Ohm nos relaciona la corriente y la conductividad a través de la razón de cambio de la primera con el potencial, según la ecuación diferencial siguiente:

$$\sigma_e = \frac{L}{A} \frac{dI_e}{dV_0} \quad \text{Eq.3.4.2}$$

donde L y A representan el espesor de la muestra y el área de los electrodos respectivamente;  $I_e$  es la corriente que circula por la muestra, y  $V_0$  es la diferencia de potencial eléctrico a la que está sometida.

La relación entre las distintas presiones parciales de oxígeno ( $pO_2^*$ ,  $pO_2$ ) y la diferencia de potencial ( $V_0$ ) a ambos lados de la muestra, viene expresada a través de la ecuación de Nernst:

$$\frac{pO_2}{pO_2^*} = \exp\left(-\frac{4FV_0}{RT}\right) \quad \text{Eq.3.4.3}$$

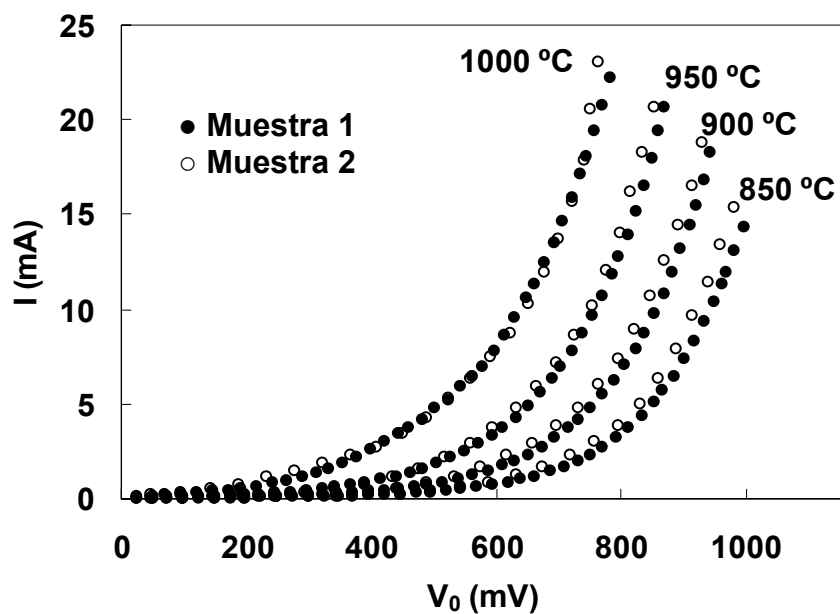
donde F y R son las constantes de Faraday y de los gases ideales respectivamente, y T es la temperatura absoluta.

La sustitución de la Eq.3.4.3 en la Eq.3.4.1 nos permite obtener una solución analítica a la ecuación diferencial indicada en la Eq.3.4.2, y que puede ser expresada como (Marques, 1994a , 1994b; Kim, 2001):

$$I_e = \frac{nART}{4FL} \left\{ \sigma_n^* \left[ \exp\left(\frac{4FV_0}{nRT}\right) - 1 \right] + \sigma_p^* \left[ 1 - \exp\left(-\frac{4FV_0}{nRT}\right) \right] \right\} \quad \text{Eq.3.4.4}$$

Esta solución analítica de la ecuación diferencial (Eq.3.4.2) nos relaciona la corriente electrónica con el potencial al que se ve sometida la muestra en las medidas de Ion-blocking. Sin embargo, la solución sólo es válida para el caso particular en el que la conductividad electrónica sigue un comportamiento fijo con la presión parcial de oxígeno (Eq.3.4.1), y no es válida cuando se producen cambios en el parámetro  $n$  para las diferentes presiones parciales de oxígeno. Así pues, un resultado más riguroso se puede obtener de la aplicación directa de la Eq.3.4.2 a los datos experimentales ( $V_0$ ,  $I_e$ ), obteniéndose valores de conductividad electrónica sin hacer ningún tipo de suposición respecto al tipo de dependencia con la presión parcial de oxígeno. En el análisis de los resultados experimentales procederemos a la diferenciación numérica indicada por la Eq.3.4.2, y a partir de ella podremos ver que efectivamente el comportamiento general dista mucho de ser el correspondiente a un valor fijo de  $n$  (algo que por otro lado es de esperar según la propia química de defectos del material).

Debido a que estamos analizando un proceso de conducción que es minoritario, respecto al iónico, los valores que presenta la corriente electrónica son muy pequeños y en ocasiones pueden ser susceptibles de errores debidos a la precisión de los equipos de medidas. Para comprobar la eficacia del método experimental se realizaron medidas en diferentes pastillas preparadas a partir del mismo compuesto, y que se presentan en la Fig.3.4.2 para una muestra de  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$ . Se observa que la reproducibilidad de los valores es muy satisfactoria, y que los resultados obtenidos en el método pueden ser considerados al menos de una fiabilidad aceptable. En el capítulo correspondiente al análisis de los resultados experimentales entraremos en más detalles en lo referente al tipo de curva obtenida y a los valores correspondientes en cada una de ellas.



**Fig.3.4.2.** Curvas experimentales de corriente electrónica frente al potencial catódico en el electrodo bloqueante (técnica de ion-blocking), obtenidas para dos muestras independientes de 20CSO.



### 3.5. Medidas de conductividad electrónica tipo-p. Método de permeabilidad electroquímica de oxígeno.

En los materiales a base de ceria, cuando la presión parcial de oxígeno es baja, el valor de conductividad electrónica coincide con el valor de conductividad electrónica tipo-n, debido a que la conductividad tipo-p es totalmente despreciable. Sin embargo, cuando la presión parcial de oxígeno es próxima a la de las condiciones normales de presión atmosférica, existe una componente de conductividad electrónica tipo-p que normalmente es superior a la conductividad tipo-n. En esta sección presentaremos el método y montaje experimental utilizados para la obtención de la conductividad electrónica tipo-p bajo condiciones relativamente oxidantes ( $p_{O_2} \sim 0.21$  atm), y que se basan en las medidas de permeabilidad de  $O^{2-}$  para los conductores mixtos.

#### 3.5.2. Fundamentos básicos.

El carácter de conductor mixto de los materiales a base de ceria hace que cuando se someten a un gradiente de presión parcial de oxígeno, se produzca en ellos dos tipos de transporte de carga, iónico y electrónico, que actúan en serie (Figueiredo, 1998, 1999; Kharton, 2000). Como consecuencia, se produce una conductividad ambipolar (Jurado, 1999a, 1999b) cuyo valor viene indicado por:

$$\sigma_{amb} = \frac{\sigma_i \cdot \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \quad \text{Eq.3.5.1}$$

donde  $\sigma_i$  y  $\sigma_e$  representan la conductividad iónica y electrónica de la muestra, respectivamente.

Bajo condiciones moderadamente oxidantes, la conductividad electrónica es despreciable frente a la conductividad iónica, por lo que la conductividad ambipolar puede suponerse que coincide aproximadamente con la conductividad electrónica. Debido a esto, y como veremos a continuación, las medidas de permeabilidad electroquímica nos proporcionarán un valor estimado de la conductividad electrónica.

El valor de la corriente de permeabilidad de oxígeno que circula a través de nuestra pastilla viene indicado mediante la ecuación (Figueiredo, 1998; Gharbage, 2000):

$$I_{perm} = \frac{S}{L} \sigma_i (E_0 - E) \quad \text{Eq.3.5.2}$$

donde S y L representan el área y el espesor de la muestra que estamos estudiando,  $\sigma_i$  es la conductividad iónica del material, y  $E_0$  y E representan los valores de fuerza electromotriz en circuito abierto para un conductor iónico ideal y para un conductor mixto respectivamente, y cuyos valores vienen determinados a través de las ecuaciones siguientes:

$$E_0 = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{pO_2^*}{pO_2} \right) \quad \text{Eq.3.5.3}$$

$$E = \frac{RT}{4F} \int_{pO_2}^{pO_2^*} t_i \cdot d(\ln pO_2) \quad \text{Eq.3.5.4}$$

donde  $t_i$  es el número de transporte iónico, y  $pO_2^*$  y  $pO_2$  representan los valores de presión parcial de oxígeno en el exterior e interior de la celda respectivamente. Según estas ecuaciones, la diferencia entre la fuerza electromotriz del conductor iónico puro y del conductor mixto es la responsable de que se produzca la entrada de oxígeno de manera electroquímica desde el exterior hacia el interior de la cámara.

En las condiciones de presión moderadas en las que vamos a trabajar, puede suponerse que la conductividad iónica permanece constante y que la conductividad electrónica viene descrita a través de la suma de sus componentes tipo n y tipo p (sección 2.1), según:

$$\sigma_e = \sigma_n^0 pO_2^{-1/4} + \sigma_p^0 pO_2^{1/4} \quad \text{Eq.3.5.5}$$

donde  $\sigma_n^0$  y  $\sigma_p^0$  representan los valores de conductividad electrónica tipo n y tipo p, respectivamente, extrapoladas para las condiciones de  $pO_2=1$  atm.

Así, el número de transporte iónico puede ser expresado como:

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_n^0 pO_2^{-1/4} + \sigma_p^0 pO_2^{1/4}} \quad \text{Eq.3.5.6}$$

La solución analítica de la integración de la Eq.3.5.4 es bien conocida y su obtención no plantea grandes problemas (Marques, 1994; Figueiredo, 1998), sin embargo, debido a su extensión resulta incómoda para trabajar con ella. Una solución mucho más simplificada se puede obtener a partir de la solución de la ecuación diferencial original (Patterson, 1979; Jurado, 1999a, 1999b):

$$\sigma_{amb} = \frac{L}{S} \frac{dI_{perm}}{dE_0} \quad \text{Eq.3.5.7}$$

La corriente de permeabilidad a través del conductor mixto cuando éste se encuentra sometido a una diferencia de presiones dadas por  $pO_2^*$  y  $pO_2$ , viene indicada por:

$$I_{perm} = \frac{S}{L} \int_{V_1}^{V_2} \sigma_{amb} \cdot dE_0 = \frac{S}{L} \int_{V_1}^{V_2} \frac{\sigma_i \cdot \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \cdot dE_0 = \frac{S}{L} \frac{RT}{4F} \int_{pO_2}^{pO_2^*} \frac{\sigma_i \cdot \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \cdot d(\ln pO_2) \quad \text{Eq.3.5.8}$$

Como indicamos anteriormente, debido a que  $\sigma_i \gg \sigma_e$ , la conductividad ambipolar puede aproximarse como  $\sigma_{amb} \approx \sigma_e$ , lo que simplifica en gran medida los cálculos. Al introducir esta aproximación en la Eq.3.5.8 y utilizando la expresión de conductividad electrónica suministrada por la Eq.3.5.5, la solución de la integral se puede expresar como:

$$I_{perm} = \frac{RTS}{FL} \left[ \sigma_p^0 (pO_2^{*1/4} - pO_2^{1/4}) + \sigma_n^0 (pO_2^{-1/4} - pO_2^{*-1/4}) \right] \quad \text{Eq.3.5.9}$$

Y tras dividir toda la ecuación por el factor  $(pO_2^{-1/4} - pO_2^{*-1/4})$ , nos queda la siguiente expresión:

$$I_{perm} \frac{FL}{RTS} \frac{1}{(pO_2^{-1/4} - pO_2^{*-1/4})} = \sigma_p^0 \frac{(pO_2^{*1/4} - pO_2^{1/4})}{(pO_2^{-1/4} - pO_2^{*-1/4})} + \sigma_n^0 \quad \text{Eq.3.5.10}$$

que representa la ecuación de una recta en la que la pendiente es  $\sigma_p^0$  y la ordenada en el origen  $\sigma_n^0$ , que para simplificar expresaremos como:

$$F(I_{perm}, pO_2) = \sigma_p^0 \cdot G(pO_2) + \sigma_n^0 \quad \text{Eq.3.5.11}$$

Es de destacar que en estas relaciones estamos considerando que la conductividad electrónica tipo n no es del todo despreciable, por lo que en este razonamiento no se utilizan suposiciones previas en cuanto a los valores relativos que presenten  $\sigma_n^0$  y  $\sigma_p^0$ , lo que no permite tener una mayor confianza en los resultados obtenidos.

Por otro lado, cuando nos encontramos en las condiciones de equilibrio, la corriente de permeabilidad a través de la muestra debe coincidir con la corriente en la bomba:

$$I_{perm} = I_{bomba} \quad \text{Eq.3.5.12}$$

En ocasiones es habitual analizar el proceso de permeabilidad como el flujo de oxígeno que tiene lugar por unidad de superficie, y expresado en unidades molares según:

$$j_{O_2} = \frac{I_{per}}{4 \cdot S \cdot F} \quad \text{Eq.3.5.13}$$

Por otro lado, debido a que la magnitud anterior depende del espesor de la membrana que estamos analizando, otra representación habitual suele ser la permeabilidad específica de oxígeno según la expresión siguiente (Moebius, 1986; Kharton, 2000, 2003):

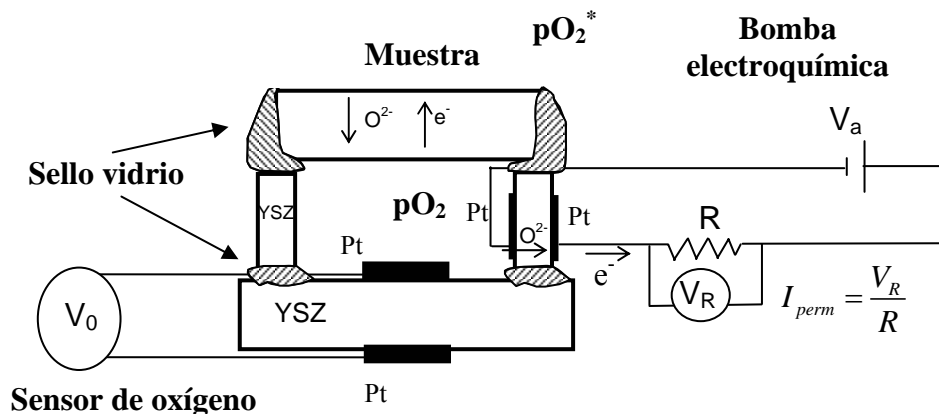
$$J(O_2) = j \cdot d \left[ \ln \frac{pO_2^*}{pO_2} \right]^{-1} \quad \text{Eq.3.5.14}$$

Esta magnitud resulta independiente del espesor de la membrana cuando no existen limitaciones superficiales al flujo de oxígeno. Sin embargo, cuando el intercambio superficial de oxígeno presenta limitaciones, entonces  $J(O_2)$  aumentará al aumentar el espesor de la muestra, debido al descenso relativo que jugará la contribución de la superficie respecto al espesor (Kharton, 1998, 1999, 2000).

### 3.5.1. Diseño experimental y proceso de medidas.

La celda utilizada (Fig.3.5.1) es muy similar a la empleada en las medidas de titulación coulombimétrica, con una bomba de extracción de oxígeno y un sensor de oxígeno, ambos basados en electrolitos de YSZ con electrodos de Pt depositados en las superficies interna y externa de los mismos. La principal diferencia respecto al montaje de la titulación coulombimétrica radica en la utilización de una pastilla densa de nuestro material sellando la parte superior del sistema, en lugar de una pastilla de YSZ (Fig.3.5.1). La celda se sella con un vidrio cerámico que evita la entrada/salida de gas en el interior de la celda. En estas condiciones, todo el transporte de oxígeno entre el interior y el exterior tiene lugar de manera electroquímica. El fundamento del método se basa en extraer oxígeno del interior de la celda hasta unas determinadas condiciones de presión parcial de oxígeno muy poco reductoras, y evaluar la corriente de permeabilidad causada por la diferencia de presiones parciales de oxígeno entre el exterior y el interior, y como consecuencia del carácter de conductor mixto que presenta el material en estudio.

La bomba de oxígeno, conectada a una fuente de tensión continua (Yokogawa 7651), se utiliza para cambiar la presión parcial de oxígeno en el interior de la celda, mientras que el sensor de oxígeno, conectado a un multímetro de varios canales, (Keithley 2700+7700), nos indica la diferencia de presiones parciales entre el interior y el exterior por medio de la ecuación de Nernst (Eq.3.4.3). Tras la aplicación de un pequeño potencial por parte de la bomba, con el interior de la celda en polarización catódica, se produce la extracción de oxígeno del interior hasta alcanzar la diferencia de presiones parciales de oxígeno

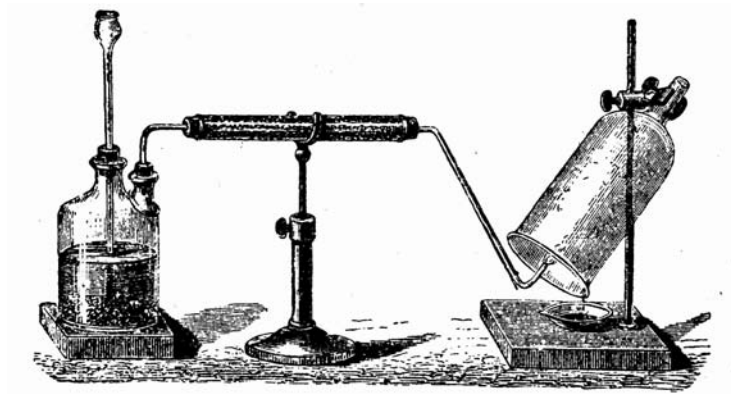


**Fig.3.5.1.** Esquema de la celda empleada en el estudio de la permeabilidad de oxígeno, para la determinación de la conductividad electrónica tipo-p.

correspondiente a la diferencia de potencial existente a ambos lados de la celda. Cuando el sistema ha alcanzado el equilibrio, y considerando nula la entrada de gas en el sistema a través de los sellantes de vidrio y de las paredes de la YSZ, se produce una circulación de corriente a través de la bomba (evaluada mediante una resistencia en serie con la fuente (Fig.3.5.1)), que es debida a la entrada de iones  $O^{2-}$  a través de nuestra pastilla.

La experiencia será realizada aplicando distintos potenciales desde la bomba y esperando a que se alcancen las condiciones de equilibrio para obtener el valor de corriente de permeabilidad (corriente a través de la resistencia auxiliar, Fig.3.5.1). Así, el ajuste de los datos experimentales de  $pO_2$  y de  $I_{bomba}$  con la Eq.3.5.10 nos permite obtener una estimación de la conductividad electrónica tipo-p para el valor de  $pO_2=1 \text{ atm}$  ( $\sigma_p^0$ ). Debido a que estamos evaluando una corriente de permeabilidad, la precisión de los resultados experimentales depende en gran medida de la disminución al máximo de las entradas de aire en el sistema, a través de los sellos de vidrio o a través de la permeabilidad de la YSZ.

Las medidas experimentales se realizan en el intervalo de temperatura de 750-950 °C, y en el rango de potenciales catódicos aplicados por la bomba sobre el interior de la celda de 20-300 mV, con intervalos de 20 mV. El análisis será restringido a los valores más bajos de potenciales aplicados, es decir a las presiones poco reductoras, para poder así suponer una dependencia de  $\pm 1/4$  con la variación de la  $pO_2$ , para  $\sigma_p$  y  $\sigma_n$ , y emplear la Eq.3.5.10 en el ajuste de los datos experimentales.



Producción artificial del agua

## *Capítulo 4*

## 4. EFECTOS MICROESTRUCTURALES EN LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE IÓNICO.

En este capítulo abordaremos el estudio microestructural de las propiedades de transporte iónico de los materiales a base de  $\text{CeO}_2$ , preparados a partir del método de la liofilización descrito en la sección 3.1. Se estudiará el efecto que produce la introducción de diferentes dopantes en la solución sólida  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$  ( $x=0.2$ ,  $\text{Ln}=\text{Gd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Y}$ ), así como el efecto que se produce al introducir diferentes cantidades de los mismos ( $\text{Ln}=\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ;  $x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ ). Además, se analizará el efecto que produce la adición de  $\text{Co}$  en cada una de las muestras como elemento sinterizante (2%mol  $\text{Co}$ ) y como posible agente que cambia la naturaleza del proceso de conducción. Asimismo, la temperatura de sinterización se mostrará como un factor fundamental que influirá decisivamente en las propiedades de las muestras con el aditivo de  $\text{Co}$ . El efecto de la preparativa tendrá una gran importancia en las propiedades de conducción final, por lo que su optimización se presenta indispensable para producir una mejora del transporte eléctrico. Para una mejor comprensión de los fenómenos de conducción del límite de grano, estudiaremos el efecto producido por la introducción extrínseca de impurezas de  $\text{SiO}_2$ , tratando de analizar las posibles mejoras con la adición de  $\text{Co}$  como posible “limpiador” de impurezas. Finalmente, analizaremos el efecto del  $\text{Co}$  en las propiedades de transporte asociadas a la transferencia de la carga entre el material cerámico y los electrodos de  $\text{Pt}$ .

Las contribuciones asociadas al grano y a la frontera de grano (sección 2.2) en el transporte de la carga eléctrica serán separadas y analizadas de forma independiente, discriminando de manera adecuada el efecto producido por cada uno de ellos. El análisis será enfocado desde un punto de vista macroscópico y específico, tratando de identificar en todo momento si las variaciones obtenidas son debidas a cambios microestructurales (cambios en tamaños de grano, cambios en distribuciones de grano, etc.) o a cambios en la propia naturaleza de conducción (segregaciones de fase en el límite de grano, y/o introducción del aditivo/dopante en la estructura cristalina del grano).





## 4.1. Propiedades de transporte iónico de la ceria dopada ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ ) en función de la cantidad de dopante (x).

### 4.1.1. Síntesis, caracterización microestructural, preparación de las muestras y sinterización.

En la Tabla 4.1.1 se muestran las composiciones que analizaremos en la sección 4.1, obtenidas por el método de la liofilización (sección 3.1), y las temperaturas de precalcificación del precursor, así como la notación empleada.

<b>Tabla 4.1.1.</b> Composiciones estudiadas en la sección 4.1, incluyendo la notación, la temperatura y el tiempo de precalcificación del precursor.		
<b>Composición</b>	<b>Notación</b>	<b>T<sub>síntesis</sub> (°C)</b>
$\text{CeO}_2$	CeO2	375 (4h)
$\text{CeO}_2 + 2\% \text{Co}$	CeO2-2Co	650 (1h)
$\text{Ce}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_{1.975}$	5CSO	375 (4h)
$\text{Ce}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{O}_{1.95}$	10CSO	375 (4h)
$\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{1.90}$	20CSO	375 (4h)
$\text{Ce}_{0.70}\text{Sm}_{0.30}\text{O}_{1.85}$	30CSO	375 (4h)
$\text{Ce}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_{1.975} + 2\% \text{Co}$	5CSO-2Co	650 (1h)
$\text{Ce}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{O}_{1.95} + 2\% \text{Co}$	10CSO-2Co	650 (1h)
$\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{1.90} + 2\% \text{Co}$	20CSO-2Co	650 (1h)
$\text{Ce}_{0.70}\text{Sm}_{0.30}\text{O}_{1.85} + 2\% \text{Co}$	30CSO-2Co	650 (1h)
$\text{Ce}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{1.975}$	5CGO	375 (4h)
$\text{Ce}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{1.95}$	10CGO	375 (4h)
$\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{1.90}$	20CGO	375 (4h)
$\text{Ce}_{0.70}\text{Gd}_{0.30}\text{O}_{1.85}$	30CGO	375 (4h)
$\text{Ce}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{1.975} + 2\% \text{Co}$	5CGO-2Co	650 (1h)
$\text{Ce}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{1.95} + 2\% \text{Co}$	10CGO-2Co	650 (1h)
$\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{1.90} + 2\% \text{Co}$	20CGO-2Co	650 (1h)
$\text{Ce}_{0.70}\text{Gd}_{0.30}\text{O}_{1.85} + 2\% \text{Co}$	30CGO-2Co	650 (1h)

Las composiciones de las muestras sin Co de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$  (Ln=Sm, Gd; x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3) se han obtenido disolviendo en  $\text{H}_2\text{O}$  destilada las cantidades estequiométricas correspondientes de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.99%),  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.9%) y  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.9%). La utilización de los nitratos como productos de reacción permite que las muestras se disuelvan en agua fácilmente y evita la introducción de otros reactivos (p.ej. ácido cítrico).

Las disoluciones obtenidas en cada caso se han congelado en N<sub>2</sub> líquido y luego liofilizado durante 3 días (sección 3.1.1.1) (Pérez-Coll, 2003a, 2003b; Marrero-López, 2004; El-Himri, 2004). Los precursores obtenidos, que son amorfos, se analizaron mediante técnicas termogravimétricas (TGA/DTA) para estudiar el proceso de descomposición del precursor liofilizado. Las medidas se realizaron en aire (sección 3.1.2), en el rango de 20-1000 °C, con rampas de calentamiento/enfriamiento de 10°C/min.

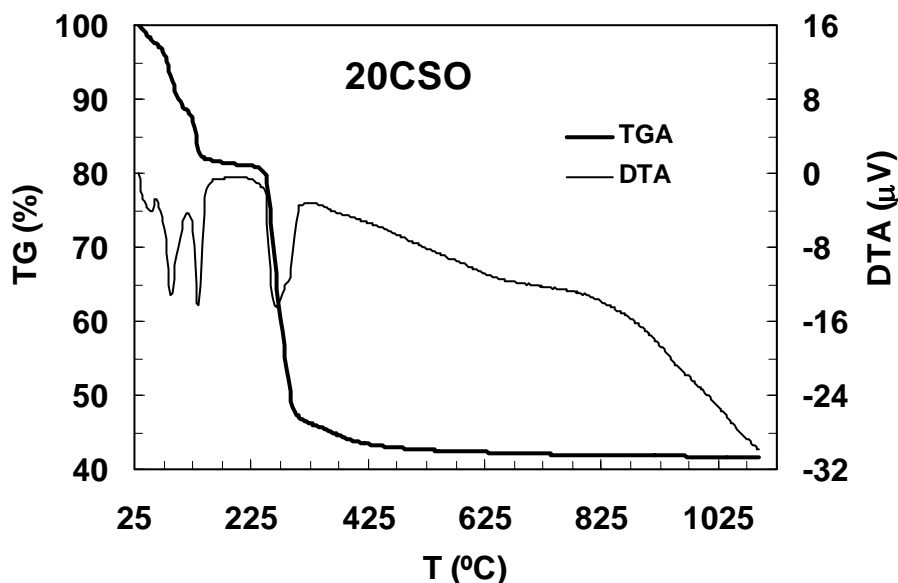
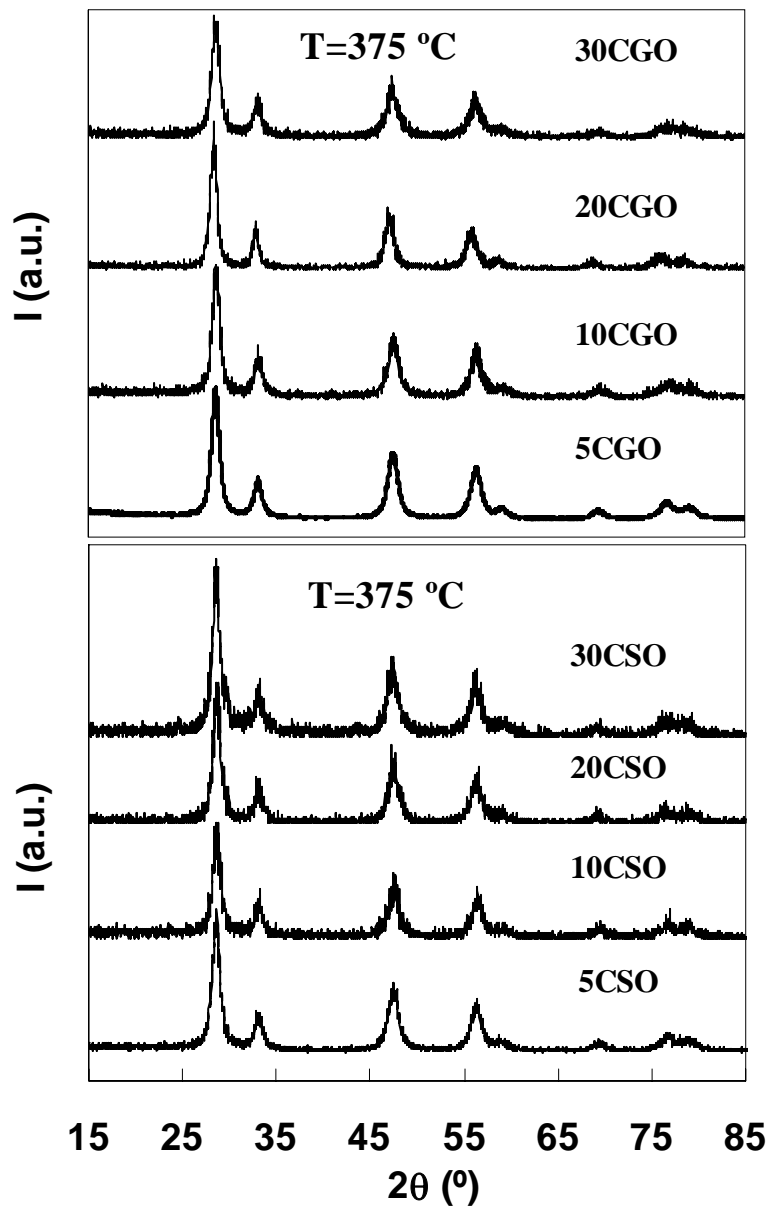


Fig.4.1.1. Pérdida de masa del precursor liofilizado de 20CSO.

En la Fig.4.1.1 se muestran las curvas de pérdida de masa y absorción/liberación de energía en función de la temperatura de calentamiento para el precursor de 20CSO liofilizado. Se observa un primer proceso de pérdida de masa con tres etapas endotérmicas sucesivas hasta los 140 °C, que se debe a la pérdida de agua absorbida por el precursor tras el proceso de liofilización (el material, tras ser deshidratado tiene una gran tendencia a la absorción de agua, es altamente *higroscópico*). A continuación se produce una gran pérdida de masa (alrededor del 40% de pérdida) con un pico endotérmico en el diagrama del DTA centrado entorno a los 275 °C, y que continúa en mucha menor medida hasta los 450 °C, a partir de los cuales la masa permanece prácticamente constante. Esta segunda etapa corresponde a la descomposición de los nitratos procedentes de los productos usados en la preparativa.

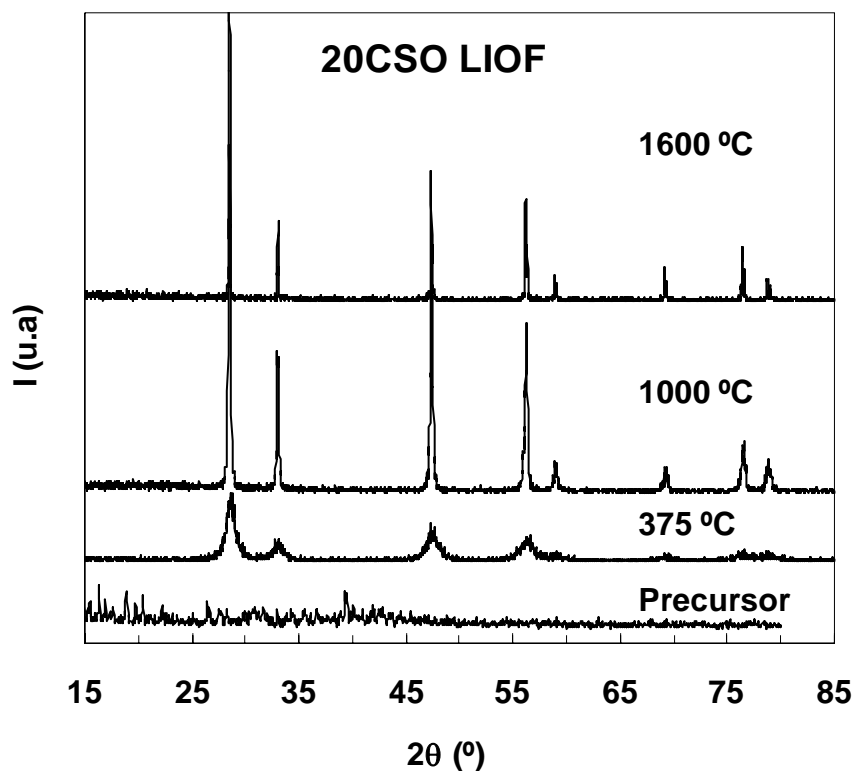
De acuerdo con los gráficos de TGA/DTA, la descomposición de los materiales y la síntesis de las estructuras cristalinas deseadas se ha realizado en un único calentamiento de



**Fig.4.1.2.** Patrones de DRX de muestras de CGO y CSO calcinadas a 375 °C (4 horas).

los precursores a una temperatura de 375°C durante 4 horas. El estudio de las estructuras cristalinas tras la descomposición fue realizado mediante medidas de DRX (sección 3.1.2).

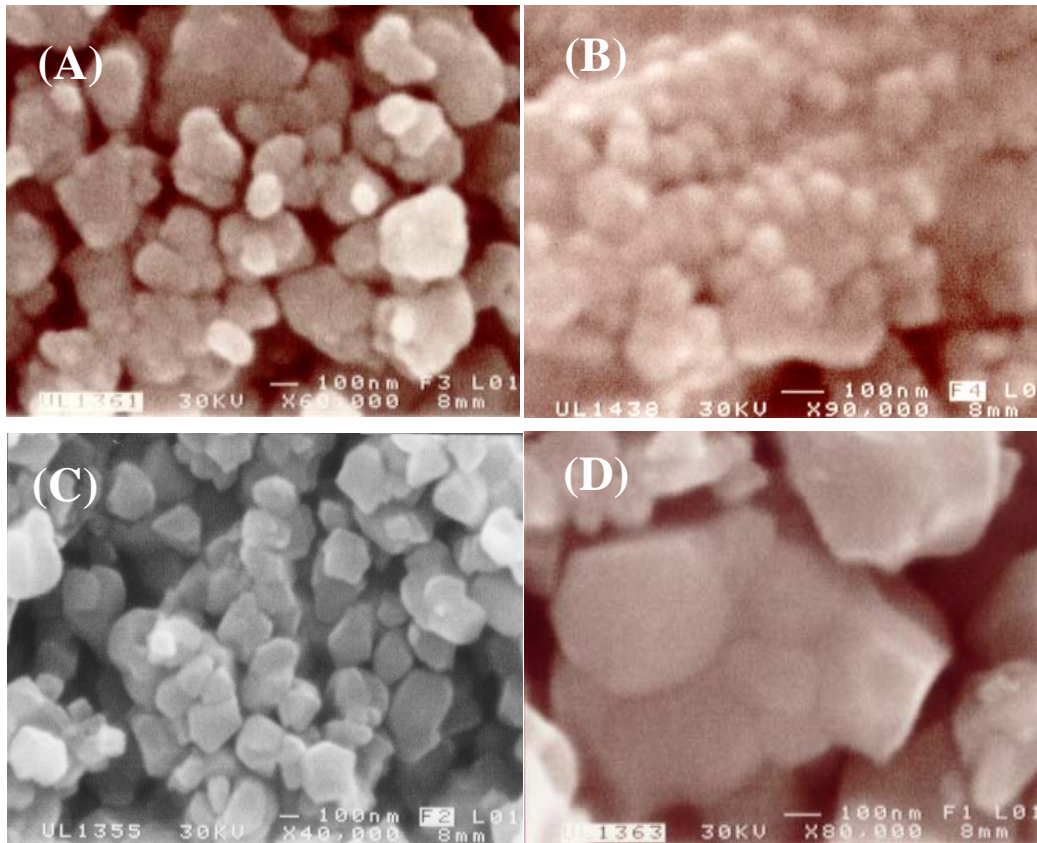
En la Fig. 4.1.2 se muestran los gráficos correspondientes a los patrones de DRX para las muestras de CGO y CSO calcinadas a 375 °C durante 4 horas, y se observa que la estructura monofásica de *fluorita* correspondiente al compuesto original de CeO<sub>2</sub> ya ha sido obtenida en cada uno de los casos, tras haber calcinado a una temperatura tan baja como la indicada. Hay que recordar que generalmente los métodos cerámicos tradicionales de reacción de estado sólido necesitan temperaturas del orden de 1000 °C para obtener las



**Fig.4.1.3.** Patrones de DRX de 20CSO, para el precursor liofilizado sin calcinar y calcinado a 375, 1000 y 1600 °C.

estructuras cristalinas correspondientes a los materiales a base de CeO<sub>2</sub>. Los picos de difracción mostrados en la Fig.4.1.2 tienen una anchura relativamente grande, debido a la baja cristalinidad, típica de las muestras en polvo con tamaños de grano muy pequeños (tamaño de cristalito: 10-15 nm). Tras la precalcinación a 375 °C, se realizaron medidas de termogravimetría hasta 1000 °C, observándose una pequeña pérdida de masa residual de un 4-5 % (atribuida a una descomposición incompleta del precursor), que no es significativa, debido a que desaparece totalmente cuando los productos se calientan a mayor temperatura durante la sinterización.

Después de cada tratamiento térmico se confirmó mediante DRX que se mantenía el patrón monofásico de fluorita. En la Fig.4.1.3 se muestran los patrones de DRX de una muestra de 20CSO no calcinada (precursor liofilizado), y tras ser calcinada durante 4 h a las temperaturas de 375, 1000 y 1600 °C. Como puede apreciarse el precursor es amorfo, mientras que las muestras calcinadas presentan la estructura de fluorita a partir de los 375°C, conservándose para las temperaturas superiores (a los 300°C también se ha conseguido la



**Fig.4.1.4.** Imágenes de SEM de muestras en polvo de 20CGO tratadas a diferente temperatura (2 horas): 800 °C (A) y (B); 1200 °C (C) y (D).

fase deseada, pero la descomposición de los nitratos aún no ha finalizado). Se observa un claro estrechamiento en los picos de difracción al aumentar la temperatura, que está asociado al aumento de la cristalinidad cuando el tamaño de grano aumenta.

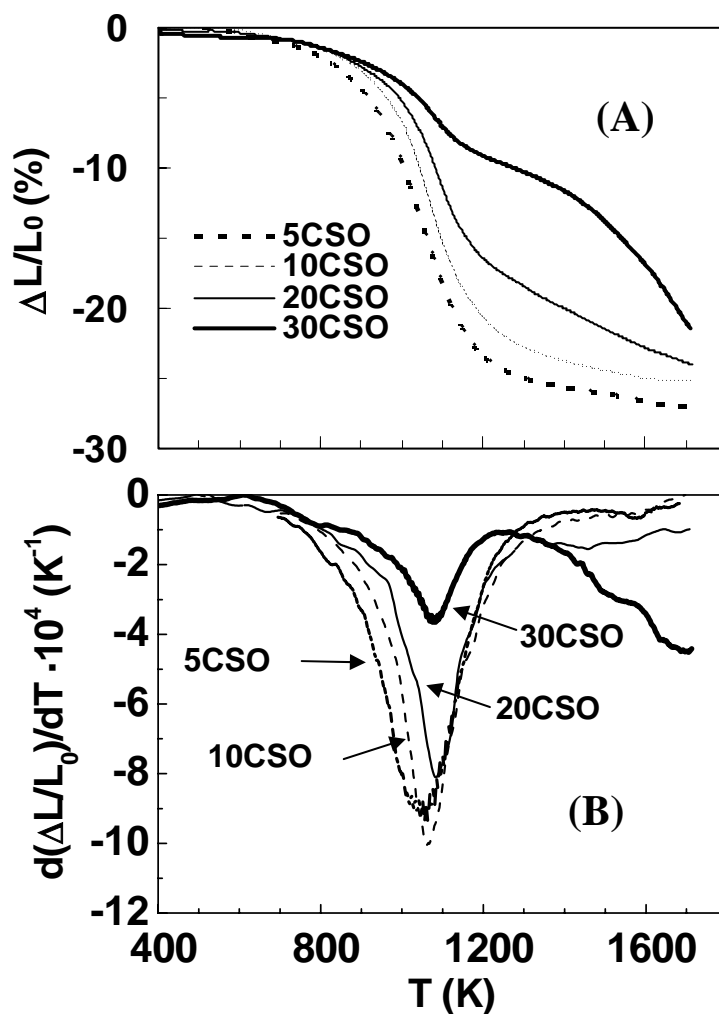
El análisis de las microestructuras se realizó mediante microscopía SEM, (sección 3.1.2), y se presenta en la Fig 4.1.4. para una muestra de 20CGO en polvo calcinada a 800 y

1200 °C, durante 2 horas (debido al límite de resolución del equipo, fue necesario que las muestras se calcinaran a una temperatura relativamente alta (800°C) para conseguir un aumento del tamaño de grano y tener así una mejor visualización de las mismas). Como se puede apreciar en la Fig.4.1.4 los granos del material tratado a 800 °C presentan unos tamaños que se encuentran entorno a los 100 nm, mostrando una gran homogeneidad y una gran tendencia a formar agregados. La muestra calcinada a 1200 °C presenta un tamaño de grano superior, debido al sinterizado de los mismos. Es muy importante que los productos iniciales presenten tamaños de grano muy pequeños para que la efectividad del proceso de densificación sea máxima. Las fases cristalinas utilizadas como productos iniciales fueron calcinadas a 375 °C durante 4 horas, por lo que es de esperar que su tamaño de grano medio sea inferior a 100 nm.

Los materiales de nuestro trabajo tienen que estar muy densificados para evitar el contacto de los gases que actúan como combustible y oxidante, cuando son utilizados como electrolitos en las SOFC (sección 1.2). Así pues, para obtener los materiales con un mayor grado de densificación, y debido a que los compuestos presentaron una gran tendencia a aglomerarse, se realizó un tratamiento de disgregación en un molino con bolas de YSZ (sección 3.1.2). A continuación se realizaron medidas de dilatometría (TMA) para estudiar el proceso de densificación de los materiales en el rango de 20-1450 °C, con unas velocidades de calentamiento/enfriamiento de 5 °C/min (sección 3.1.2). En la Fig. 4.1.5 se presentan las curvas de sinterización de las muestras de CSO en función de la temperatura ((A): encogimiento lineal relativo; (B) ritmo de encogimiento lineal). La densificación relativa obtenida tras las medidas de TMA se encuentra en el rango de 85-87% de la densidad teórica, para las diferentes muestras estudiadas. Si bien estos resultados nos indican que a 1450 °C todavía estamos lejos de la temperatura de máxima densificación, hay que recordar que el proceso de medida ha sido un proceso dinámico, por lo que se puede alcanzar una densificación bastante mayor si se aumenta el tiempo de calentamiento. En la Fig.4.1.5.A se aprecia que el comienzo de la sinterización está desplazado hacia temperaturas más elevadas a medida que la cantidad de dopante de Sm es mayor (para las muestras dopadas con Gd el resultado es similar). Asimismo, el gráfico del grado de encogimiento en función de la temperatura muestra que el máximo del mismo se desplaza también a temperaturas mayores a medida que la cantidad de dopante aumenta desde  $x=0.05$

hasta  $x=0.3$ , para  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-\delta}$ . La posible explicación a este comportamiento viene probablemente de la diferencia de radio iónico entre el  $Ce^{4+}$  y el  $Sm^{3+}$  (ó  $Gd^{3+}$ ), que puede afectar de manera más destacada al proceso de difusión envuelto en el mecanismo de sinterización a medida que la cantidad de  $Sm^{3+}$  (o  $Gd^{3+}$ ) aumenta (Zhang, 2002b; Ma, 2004).

Como se observa en la Fig.4.1.5 las soluciones sólidas del tipo  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$



**Fig.4.1.5.** Medidas de TMA en proceso de sinterizado de las muestras de CSO. Encogimiento relativo lineal (A), y ritmo de encogimiento relativo lineal (B).

necesitan temperaturas superiores a 1500 °C para alcanzar niveles de densificación relativos del orden del 95%. Estas altas temperaturas hacen que el tamaño de grano de las muestras aumente, lo que produce una disminución de la estabilidad mecánica, que resulta perjudicial para la utilización de estos materiales. Así, la adición de ciertos metales de transición en



pequeñas cantidades ha revelado una gran capacidad en la mejora del grado de densificación (Kleinlogel, 1999; Zhang, 2003, 2004a, 2004b), siendo el Co el más ampliamente utilizado (Lewis, 2000; Kleinlogel, 2000b; Zhang, 2003a; Fagg, 2003).

Por estas razones, se procedió a la adición de 2% mol de Co sobre las muestras precalcínadas a 375 °C siguiendo el proceso descrito en la sección 3.1.2.7. En la Fig.4.1.6 se presentan los difractogramas de las muestras: 5CSO2Co, 10CSO2Co, 20CSO2Co y 30CSO2Co. No aparecen evidencias de la formación de nuevas fases cristalinas, manteniéndose el patrón de fluorita de los compuestos a base de ceria. Los picos de difracción de las muestras con Co tienen una intensidad algo superior a la de los compuestos

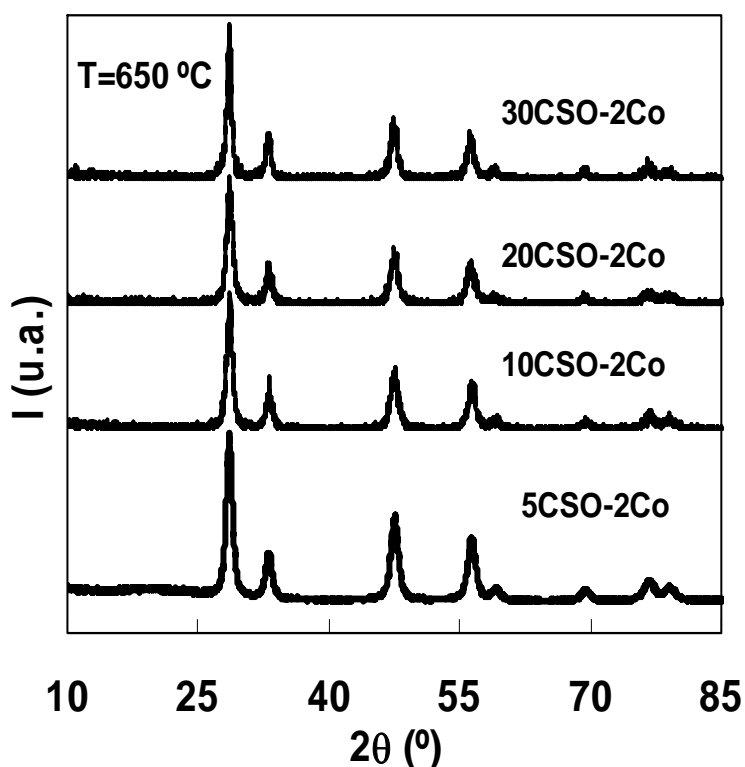


Fig.4.1.6. Difractogramas de RX de muestras de CSO-Co calcinadas a 650 °C.

sin Co, debido al aumento de la temperatura de calcinación (Tabla 4.1.1). Como veremos más adelante, este aumento en la temperatura para las muestras con Co no supondrá ningún impedimento en el proceso de densificación de las mismas.

Para analizar las propiedades eléctricas de los materiales con y sin Co se prepararon pastillas de 10 mm de diámetro y alrededor de 2 mm de espesor, aplicando un prensado uniaxial de 1 ton (sección 3.1.2). Las muestras con Co fueron sinterizadas a 1150 °C y las muestras sin Co a 1600 °C, durante 10 horas, para obtener pastillas altamente densificadas. Las medidas de densidad de los compuestos fueron calculadas a partir de sus valores de

**Tabla 4.1.2.** Valores de temperatura de sinterización, densidad teórica, densidad experimental, densificación y tamaño de grano de las muestras estudiadas.

Muestra	T sinter (°C)	Densidad teor (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad exp (g/cm <sup>3</sup> )	Densific (%)	d <sub>g</sub> (µm)
CeO <sub>2</sub>	1600 (10h)	7.211	6.62	92	---
CeO <sub>2</sub> -2Co	1150 (10h)	7.211	6.80	94	---
5CSO	1600 (10h)	7.192	7.00	97	4.0
10CSO	1600 (10h)	7.177	6.75	94	4.7
20CSO	1600 (10h)	7.146	6.86	96	5.2
30CSO	1600 (10h)	7.116	6.83	96	6.9
5CSO-2Co	1150 (10h)	7.192	6.92	96	0.80
10CSO-2Co	1150 (10h)	7.177	6.81	95	0.73
20CSO-2Co	1150 (10h)	7.146	6.72	94	0.84
30CSO-2Co	1150 (10h)	7.116	6.76	95	0.91
5CGO	1600 (10h)	7.216	7.03	97	4.9
10CGO	1600 (10h)	7.225	6.84	95	7.0
20CGO	1600 (10h)	7.243	6.93	96	4.4
30CGO	1600 (10h)	7.261	6.98	96	7.0
5CGO-2Co	1150 (10h)	7.216	6.91	96	0.87
10CGO-2Co	1150 (10h)	7.225	6.86	95	0.57
20CGO-2Co	1150 (10h)	7.243	7.08	98	0.75
30CGO-2Co	1150 (10h)	7.261	6.94	96	0.90

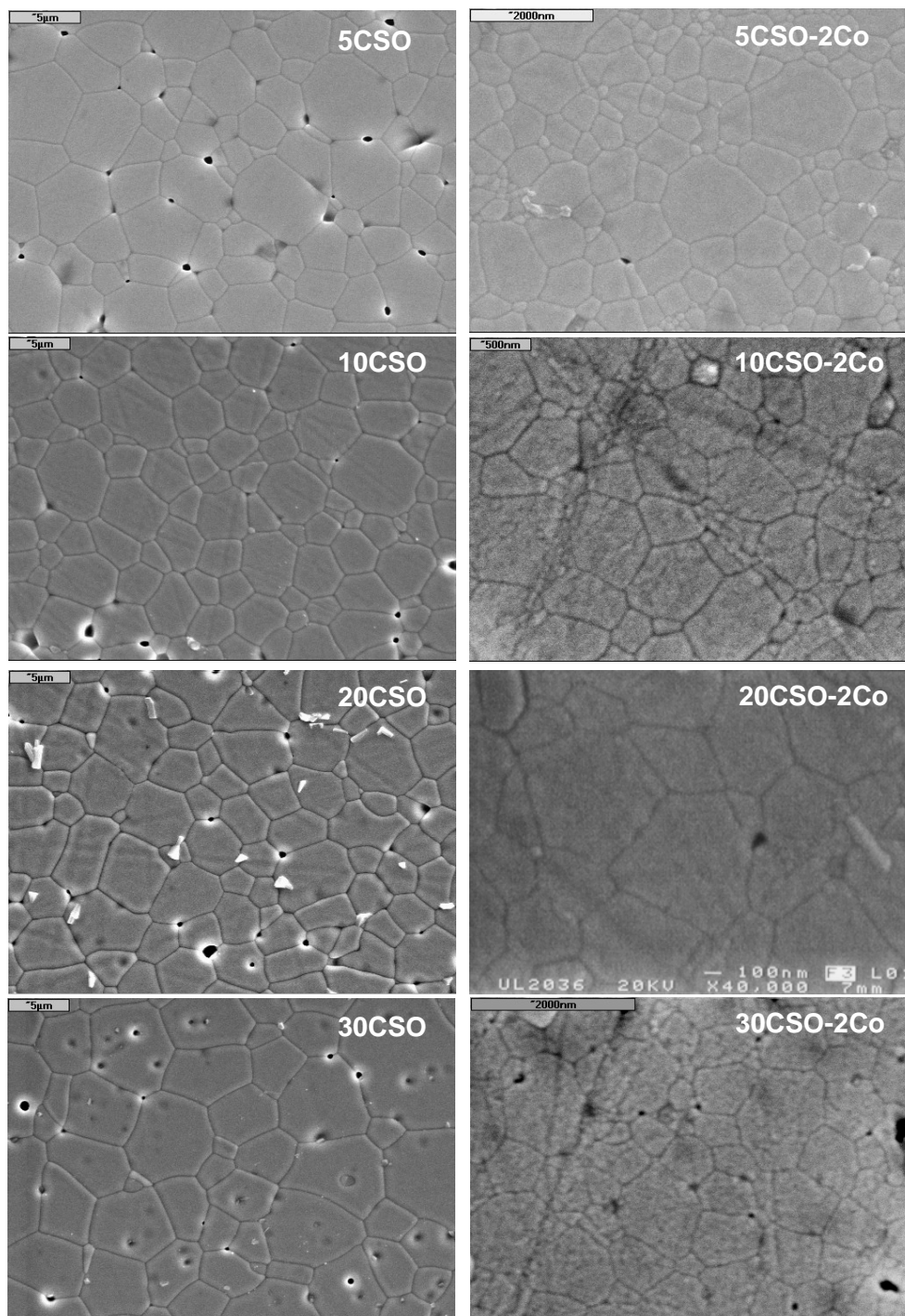
volumen y masa, y por medio del Método de Arquímedes en agua destilada. Luego, estos valores fueron comparados con los valores teóricos obtenidos a partir de la densidad de la celda unidad. Con el objetivo de analizar la microestructura de las muestras, las pastillas sinterizadas se sometieron a un tratamiento de pulido y revelado térmico (sección 3.1.2.).

En la Tabla 4.1.2 se muestran las temperaturas de sinterización de cada uno de los compuestos, así como los valores de densidad experimental, densidad teórica, densificación y tamaño de grano. En ella se aprecia con toda claridad el efecto del Co en la sinterización de los materiales. Por un lado, vemos que al calentar a 1150 °C (10 horas) las muestras con

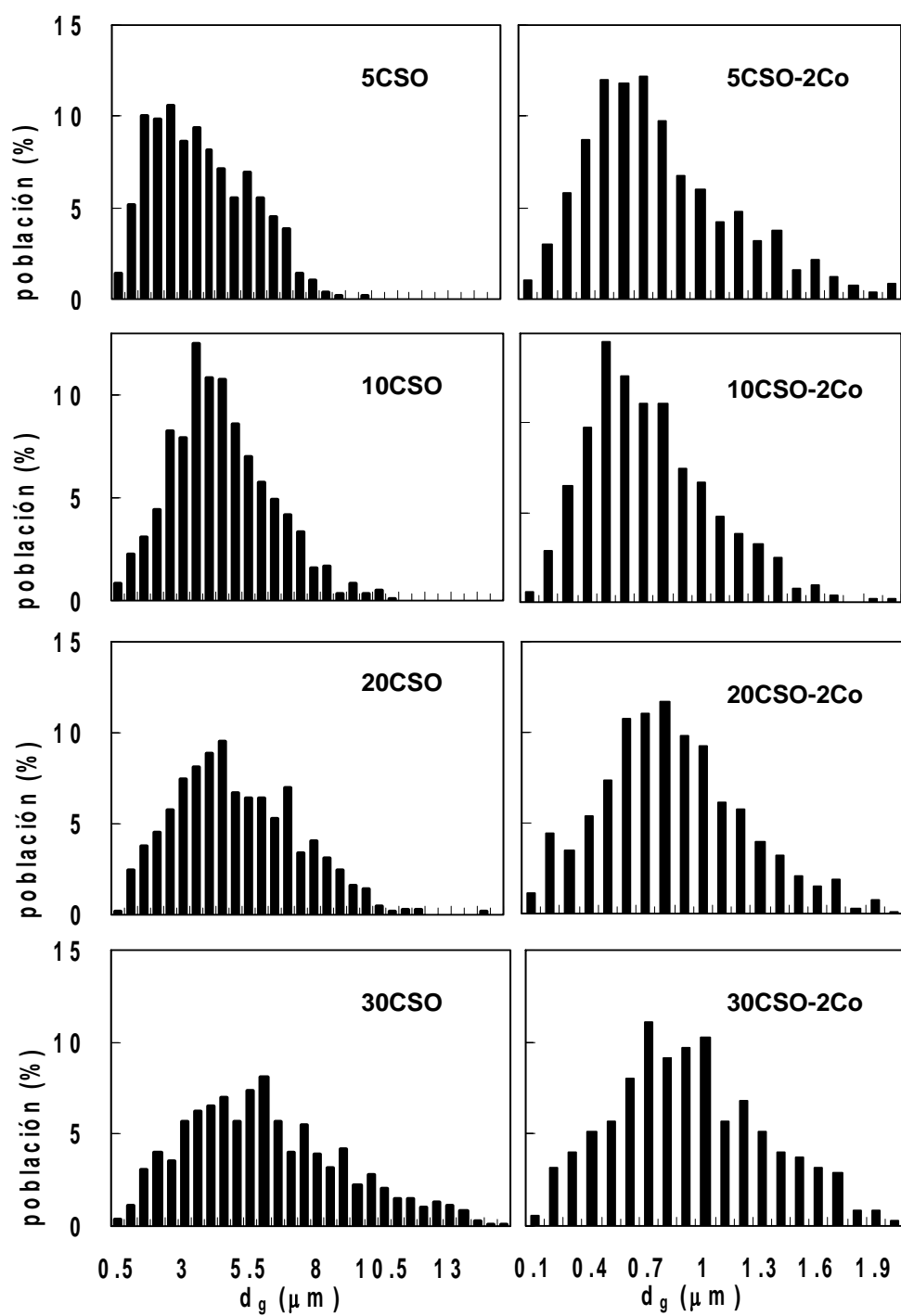
Co han alcanzado unos valores de densificación muy similares a las muestras sin Co calcinadas a 1600 °C (10 horas), y que en todos los casos se encuentran entorno a 94-97% para las cerias dopadas. Por otro lado, y como consecuencia de la temperatura de sinterización, las muestras sin Co tienen unos tamaños de grano medio del orden de 4–7  $\mu\text{m}$ , mientras que las muestras con Co tienen unos valores medios de 0.7-0.9  $\mu\text{m}$ . Por tanto, y como primera consecuencia de la adición de Co, hemos conseguido disminuir la temperatura de sinterización en 450 °C, obteniendo pastillas con valores de densificación similares a los de las muestras sin Co, y además reduciendo el tamaño de grano en casi un orden de magnitud, lo que aumenta en gran medida la estabilidad mecánica. En la Fig.4.1.7 se presentan imágenes de SEM obtenidas en muestras sinterizadas de CSO con y sin Co, tras el proceso de pulido y revelado térmico, en las que se aprecia la gran diferencia existente en las microestructuras con o sin Co (debido a que la temperatura de revelado térmico en las muestras con Co es mucho menor que en las muestras sin Co, la superficie de las primeras tras dicho proceso no queda tan perfilada como la de estas últimas).

Por otro lado, en la Fig.4.1.8 se muestran las distribuciones normalizadas de tamaños de grano para las muestras de CSO con y sin Co. Las muestras con menor contenido en Sm presentan distribuciones centradas en valores inferiores del tamaño de grano, lo que sugiere que la menor cantidad de Sm debe ser favorable a la hora de impedir un crecimiento del mismo. En las muestras con Gd el comportamiento relativo entre los tamaños de grano de las diferentes muestras no es tan riguroso, pero la tendencia general es similar, sugiriendo un aumento del tamaño de grano a medida que la cantidad de Gd aumenta (Tabla 4.1.2).

Zhang *et al.* (Zhang, 2002b) obtuvieron un ligero descenso del tamaño de grano al aumentar el contenido en Gd, pero tanto en el caso de estos autores como en nuestro trabajo se aprecia que el efecto producido por la variación del dopante es bastante pequeño.



**Fig.4.1.7.** Imágenes de SEM de pastillas sinterizadas a 1600 °C (sin Co) y 1150 °C (con Co), tras proceso de pulido y revelado térmico.



**Fig.4.1.8.** Distribuciones de tamaños de grano para las diferentes muestras sinterizadas de CSO, con y sin Co.

#### 4.1.2. Efectos microestructurales en las propiedades de transporte.

Las propiedades de transporte iónico de los materiales han sido analizadas mediante Espectroscopía de Impedancias Complejas. Debido a que esta técnica nos permite separar procesos caracterizados por diferentes valores de frecuencia de relajación, podremos separar las contribuciones que en el transporte de carga total tienen el grano, el límite de grano, y la polarización de los electrodos (sección 3.2).

Se realizaron medidas de Espectroscopía de Impedancias en pastillas sinterizadas (sección 3.2.2), en el intervalo de temperatura de 150-1000 °C, y en el rango de frecuencia de  $10^{-1}$ - $10^6$  Hz, con una amplitud de la señal de voltaje de 250 mV. Los espectros de impedancia obtenidos en el rango de 150-500 °C nos permitieron separar los procesos adscritos al grano, a la frontera de grano y a la transferencia de carga de la interfase material/electrodo, mientras que en el rango de 500-1000 °C sólo se pudo obtener las contribuciones de conductividad total del material y de polarización de electrodos (sección 3.2.1).

En las Figs. 4.1.9-10 se presentan los espectros de impedancia obtenidos a la temperatura de 250 °C, para muestras con y sin Co de CSO (4.1.9) y CGO (4.1.10), con diferentes cantidades de dopante trivalente ( $x=0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ , para  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-\delta}$ ). Se aprecia (sobre todo en los espectros correspondientes a 20% y 30% de Gd o Sm) que pueden separarse claramente tres arcos de impedancia, que están caracterizados por frecuencias de relajación que difieren en varios órdenes de magnitud. Para obtener los valores de resistencia y capacidad, así como para poder identificar cada uno de los diferentes procesos, los espectros fueron ajustados a circuitos equivalentes del tipo R-CPE mostrado en la Fig.4.1.11 (sección 3.2.1).

El arco de altas frecuencias ( $f_r \sim 10^4$ - $10^6$  Hz, arco más próximo al origen) tiene una capacidad del orden de  $10^{-11}$  F por lo que está atribuido al proceso de transporte de carga del grano (Gellings, 1997; Macdonald, 1988). El arco de frecuencias intermedias ( $f_r \sim 10^1$ - $10^2$  Hz, segundo arco más próximo al origen) presenta unos valores de capacidad del orden de  $10^{-8}$  F, por lo que es atribuido al proceso de transporte del límite de grano; mientras que el arco de bajas frecuencias (arco más alejado del origen) es atribuido al proceso de transferencia de carga entre el material y los electrodos de Pt, debido a que presenta unos valores de capacidad del orden de  $10^{-5}$  F. Hay que resaltar que debido a que la frecuencia de

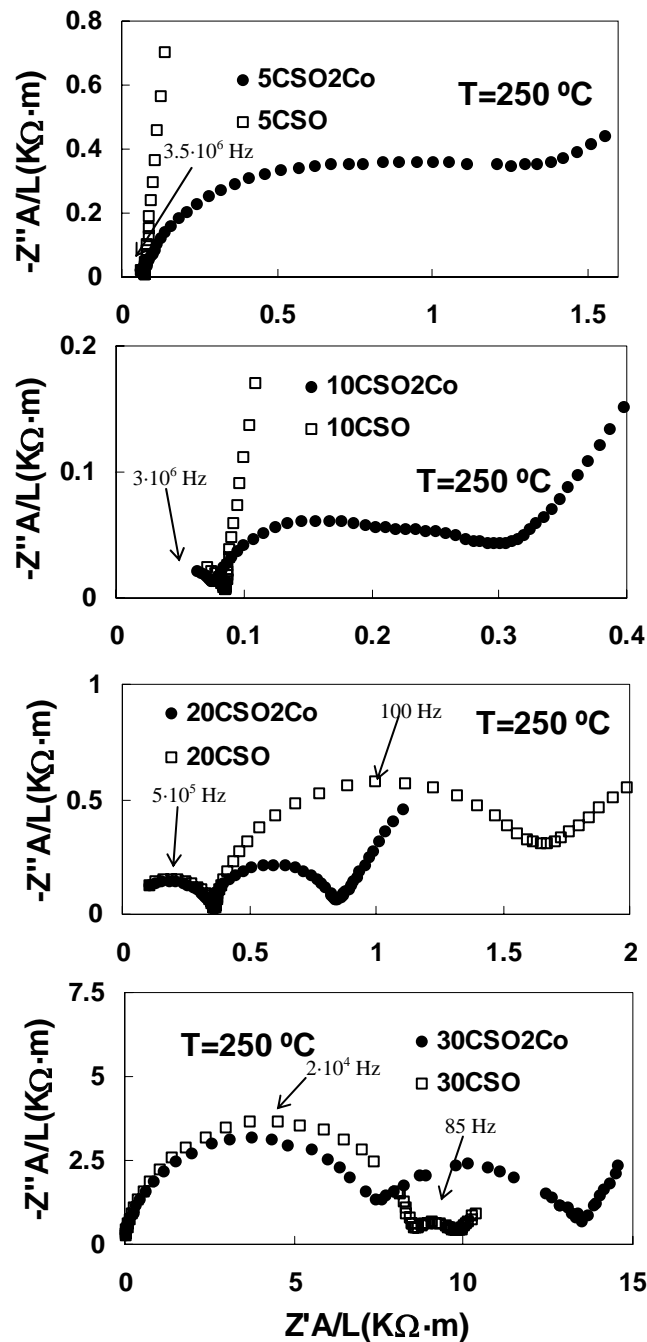


Fig.4.1.9. Espectros de impedancia a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  para las muestras de CSO con y sin Co.

relajación de cada uno de los procesos depende de los valores de resistencia y capacidad asociados a ellos, las frecuencias de relajación de los materiales con una conductividad

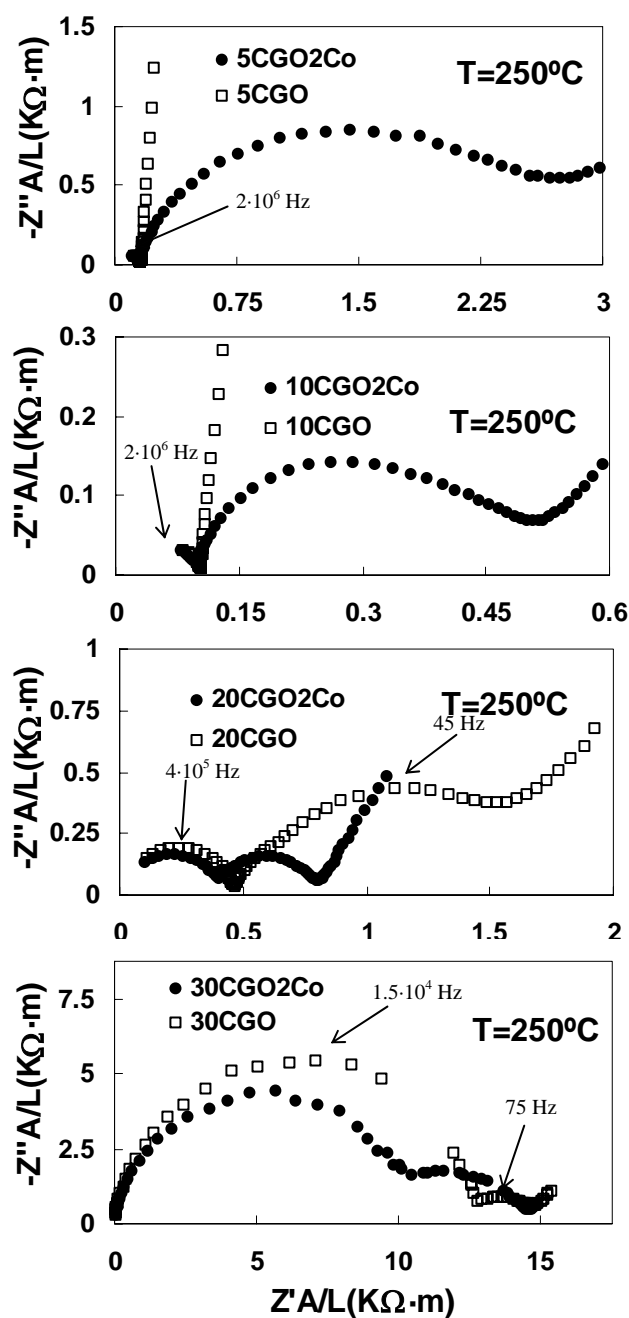
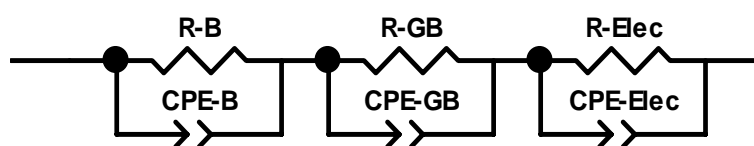


Fig.4.1.10. Espectros de impedancia a 250 °C para las muestras de CGO con y sin Co.

mayor, normalmente serán mayores (sección 3.2), ya que los valores de capacidad suelen ser bastante próximos y no influirán demasiado en la variación de dicho parámetro. Debido a esto, como se puede apreciar en los espectros de impedancia de los compuestos, el hecho de que a una misma temperatura, haya unas diferencias tan grandes en la frecuencia de



relajación del grano para cada uno de ellos, será una consecuencia directa de la existencia de grandes diferencias en los valores de conductividad asociados a él.



**Fig.4.1.11.** Circuitos equivalentes empleados para ajustar los resultados de impedancia, y obtener los valores de resistencia y capacidad de los procesos de conducción asociados al grano (bulk), frontera de grano (grain boundary) y polarización de electrodos.

En la Fig.4.1.12 se muestra la evolución de los espectros de impedancia con la temperatura para las muestras de 20CSO y 20CSO-2Co, y cómo la variación de la frecuencia de relajación con la temperatura es la responsable de que los distintos procesos sean apreciables en rangos de temperatura muy característicos (sección 3.2.1). Así, el proceso de grano se visualiza muy bien en las temperaturas inferiores a 400 °C, el proceso de límite de grano se manifiesta para las temperaturas bajas e intermedias (150-600 °C), mientras que el proceso de electrodo se visualiza mejor para las temperaturas altas e intermedias (600-1000 °C).

A continuación realizaremos el análisis comparativo de la conductividad de los distintos procesos que caracterizan a las diferentes muestras, por medio de la ecuación de Arrhenius, que nos proporciona información de los procesos de conducción en función de la temperatura.

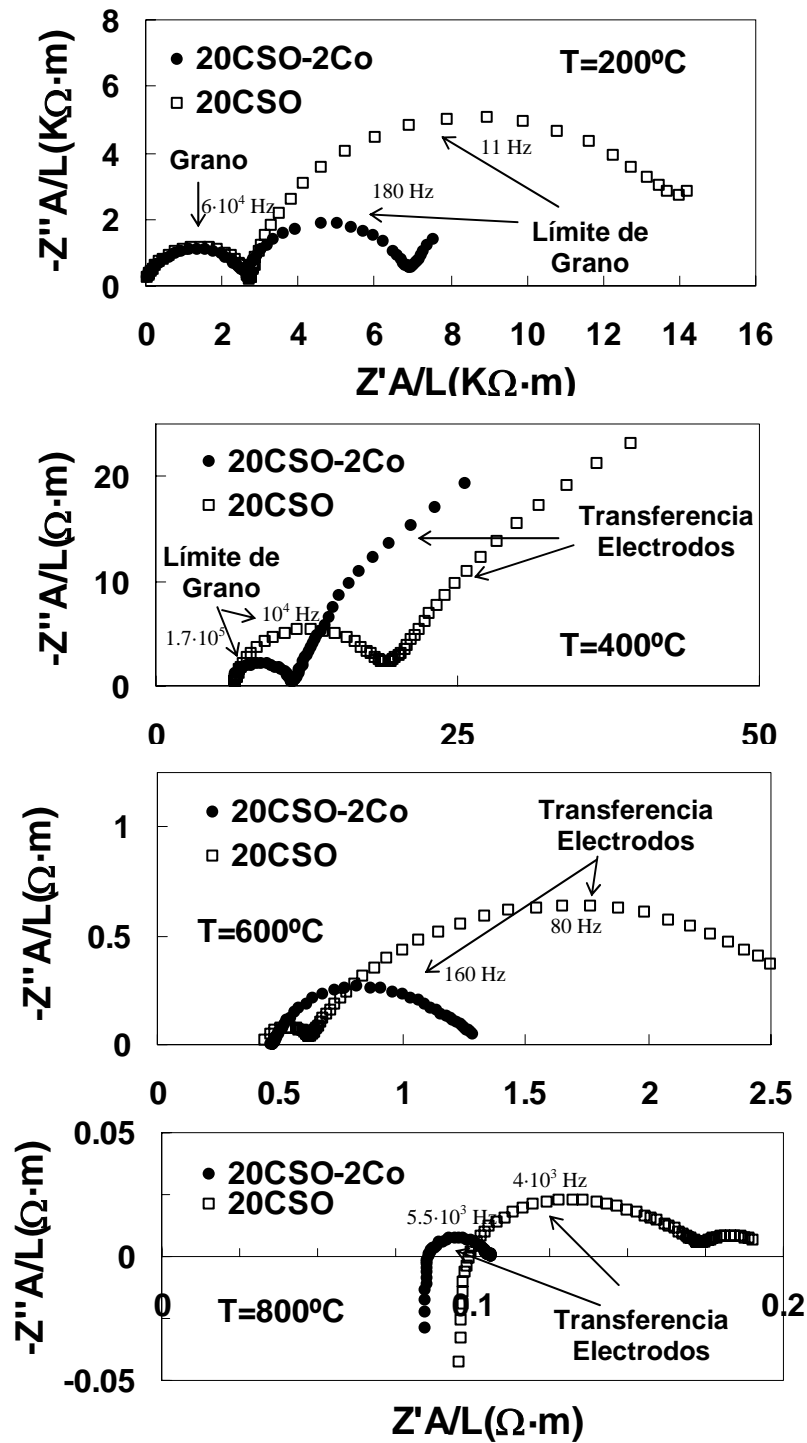


Fig.4.1.12. Evolución de los espectros de impedancia al variar la temperatura para las muestras de 20CSO y 20CSO-2Co.

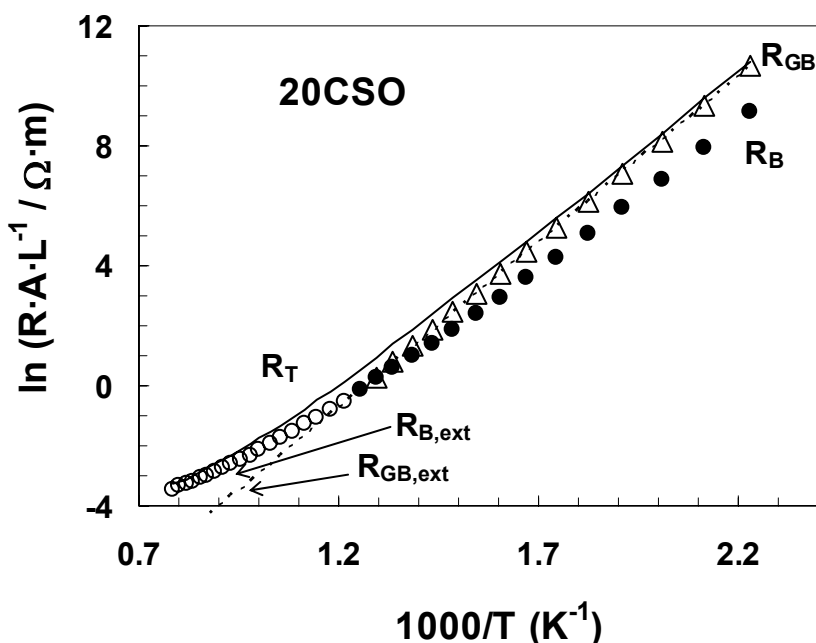
#### 4.1.2.1. Conductividad del grano (bulk).

La representación del  $\log(\sigma T)$  vs  $1/T$  (Eq.2.1.3) resulta idónea para analizar la evolución de la conductividad en función de la temperatura y para extraer el correspondiente valor de la energía de activación del proceso de conducción. Además, los procesos de grano y límite de grano sólo pueden ser separados en el rango de bajas temperaturas y temperaturas intermedias, debido a que las frecuencias de relajación son lo suficientemente bajas para poder apreciar sus contribuciones dentro del rango de medida del equipo experimental. Debido a esto, a baja temperatura hemos obtenido la conductividad de grano directamente de los ajustes de los espectros de impedancia y utilizando la Eq.2.2.2, mientras que a alta temperatura fue estimada a partir de los valores de resistencia total, y de la extrapolación de los valores de resistencia del límite de grano (Pérez-Coll, 2005b), según la ecuación siguiente:

$$R_{B,ext} = R_T - R_{gb,ext} \quad \text{Eq.4.1.1}$$

donde  $R_{B,ext}$  es el valor de resistencia de grano (bulk) a altas temperaturas,  $R_T$  es el valor de resistencia total, y  $R_{gb,ext}$  es el valor extrapolado de resistencia de límite de grano (grain boundary) para las altas temperaturas. Este tratamiento nos permite evaluar la conductividad de grano del material en el rango de 150-1000 °C. En la Fig.4.1.13 se presenta un ejemplo del proceso seguido para la estimación de la resistencia de grano a altas temperaturas en una muestra de 20CSO. En la Fig.4.1.14 se muestran las representaciones de Arrhenius del proceso de conducción de grano de los materiales dopados con Sm (A) y con Gd (B).

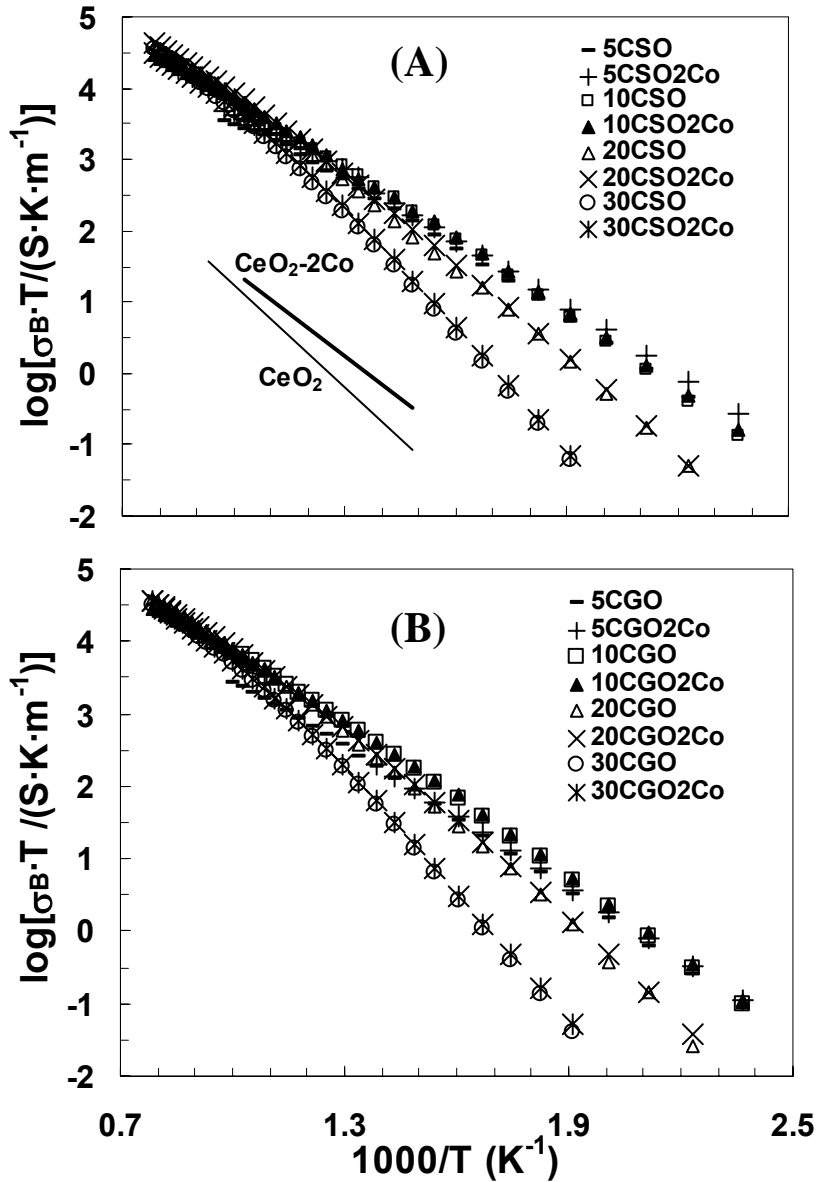
La conductividad del grano para las muestras de  $\text{CeO}_2$  sin dopante trivalente (Fig.4.1.14.A) presenta unos valores muy bajos, y justifican el hecho de la introducción de dicho dopante para producir un aumento en la concentración de las vacantes de oxígeno, y un posterior aumento en la conductividad iónica. Por otro lado, el contenido de Sm o Gd juega un papel muy importante en las propiedades del grano, mostrando mayores valores de conductividad para las muestras con bajo contenido de Sm o Gd (5% y 10%), y un decrecimiento monótono a medida que la cantidad del dopante aumenta. Por otro lado, las energías de activación siguen un proceso opuesto y aumentan a medida que la cantidad de Sm o Gd aumenta (Tabla 4.1.3). Estas diferencias en conductividad y energías de activación son evidentes en la zona de bajas temperaturas, mientras que los resultados convergen a altas temperaturas, excepto para las muestras con 5% de dopante trivalente (5CSO y 5CGO)



**Fig.4.1.13.** Estimación de la resistencia de interior de grano en el rango de alta temperatura ( $R_{B,ext}$ ,  $\circ$ ) para una muestra de 20CSO, a partir de los valores experimentales de resistencia total ( $R_T$ , —), y de la extrapolación de la resistencia de límite de grano ( $R_{GB,ext}$ , - - -). Los valores experimentales de resistencia de grano y de límite de grano a bajas temperaturas corresponden con ( $R_B$ ,  $\bullet$ ) y ( $R_{GB}$ ,  $\Delta$ ) respectivamente.

que a altas temperaturas presentan unos valores de conductividad más bajos que las demás muestras. Dicha convergencia es debida a que la conductividad de grano de los materiales no sigue un comportamiento lineal en todo el rango de temperaturas, sino que se produce una variación en las pendientes de las curvas. Las diferencias entre estos comportamientos a baja y alta temperatura indican que las interacciones entre las distintas especies cargadas afectan a la conductividad iónica del material (sección 2.1.4). En nuestro caso particular, el cambio en las pendientes es debido a que el proceso de conducción a baja temperatura está afectado por una asociación de defectos entre las vacantes de oxígeno ( $V_O^{\bullet\bullet}$ ) y el dopante trivalente de samario o gadolinio ( $Sm'_{Ce}$  ó  $Gd'_{Ce}$ ), del tipo  $(Sm'_{Ce} \cdot V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$  y  $(Gd'_{Ce} \cdot V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ , que limita el movimiento de los portadores de carga ( $V_O^{\bullet\bullet}$ ) y produce una disminución en la conductividad, así como un aumento en la energía de activación (Wang, 1981a, 1981b; Faber, 1989; Zhang, 2002b). Por tanto, el proceso de conducción a baja temperatura está descrito por (Kilner, 1981; Zhan, 2001):

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_{aB-LT}}{kT}\right) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_a}{kT}\right) \quad \text{Eq.4.1.2}$$



**Fig.4.1.14.** Conductividad de interior de grano de las muestras con y sin Co para  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ , donde  $x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ , y  $\text{Ln}=\text{Sm}$  (A) y  $\text{Ln}=\text{Gd}$  (B).

donde  $E_{aB-LT}$  es la energía de activación de la conductividad de grano a baja temperatura;  $\Delta H_m$  es la entalpía de migración de los iones  $\text{O}^{2-}$ , y  $\Delta H_a$  es la entalpía de asociación de los defectos  $(\text{Ln}'_{\text{Ce}} \cdot \text{V}_{\text{O}}'')$ . A temperaturas suficientemente altas la asociación de defectos entre  $\text{Ln}'_{\text{Ce}}$  y  $\text{V}_{\text{O}}''$  tiende a desaparecer, por lo que todas las vacantes de oxígeno se consideran libres y que participan en el proceso de conducción. Según esto, la conductividad a altas temperaturas se puede expresar como:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_{aB-HT}}{kT}\right) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \quad \text{Eq.4.1.3}$$

donde hemos considerado que la energía de activación del grano a alta temperatura coincide con la entalpía de migración de los iones  $O^{2-}$  ( $E_{aB-HT}=\Delta H_m$ ).

La energía de asociación de defectos puede ser obtenida mediante la diferencia de las pendientes en la representación de Arrhenius en la zona de altas y bajas temperaturas (sección 2.1.4):

$$\Delta H_a = E_{aB-LT} - E_{aB-HT} \quad \text{Eq.4.1.4}$$

Los resultados de las energías de activación (Tabla 4.1.3) y los valores de conductividad (Fig.4.1.14) sugieren que la formación de defectos a baja temperatura afecta de manera más drástica al aumentar la cantidad de dopante trivalente ( $Sm^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ), ya que produce un aumento en la interacción de  $Sm'_{Ce}$  o  $Gd'_{Ce}$  con las vacantes  $V_O''$ . Este aumento de las interacciones tiene como consecuencia el aumento de la energía de activación y la disminución de la conductividad a baja temperatura. Además, los valores tan elevados obtenidos para  $\Delta H_a$ , en las muestras con mayor contenido de dopante, indican que la interacción entre los defectos puede afectar hasta temperaturas de  $\sim 700^\circ C$  (Kilner, 1982b). Por otro lado, la entalpía de migración de los iones ( $\Delta H_m=E_{aB-HT}$ ) también aumenta cuando la cantidad de dopante trivalente aumenta, indicando que la disminución en la conductividad con el aumento de dopante es debida a una combinación de los dos fenómenos relatados: a) aumento en la interacción entre defectos y b) aumento en la energía de activación de la movilidad de los iones.

Para el caso de 5CSO y 5CGO en la región de altas temperaturas, su descenso en la conductividad respecto a las muestras con mayor contenido de dopante trivalente es debido a que presentan un número de vacantes libres muy inferior a las demás.

Por otro lado, es apreciable en las Figs. 4.1.9, 4.1.10 y 4.1.14 que el Co prácticamente no tiene efecto en las propiedades de conducción iónica del bulk, debido al hecho de que se encuentra concentrado mayoritariamente en el límite de grano. Además, las energías de activación mostradas en las Tabla 4.1.3, y apreciables en la Fig. 4.1.14, presentan unos valores bastante próximos para las muestras con y sin Co, indicando que la segregación de otras especies en el límite de grano no afecta significativamente las propiedades de transporte, y por tanto la composición, del interior del grano. Aún así,

existen casos en los que la conductividad del bulk es ligeramente superior en las muestras con Co respecto a las mismas muestras sin Co (p.ej 5CSO y 5CSO-2Co, y 5CGO y 5CGO-2Co). Este ligero aumento puede ser debido a la formación de vacantes de oxígeno, al introducirse una pequeña cantidad de Co dentro de la estructura cristalina del grano, sobre todo cuando la cantidad de Sm o Gd es pequeña (5%).

**Tabla 4.1.3.** Energías de activación del bulk a baja temperatura ( $E_{aB-LT}$ ) y alta temperatura ( $E_{aB-HT}$ ), del límite de grano ( $E_{aGB}$ ) y de la conductividad total ( $E_{aT-LT}$ ), así como las entalpías de asociación de defectos ( $\Delta H_a$ ) para las muestras de Sm y Gd.

Muestra	$E_{aT-LT}$ (eV)	$E_{aB-LT}$ (eV)	$E_{aB-HT}$ (eV)	$\Delta H_a$ (eV)	$E_{aGB}$ (eV)
5CSO	1.21	0.66	---	---	1.20
10CSO	1.09	0.71	---	---	1.13
20CSO	0.95	0.85	0.59	0.26	0.99
30CSO	1.09	1.13	0.75	0.38	1.18
5CSO-2Co	0.90	0.62	0.51	0.11	1.07
10CSO-2Co	0.83	0.71	0.52	0.19	1.11
20CSO-2Co	0.90	0.87	0.62	0.25	0.98
30CSO-2Co	1.09	1.12	0.64	0.48	1.18
5CGO	1.25	0.67	---	---	1.27
10CGO	1.06	0.73	---	---	1.14
20CGO	0.94	0.89	0.58	0.31	1.06
30CGO	1.15	1.18	0.68	0.50	1.19
5CGO-2Co	0.91	0.65	0.54	0.11	1.00
10CGO-2Co	0.87	0.73	0.54	0.19	1.01
20CGO-2Co	0.89	0.89	0.57	0.32	1.00
30CGO-2Co	1.16	1.15	0.70	0.45	1.20

En resumen, las variaciones en las proporciones de Sm:Ce y Gd:Ce afectan de manera considerable la energía de activación de la conductividad del bulk, reflejándose un comportamiento similar para las muestras con Sm y con Gd, siendo las composiciones con menor cantidad de dopante (5% y 10%) las que poseen una mayor conductividad de grano a baja temperatura.

#### 4.1.2.2. Conductividad del límite de grano (*grain boundary*).

En la Fig. 4.1.15 se muestra la representación de Arrhenius para la resistencia del límite de grano ( $R_{gb}$ ) de los materiales, con y sin Co, de CSO y CGO, considerando únicamente los parámetros dimensionales de las pastillas (L y A, espesor de la pastilla y área de los electrodos respectivamente).

Según el Modelo de Brick Layer (sección 2.2), podemos relacionar los efectos microestructurales con la conductividad del límite de grano según (Christie, 1996; Abrantes, 2000):

$$\sigma_{gb} = \frac{L}{A} \frac{1}{R_{gb}} \left( \frac{\delta_{gb}}{d_g} \right) \quad \text{Eq.4.1.5}$$

donde  $d_g$  representa el tamaño de grano medio, y  $\delta_{gb}$  es el espesor medio del límite de grano.

Según este modelo, si suponemos un espesor de límite de grano semejante para todas las muestras, la resistencia del límite de grano de las muestras con un tamaño de grano más pequeño debería ser más alta. Las muestras con Co poseen unos tamaños de grano claramente inferiores a los de las muestras sin Co (Tabla 4.1.2), y sin embargo esto no se manifiesta en un aumento sistemático de la resistencia del límite de grano (Fig.4.1.15), por lo que el comportamiento de dicho proceso no parece poder ser explicado por un modelo simple de este tipo.

Según la Eq.4.1.5 la representación de  $\log[(L/A) \cdot (T/R_{gb})]$  vs  $1/T$  no es una representación real de la conductividad del límite de grano, debido a que los valores ( $\delta_{gb}/d_g$ ) distan mucho de ser la unidad, estando normalmente en el rango de  $10^{-4}$ - $10^{-2}$  para los valores típicos de  $d_g \sim 1$ - $10 \mu\text{m}$ , y  $\delta_{gb} \sim 1$ - $10 \text{nm}$ . Por tanto, según la Eq.4.1.5, en la representación de la Fig. 4.1.15 los valores obtenidos son varios órdenes de magnitud mayores que los correspondientes a la conductividad real del límite de grano, y pueden presentar grandes desviaciones respecto a los comportamientos relativos reales de conducción, por no considerar los efectos microestructurales.

Los valores de  $d_g$  para las muestras con y sin Co pueden diferir incluso en un orden de magnitud (Tabla 4.1.2), por lo que la Fig.4.1.15 no desvela el efecto que produce el aditivo de Co en las propiedades de transporte del límite de grano.



Sin embargo, las muestras sin Co poseen todos unos valores de  $d_g$  dentro del mismo orden de magnitud, por lo que una comparativa entre los comportamientos resistivos no debe alejarse demasiado de los comportamientos relativos reales de conducción. En la Fig.4.1.15 se aprecia que la resistencia del límite de grano disminuye con el aumento de la cantidad de dopante (Sm o Gd) desde 5% hasta 30%, por lo que puede sugerirse que la

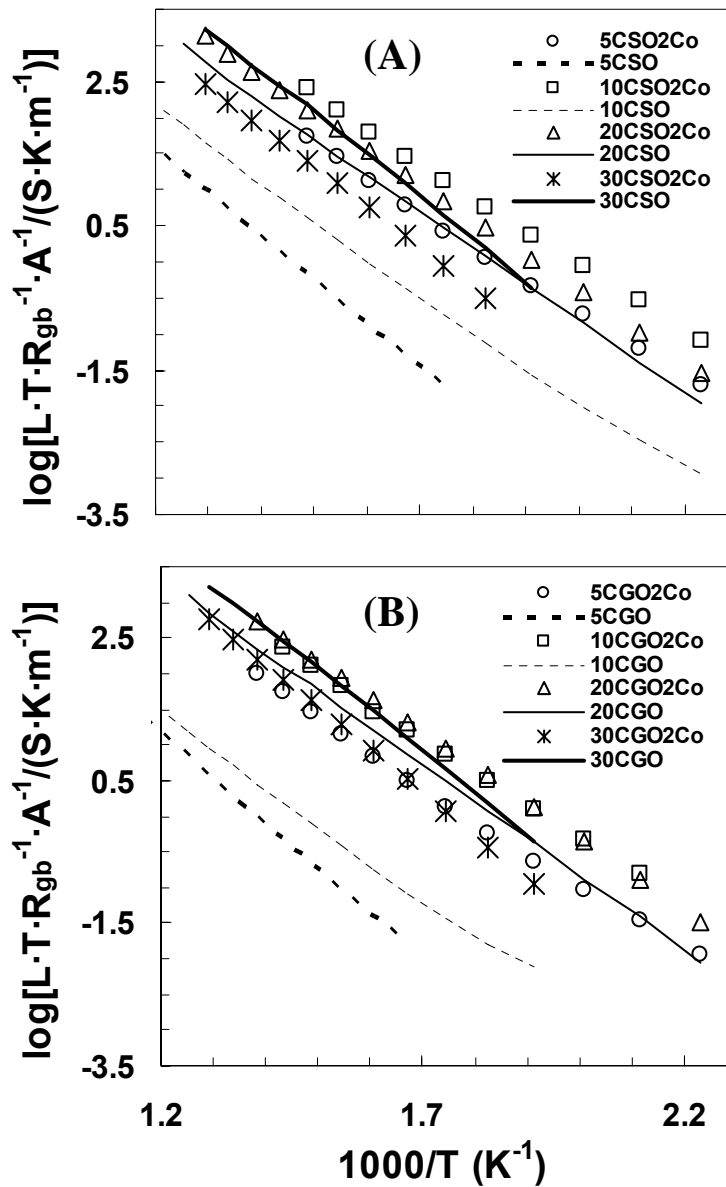


Fig.4.1.15. Representación de Arrhenius para la resistencia del límite de grano de las muestras de  $CeO_2$  dopadas con Sm (A) y con Gd (B).

conductividad del límite de grano de las muestras sin Co aumenta a medida que la cantidad de dopante aumenta. Este comportamiento es opuesto al mostrado por las conductividades del interior de grano, y puede perjudicar en gran medida el rendimiento de los materiales con bajo contenido del dopante trivalente. En la bibliografía se encuentran algunos resultados que presentan comportamientos similares para materiales a base de ceria preparados a partir del método cerámico tradicional (Zhan, 2001; Zhang, 2004c).

Una representación alternativa puede considerarse (Eq.4.1.5), introduciendo los valores de  $d_g$  para las diferentes muestras, y asumiendo que el valor de  $\delta_{gb}$  es semejante en todas ellas, y aparece mostrada en la Fig.4.1.16. Vemos que al incluir el efecto asociado al tamaño de grano, los valores de conductividad son mayores en todos los casos para las muestras con Co que sin Co, lo que nos indica que los resultados de la Fig.4.1.15 estaban fuertemente afectados por el tamaño de grano de las muestras.

Un análisis más correcto de la conductividad específica del límite de grano (Pérez-Coll, 2003a, 2005a) puede realizarse recurriendo a la ecuación siguiente (sección 2.2):

$$\sigma_{gb} = 2\pi f_{gb} \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad \text{Eq.4.1.6}$$

donde  $f_{gb}$  es la frecuencia de relajación del límite de grano,  $\varepsilon_r$  es la constante dieléctrica del material (obtenida a partir del proceso de grano), y  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío. La Eq.4.1.6 es independiente de la microestructura de las muestras, debido a que los efectos que dicha microestructura ejerce sobre la resistencia y la capacidad son opuestos y se cancelan entre ellos (sección 2.2). Por tanto, la Eq.4.1.6 nos proporciona el valor real de la conductividad del límite de grano, debida a la propia naturaleza de conducción del mismo, independiente de la microestructura que presenten las muestras.

En la Eq.4.1.6 se ha asumido que los valores de permitividad del bulk y del límite de grano son idénticos y deben ser calculados a partir de:

$$\varepsilon_r = \frac{C_B \cdot L}{A \cdot \varepsilon_0} \quad \text{Eq.4.1.7}$$

Sin embargo, los valores de  $C_B$  para las muestras utilizadas están probablemente por debajo de las condiciones limitantes del equipo experimental, por lo que la extracción de la permitividad a partir de los resultados obtenidos para el grano puede ser errónea. El valor de

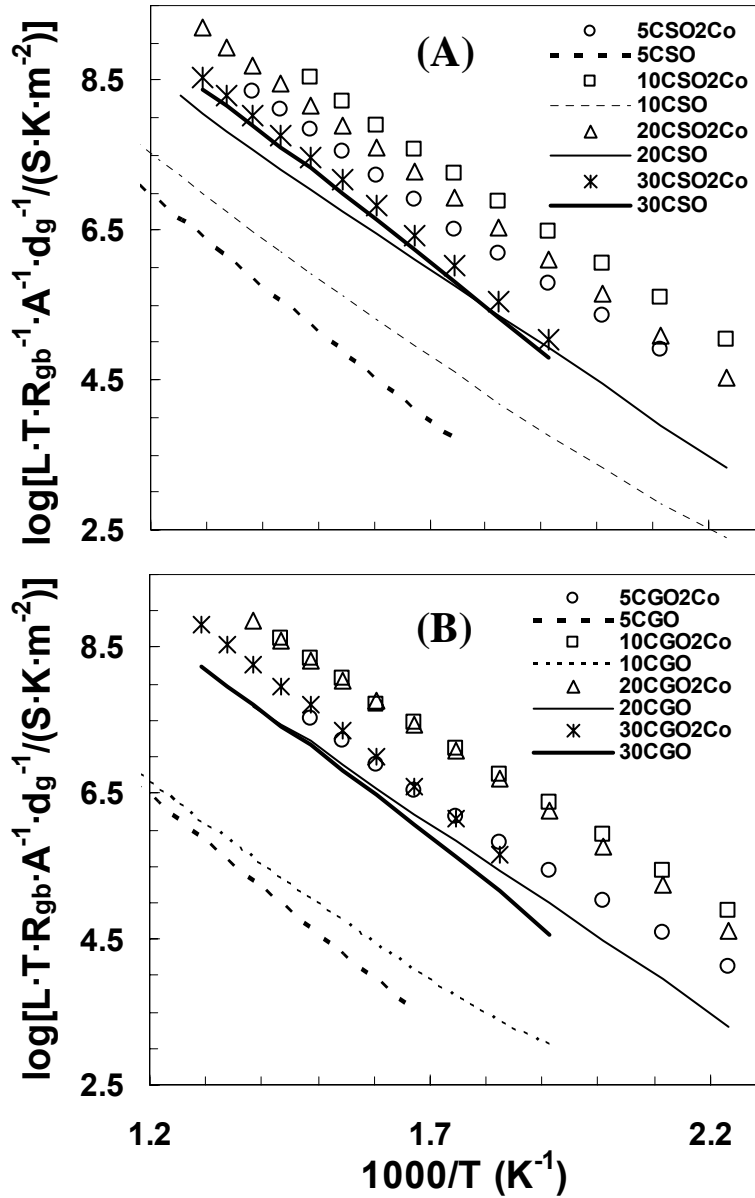
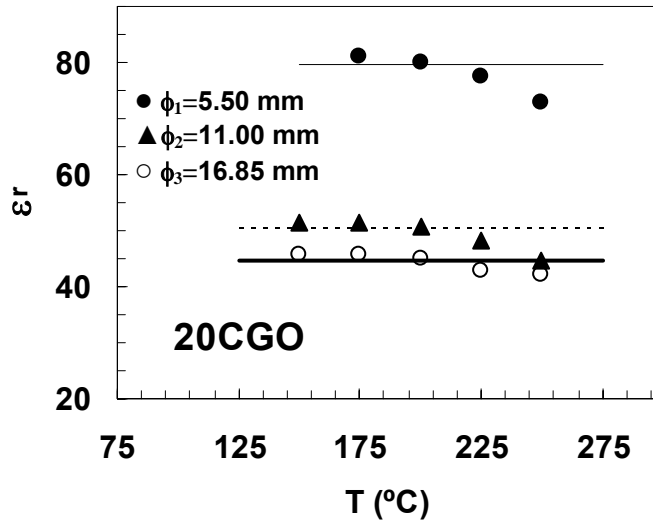


Fig.4.1.16. Representación de Arrhenius de la resistencia del límite de grano tras corregir el efecto del tamaño de grano en las muestras ((A) Sm y (B) Gd).

permitividad del material debe ser independiente de las dimensiones de la muestra; así pues, para comprobar la fiabilidad de los valores de capacidad del bulk, se procedió a realizar

distintas medidas de impedancia, variando el diámetro de los electrodos de las pastillas, cambiando así el factor (L/A). En la Fig.4.1.17 se muestra la representación de la permitividad para una pastilla de 20CGO con un espesor L=1.60 mm y para unos valores de diámetro de los electrodos de Pt de  $\phi_1=5.50$  mm,  $\phi_2=11$  mm, y  $\phi_3= 16.85$  mm.



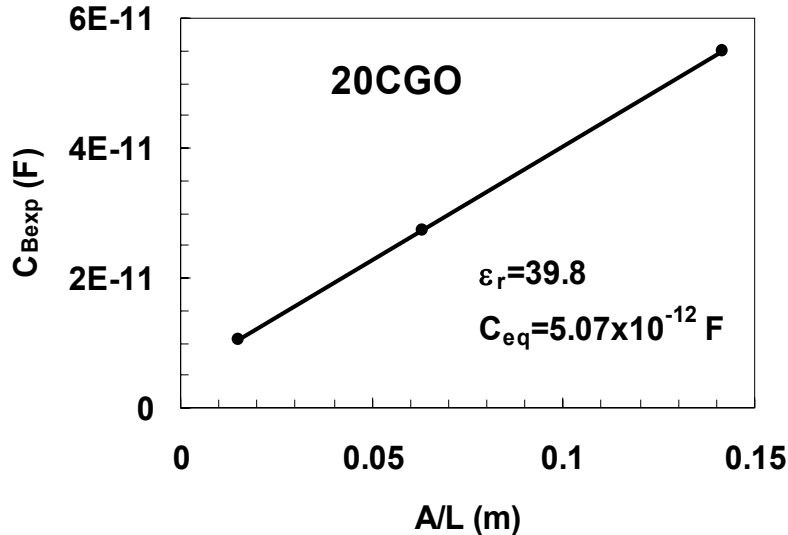
**Fig.4.1.17.** Resultados de permitividad experimental para distintos valores de A/L (área de electrodo sobre espesor de la muestra), en una muestra de 20CGO.

Como se puede apreciar, obtenemos unos valores de  $\epsilon_r$  que varían en función del área de electrodo utilizada. Las muestras con un área de electrodo menor poseen unos valores de capacidad menor, por lo que el equipo de medida es probablemente incapaz de resolverlos, debido a que están por debajo de su límite de sensibilidad. Las muestras con áreas de electrodo mayores presentan unos valores de capacidad superiores, por lo que el equipo será capaz de medirlos con mayor facilidad, y los resultados obtenidos deben ser más fiables. Esto nos indica que los valores experimentales de capacidad ( $C_{Bexp}$ ) se ven influidos por un valor de capacidad introducido por el equipo de medida ( $C_{eq}$ ) según:

$$C_{Bexp} = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot \frac{A}{L} + C_{eq} \tag{Eq.4.1.8}$$

Debido a que la fiabilidad de los valores de  $C_B$  debe aumentar con el aumento de A/L, las predicciones para  $\epsilon_r$  sugieren valores incluso más bajos que los 40-50 obtenidos para los electrodos mayores (Fig.4.1.17).

En la Fig.4.1.18 se muestra la representación de  $C_{Bexp}$  vs.  $A/L$  y los correspondientes valores de  $C_{eq}$  y  $\epsilon_r$  obtenidos tras el ajuste lineal. Según se aprecia, el ajuste utilizado nos



**Fig.4.1.18.** Resultados de capacidad experimentales para una muestra de 20CGO en función de  $A/L$ . Del ajuste lineal se extraen los valores de permitividad de la muestra y capacidad residual del equipo.

indica un valor de  $\epsilon_r \sim 40$ , que es un resultado más próximo al de  $\epsilon_r = 30$  descrito por algunos autores en la literatura (Christie, 1996) para este tipo de muestras, usando valores muy grandes para la relación  $A/L$  ( $A/L \approx 1$  m). Además, el valor de  $C_{eq}$  se encuentra entorno a la mitad del valor de capacidad obtenido en las muestras cuando se utilizan electrodos de  $\phi = 5.50$  mm, lo que señala claramente hacia un gran error experimental en la determinación del último.

Debido a que en nuestros resultados es de esperar un descenso de  $\epsilon_r$  con el aumento de  $A/L$ , en los cálculos de conductividad de límite de grano (Eq.4.1.6) hemos utilizado el valor de  $\epsilon_r = 30$  (Christie, 1996), ya que ha sido obtenido para un valor de  $A/L$  suficientemente grande (Fig.4.1.19). Guo *et al* (Guo, 2001b) obtuvieron valores de permitividad de bulk similares para muestras con diferentes concentraciones de  $Y^{3+}$  en la  $ZrO_2$  dopada, sugiriendo que  $\epsilon_{rB}$  es independiente de la concentración de aditivo, y que  $\epsilon_{rB} \approx \epsilon_{rGB}$ , en cuanto a que las principales diferencias entre el grano y el límite de grano pueden ser atribuidas a la segregación del aditivo trivalente (“Space Charge Layer Model”).

En la Fig.4.1.19 se muestran fuertes evidencias de que se produce un gran aumento en la conductividad del límite de grano de los materiales con la adición de Co, siendo la

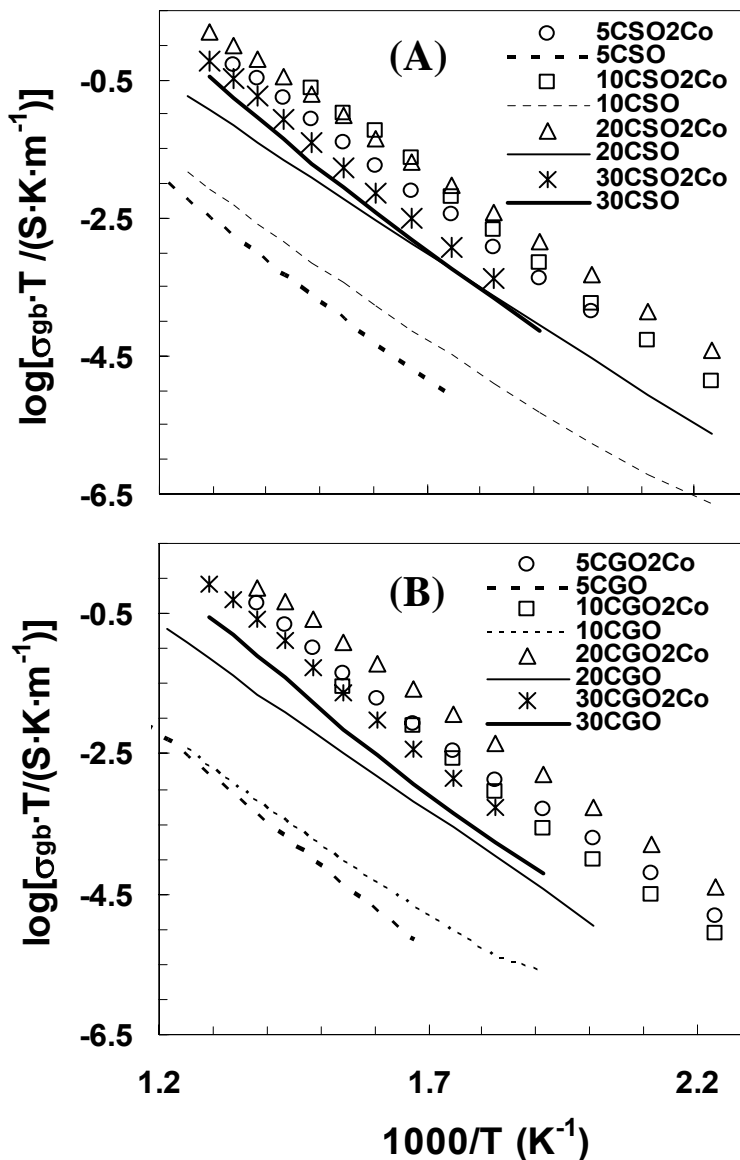


Fig.4.1.19. Conductividad real del límite de grano para CSO (A) y CGO (B).

diferencia mayor a medida que la cantidad del dopante trivalente (Sm o Gd) es menor. Para las muestras con 30% (Sm, Gd) el efecto del Co en la conductividad del límite de grano es bastante más pequeño que para el resto de composiciones. Además, las diferencias relativas

existentes entre las representaciones de las Figs.4.1.16 y 4.1.19 sugieren ligeros cambios en los valores de espesor medio de límite de grano para las distintas muestras.

Para obtener información adicional del comportamiento del límite de grano, podemos recurrir a las estimaciones del espesor medio del límite de grano (Pérez-Coll, 2005b) (sección 2.2), que aparecen mostradas en la Fig.4.1.20 para las muestras con y sin Co. Las muestras presentan valores cercanos a 1-2 nm, que es el valor típico obtenido para el espesor de las películas amorfas ricas en Co del límite de grano, encontradas por algunos autores mediante microscopía TEM (Kleinlogel, 2000b). En nuestros resultados se observa una mayor dispersión en los valores correspondientes a las muestras con el dopante de Gd que para el caso del Sm. Sin embargo, se han obtenido valores similares de  $\delta_{gb}$  para las muestras con y sin Co, o al menos no se ha encontrado una sistemática clara que evidencie aumento o disminución del límite de grano con la adición de dicho aditivo. Esto sugiere que las diferencias en el comportamiento resistivo del límite de grano posiblemente no están relacionadas con esa capa rica en Co. Se debe resaltar que los valores obtenidos para el espesor medio del límite de grano corresponden a estimaciones de los valores reales y que no deben ser tomados como valores precisos, ya que su obtención se ha basado en la utilización de alguna suposición que puede alejarse en cierta medida de la realidad (principalmente en lo referente al valor de  $\varepsilon_{rgb}$  en la Eq.2.2.13).

Los resultados mostrados en relación al comportamiento del límite de grano (Fig.4.1.19) tienen una gran dependencia con el contenido del dopante trivalente ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ), e incluso con la preparativa de la muestra, que pueden ser debidas a diferencias en la temperatura de sinterización, cambios en el tamaño de grano o a la presencia del aditivo sinterizante (p.ej Co). Algunos autores han sugerido que la disminución en la resistencia del límite de grano al aumentar el contenido del dopante trivalente (p.ej  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) pueden ser debidas a un efecto de “limpieza” por parte del dopante en el límite de grano, disminuyendo el contenido de las impurezas (p.ej  $\text{SiO}_2$ ) en el mismo (Steele, 2000a; Lewis, 2000; Zhan, 2001). Por otra parte, se han encontrado fases estables, formadas a partir de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  (Kolitsch, 1997), lo que podría dar más fuerza a esta suposición, ya que cuanto más  $\text{Sm}^{3+}$  o  $\text{Gd}^{3+}$  segregase en el límite de grano, más  $\text{SiO}_2$  se consumiría para formar la fase estable. De manera que el efecto bloqueante del mismo tendería a disminuir con el aumento del dopante trivalente. Sin embargo, otros autores (Guo, 2001b; Martin, 2003; Zhang, 2004c) defienden

el modelo de “constricción” para el efecto del SiO<sub>2</sub> en el límite de grano, e indican que el proceso de conducción en el mismo tiene lugar en los contactos grano-grano. Según esto, aunque la resistencia del proceso se vea afectada por la cantidad de SiO<sub>2</sub> en el límite de

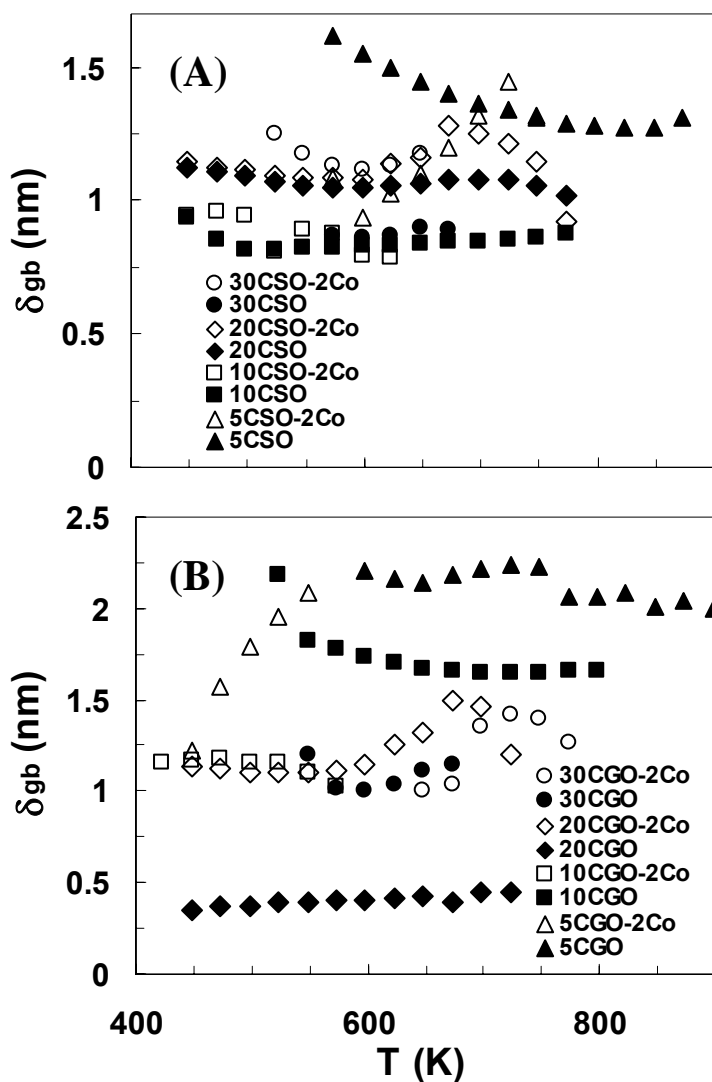


Fig.4.1.20. Espesor medio del límite de grano para el dopante de Sm (A) y Gd (B).

grano, la conductividad específica del límite de grano no debería verse afectada por las impurezas, por lo que no se explican nuestros resultados.

Algunos autores han tratado de argumentar el comportamiento indicado para el límite de grano a partir del “Modelo de Cargas Espaciales” en los materiales a base de ceria



(Maier, 1986; Guo, 2003), que se basa en la segregación selectiva del dopante trivalente en el límite de grano, al menos para muestras de alta pureza (esto es, para contenidos de  $\text{SiO}_2 < 50$  ppm) (Guo, 2001b; 2004a).

Según el Modelo (sección 2.3), el potencial de cargas espaciales en la interfase “core”/capa de cargas espaciales ( $\Delta\phi_0$ ) puede ser expresado en función de la razón de conductividades del grano y del límite de grano según (Maier, 1986):

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_{gb}} = \frac{\exp(2e\Delta\phi_0/(kT))}{4e\Delta\phi_0/(kT)} \quad \text{Eq.4.1.9}$$

Utilizando los valores experimentales de conductividad de grano y límite de grano, y mediante ajuste numérico, hemos obtenido los correspondientes valores de  $\Delta\phi_0$  que aparecen representados en la Fig.4.1.21. En las muestras sin Co, se observa que el potencial de cargas espaciales afecta de manera mucho más significativa a las muestras con menor contenido de Sm o Gd. Debido a que el efecto del potencial de cargas está asociado a la segregación del dopante trivalente ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) en el límite de grano (Guo, 1995; 1996; 2004b), se puede asumir que el gradiente de concentraciones del mismo, entre la capa de cargas y el interior de grano, es mayor cuanto mayor es el potencial en el espacio de cargas (sección 2.3). Este aumento en el potencial negativo en el límite de grano a medida que la concentración de Sm o Gd disminuye, puede ser el responsable de la disminución de la conductividad del límite de grano, debido a que se bloquea el movimiento de las vacantes de oxígeno al pasar ante una “barrera” mayor. Asimismo, las muestras con Co presentan unos valores de  $\Delta\phi_0$  claramente inferiores a los obtenidos para las mismas muestras sin Co; y esta diferencia se va haciendo menor a medida que la cantidad de dopante aumenta. Estos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos para las conductividades reales del límite de grano (Fig.4.1.19), en los que se apreciaba un gran aumento de la conductividad al añadir el Co, de la misma forma que se apreciaba que dicho efecto disminuía al aumentar la concentración del dopante trivalente ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ). En la Fig.4.1.21 también se aprecia que el efecto del potencial tiende a disminuir a medida que la temperatura aumenta.

Es de destacar que se cumple el mismo patrón de comportamiento en las muestras con Sm y con Gd, y esto en principio puede dar más fuerza a la interpretación del potencial

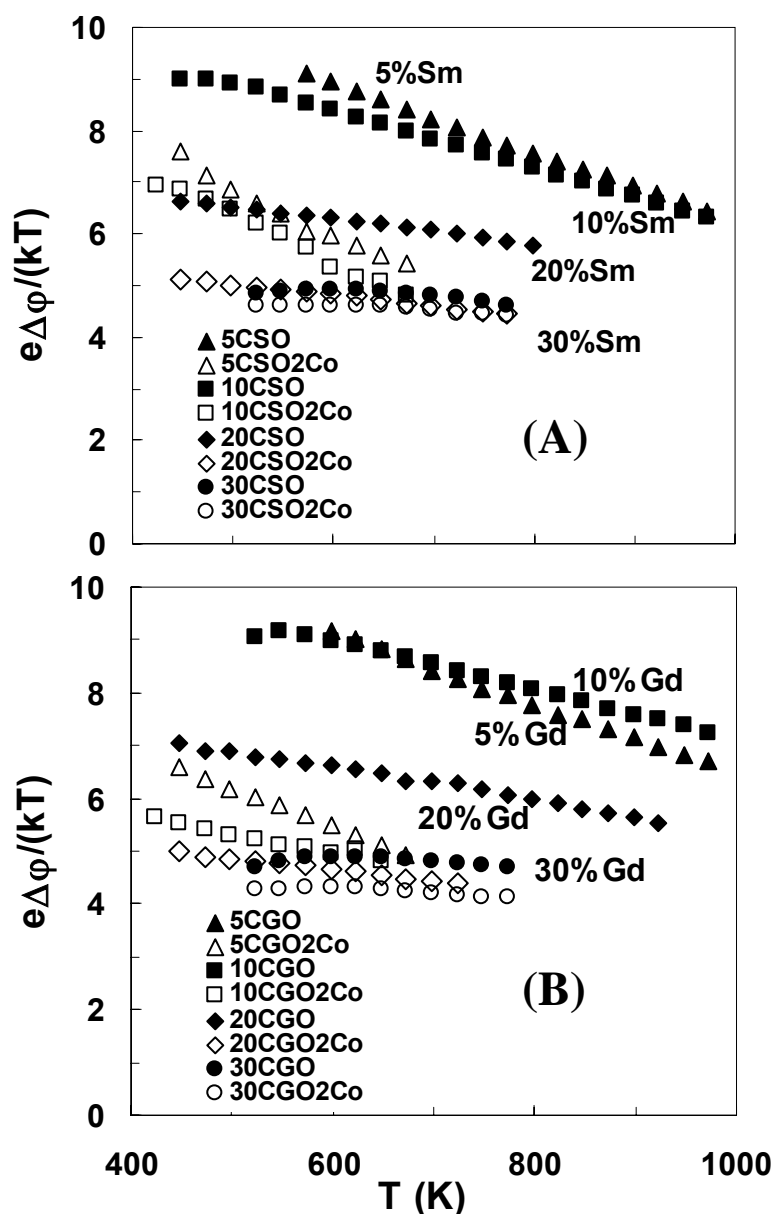


Fig.4.1.21. Potenciales espaciales de carga en la interfase “core”-espacio de cargas ( $x=0$ ), para las muestras con y sin Co de ceria con Sm (A) y con Gd (B).

de cargas espaciales como el principal responsable de la conductividad del límite de grano, frente a otras suposiciones que confieren una mayor importancia a las impurezas (cuya

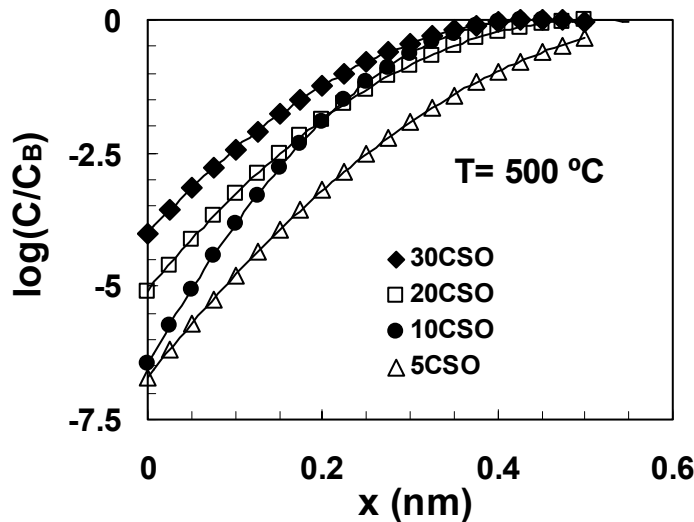
presencia en los compuestos es más aleatoria, y no tan rigurosa como el patrón seguido en nuestros resultados).

Una estimación del espesor de la capa de cargas espaciales puede obtenerse a través de la ecuación siguiente (sección 2.3):

$$\lambda^* = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \Delta\phi_0}{e \cdot C_{Ln}}} \quad \text{Eq.4.1.10}$$

donde  $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$  es la permitividad y  $C_{Ln}$  es la concentración de Sm o Gd en nuestro caso particular.

Si utilizamos los valores típicos de potencial ( $\Delta\phi_0$ ) en el rango de 0.2-0.3 V (Guo, 2001b; Kim, 2002), un valor de  $\varepsilon_r = 30$ , y para concentraciones de dopante trivalente alrededor del 20%, entonces obtenemos valores del espesor de la capa del espacio de cargas en el rango de  $\lambda^* \sim 0.5-1$  nm. Atendiendo a los resultados obtenidos para la estimación del

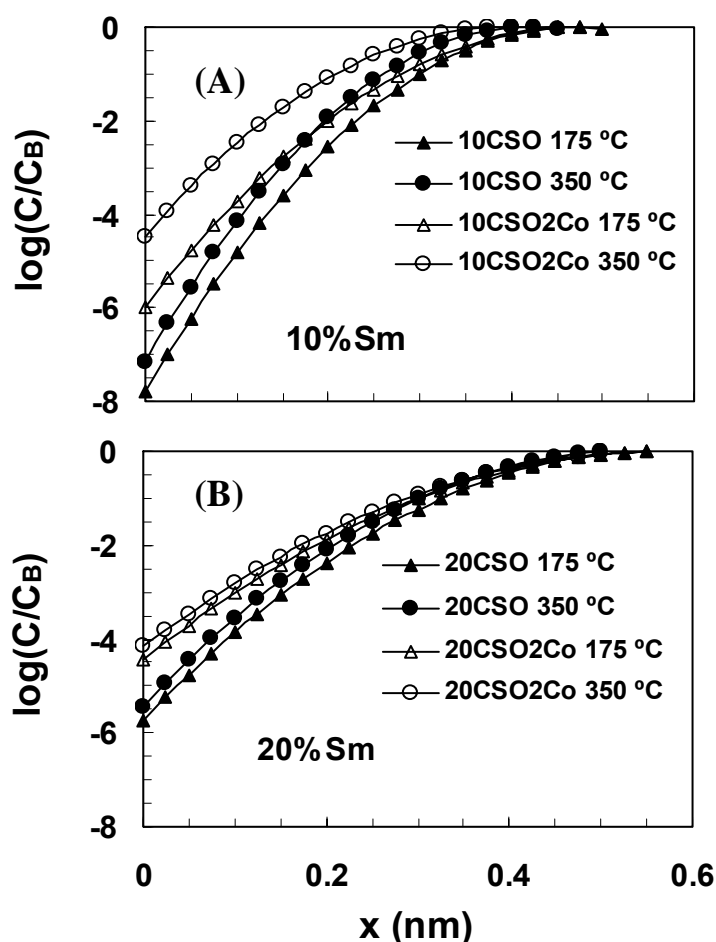


**Fig.4.1.22.** Variación relativa de la concentración de vacantes de oxígeno a lo largo del límite de grano a 500 °C para las muestras de CSO ( $C \equiv [V_O^{\bullet\bullet}](x)$ ) (concentración de vacantes de oxígeno en la capa espacial de cargas) y  $C_B \equiv [V_O^{\bullet\bullet}](\infty)$  (concentración de vacantes de oxígeno en el bulk)).

espesor medio del límite de grano (Fig.4.1.20), podemos ver que los valores obtenidos se acercan bastante al valor de  $\lambda^* \approx \delta_{gb}/2$  que ha sido utilizado en la sección 2.3 como la estimación del espesor de la capa de cargas espaciales (Eq.2.3.11).

En la Fig.4.1.22 se representa la variación de la concentración de vacantes de oxígeno en función de la distancia respecto al core del límite de grano, obtenida a partir de

la Eq.2.3.12, para las muestras de CSO a la temperatura de 500 °C. Se observa que hay una gran disminución de la concentración de vacantes de oxígeno en el espacio de cargas, si nos movemos desde el bulk hacia el core del límite de grano ( $x=0$ ), que probablemente es la responsable del efecto bloqueante del límite de grano (Verkerk, 1982; Guo, 1995, 1996, 2001b). A medida que nos vamos alejando del core del límite de grano y nos dirigimos hacia el grano, la concentración de portadores tiende al valor del bulk.



**Fig.4.1.23.** Efecto del Co en la concentración de vacantes de oxígeno a lo largo del límite de grano, para 10% Sm (A) y 20% Sm (B).

A su vez, la disminución en la concentración de vacantes de oxígeno en la capa de cargas espaciales es más pronunciada a medida que la cantidad de dopante trivalente es menor, de acuerdo con los resultados de potenciales espaciales mayores, y mayor resistividad de límite de grano. Es decir, las muestras con una conductividad mayor de

límite de grano son aquellas que presentan una mayor concentración de vacantes de oxígeno en la capa de cargas.

En la Fig.4.1.23 se presenta la variación de concentración de vacantes de oxígeno a lo largo del espacio de cargas a las temperaturas de 175 y 350 °C, para las muestras 10CSO y 10CSO<sub>2</sub>Co (A), y para las muestras 20CSO y 20CSO<sub>2</sub>Co (B). Se puede apreciar que el efecto de disminución de las vacantes en el espacio de cargas es menos drástico a medida que la temperatura aumenta, es decir, hay un aumento con la temperatura de las vacantes en la capa de cargas. Esto es consistente con el hecho de que la asociación de defectos tiende a ser atenuada a medida que la temperatura aumenta (mayor movilidad de las vacantes), como se pudo apreciar en la Fig.4.1.13 y en las (Tabla 4.1.3) (recordar que el mecanismo de conducción de las vacantes en el límite de grano se supone similar al que tiene lugar en el propio grano).

Por otro lado, las muestras con Co presentan unos valores de concentración de vacantes de oxígeno mayores que las muestras sin Co. Además, este aumento es tanto mayor en las muestras que poseen un vaciado de vacantes mayor en el espacio de cargas (Figs 4.1.23 A y B), esto es, en aquellas con un potencial espacial mayor y una mayor resistividad de límite de grano (Figs. 4.1.19 y 4.1.21). Por tanto, vemos que el efecto de mejora del Co en las propiedades del límite de grano tiene su incidencia directa en la generación de vacantes de oxígeno en el espacio de cargas, y por tanto afectando directamente las propiedades del mismo. Esto presenta una nueva óptica, bien diferente a la tradicionalmente aceptada, en la que el efecto del Co en las propiedades del límite de grano es atribuido a un efecto de “limpieza” de las impurezas, generalmente de SiO<sub>2</sub> (Lewis, 2000). A su vez, algunos autores (Zhang, 2003; Lewis, 2002) han obtenido una menor conductividad de límite de grano para las muestras con Co que para aquellas sin el aditivo, atribuyendo los primeros (Zhang, 2003) este hecho a una redistribución del SiO<sub>2</sub> en el límite de grano; y los segundos (Lewis, 2002) a una gran pureza de los materiales iniciales. Sin embargo, en muchos de estos estudios el análisis se hace a través del efecto macroscópico que se produce en el transporte a través del límite de grano, lo que en ocasiones puede dar comportamientos diferentes a los de la conductividad del mismo, debido a diferencias en los parámetros microestructurales (tamaño de grano, espesor de límite de grano).

Así pues, el Modelo de la Capa de Cargas Espaciales explica muy bien los resultados obtenidos, en referencia al efecto que produce la variación del dopante trivalente ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) en el límite de grano, así como a la gran mejora que se produce en las propiedades del mismo con la adición de Co. Como hemos constatado, dicha mejora posiblemente no es debida a la presencia de una capa amorfa en la frontera de grano que produzca un aumento en la conducción, sino que la presencia del Co es capaz de disminuir el gradiente de concentración de dopante trivalente en la misma. Esto produce una disminución en el potencial de la capa de cargas que hace que se facilite el movimiento de las vacantes iónicas, produciendo un aumento en la conductividad. Debido a que el gradiente de concentraciones en el límite de grano es apreciablemente mayor en las muestras con bajo contenido de dopante trivalente, el efecto producido por el Co será sensiblemente más efectivo en dichas composiciones. Así pues, el Co posiblemente introduce importantes cambios en los procesos de conducción del límite de grano de las muestras, asociados a cambios en la propia naturaleza de conducción del proceso, y no sólo a cambios microestructurales o debidos a segregaciones de fase.

#### **4.1.2.3. Conductividad total.**

En los análisis precedentes, se ha hecho un estudio minucioso en lo referente a las propiedades de conducción del grano y del borde de grano de manera independiente. A continuación analizaremos cómo se reflejan estas dos contribuciones en la conductividad total del material, obtenida según (sección 2.2):

$$\sigma_T = \frac{L}{A} \frac{I}{R_B + R_{GB}} \quad \text{Eq.4.1.11}$$

Aunque este valor de conductividad total es el que presenta la muestra cuando es utilizada como electrolito, es de destacar que los efectos microestructurales (tales como cambios en tamaños de grano, o segregaciones de fase) no son identificables, haciendo preciso el análisis independiente de las componentes de grano y de límite de grano, para poder comprender y mejorar la eficiencia de los electrolitos (sobre todo en lo referente al límite de grano).

En la representación de Arrhenius de la conductividad total de las muestras con Sm y con Gd (Fig.4.1.24) se aprecia una clara desviación del comportamiento lineal simple para

altas temperaturas, indicando diferencias en el mecanismo de conducción para altas y bajas temperaturas. A temperaturas más bajas la energía de activación es claramente superior que para las altas temperaturas, y esto es debido al mayor efecto que juega el límite de grano en las bajas temperaturas, así como a la posible interacción entre las vacantes de oxígeno y los cationes trivalentes,  $(\text{Sm}_{\text{Ce}}'\cdot\text{V}_{\text{O}}'')$  o  $(\text{Gd}_{\text{Ce}}'\cdot\text{V}_{\text{O}}'')$ , que produce un bloqueo en el transporte de la carga de los iones  $\text{O}^{2-}$ . En la región de altas temperaturas el proceso del interior de grano es el que gobierna el mecanismo de conducción, produciéndose además un descenso en la energía de activación debido a la disminución en la interacción de los defectos.

Analizando los resultados para las muestras sin Co en la zona de bajas temperaturas (Fig.4.1.24), podemos apreciar que se produce un aumento sistemático de la conductividad a medida que la cantidad del dopante trivalente aumenta ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ), excepto para la muestra de  $x=0.2$  (para  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ ) que presenta los valores de conductividad mayores. Las muestras de 5% y 10% de dopante trivalente tienen unas resistencias de límite de grano muy elevadas, por lo que es normal que la conductividad total venga determinada básicamente por dicha componente resistiva (Eq.4.1.11). En cambio, para las de 20% y 30% de dopante hay que considerar las dos contribuciones (grano y límite de grano). La combinación de estos dos efectos implica que la muestra del 20% presente valores de conductividad total mayores que las del 30%, ya que posee una mayor conductividad de bulk, a pesar de tener una conductividad de límite de grano inferior. En la zona de altas temperaturas, debido a que el proceso de conducción está básicamente gobernado por la movilidad de las vacantes de oxígeno, las curvas de conductividad tienen diferencias menores, tendiendo hacia una convergencia para el 20% y el 30% de dopante. Hay que destacar que los compuestos con 5% y 10% de dopante tienen unos valores inferiores, debido a que la resistencia de límite de grano tiene todavía influencia en las altas temperaturas.

Por otro lado, la adición de Co produce un claro aumento en los valores de conductividad total, siendo éste más evidente en aquellas muestras que presentan una componente de límite de grano muy resistiva ( $x=0.05$ ,  $0.1$ ), ya que como se comentó anteriormente, es en ellas en las que el Co produce un mayor aumento de la conductividad del límite de grano (Fig.4.1.19). Hay que resaltar que la muestra de 30CSO tiene en apariencia una mayor conductividad total que la de 30CSO-2Co en la zona de bajas temperaturas. Este fenómeno no está en contradicción con lo argumentado anteriormente, y

su explicación está en el hecho de que el efecto que el Co introduce en la mejora de la conducción del límite de grano no es suficiente para revertir el proceso debido a que las

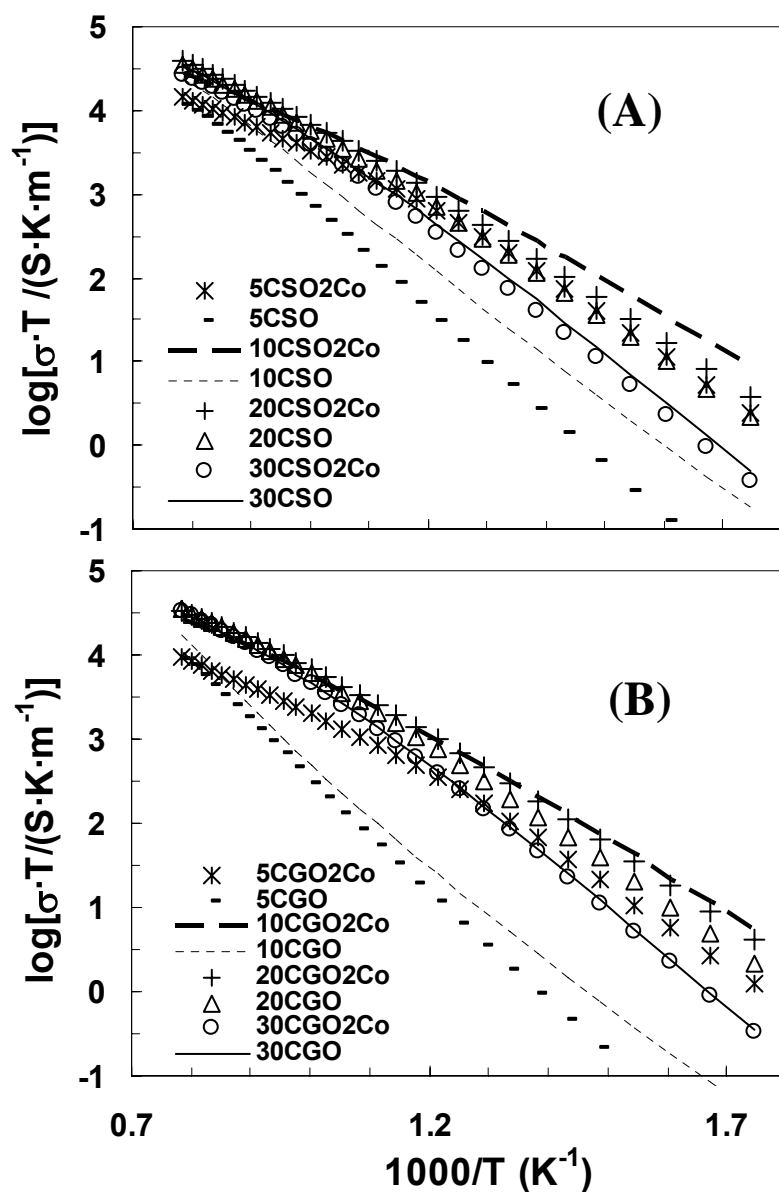


Fig.4.1.24. Conductividad total en las muestras dopadas con Sm (A) y Gd (B).

muestras con Co presentan un tamaño de grano inferior (Tabla 4.1.2), y en consecuencia una resistencia mayor (Figs. 4.1.15 y 4.1.19).

De todas las muestras estudiadas, las de 10CSO-2Co y 10CGO-2Co son las que presentan los valores más elevados de conductividad total a bajas temperaturas. Esto es



debido a que el Co ha producido un gran aumento de la conductividad del límite de grano respecto a la muestra sin dopar, sumado además al efecto del proceso de conducción del grano, por ser las muestras con bajo contenido de dopante trivalente ( $x= 0.05, 0.1$ ) las que presentan mayor conductividad de grano.

De manera más directa se observa en la Fig.4.1.25 el efecto del Co en las propiedades de transporte iónico total de los materiales, donde se representa la conductividad en función de la cantidad de dopante trivalente para las muestras con Sm. En la gráfica se muestran las conductividades de grano y total de los compuestos sin aditivo, y la conductividad total de los compuestos con el aditivo de Co. Atendiendo a los resultados obtenidos a 300 °C (Fig.4.1.25.A), observamos que los valores de conductividad de grano aumentan a medida que la cantidad de dopante trivalente aumenta desde  $x=0.05$  hasta  $x=0.1$ , debido a la mayor creación de vacantes de oxígeno cuando  $x$  aumenta. Sin embargo, al continuar aumentando la cantidad de dopante trivalente, desde  $x=0.1$  hasta  $x=0.3$ , la conductividad del grano disminuye, debido a que el exceso de dopante produce un aumento de las interacciones entre los defectos  $V_O^{\bullet\bullet}$  y  $Sm_{Ce}'$ , que bloquea el transporte de las vacantes de oxígeno, por quedar éstas atrapadas sin poder moverse. Debido al factor de “compromiso” entre la creación de vacantes iónicas y la interacción de los defectos, la muestra de 10%Sm posee unos valores de conductividad de grano próximos a un máximo en el sistema estudiado para las bajas temperaturas.

Por otro lado, la conductividad total de las muestras sin dopar es muy inferior a la conductividad de grano de las mismas, debido al gran efecto bloqueante que produce el límite de grano a bajas temperaturas. Como se puede observar, este efecto es mucho mayor en las muestras con bajo contenido de dopante trivalente (5CSO y 10CSO) y va siendo menos apreciable a medida que  $x$  aumenta. Esto es debido a que, como ya hemos explicado extensamente, el efecto del límite de grano es mucho más “bloqueante” para la conducción iónica a medida que  $x$  disminuye (“Modelo de la Capa de Cargas Espaciales”). Además, debido a esto la muestra de 30CSO (con un límite de grano más conductor) presenta una conductividad total prácticamente igual a la del grano. Al introducir el Co los valores de conductividad total aumentan incluso en dos órdenes de magnitud para las muestras con bajo contenido de Sm (5CSO y 10CSO), produciéndose un menor aumento en la muestra de 20CSO, e incluso una disminución en la muestra de 30CSO.

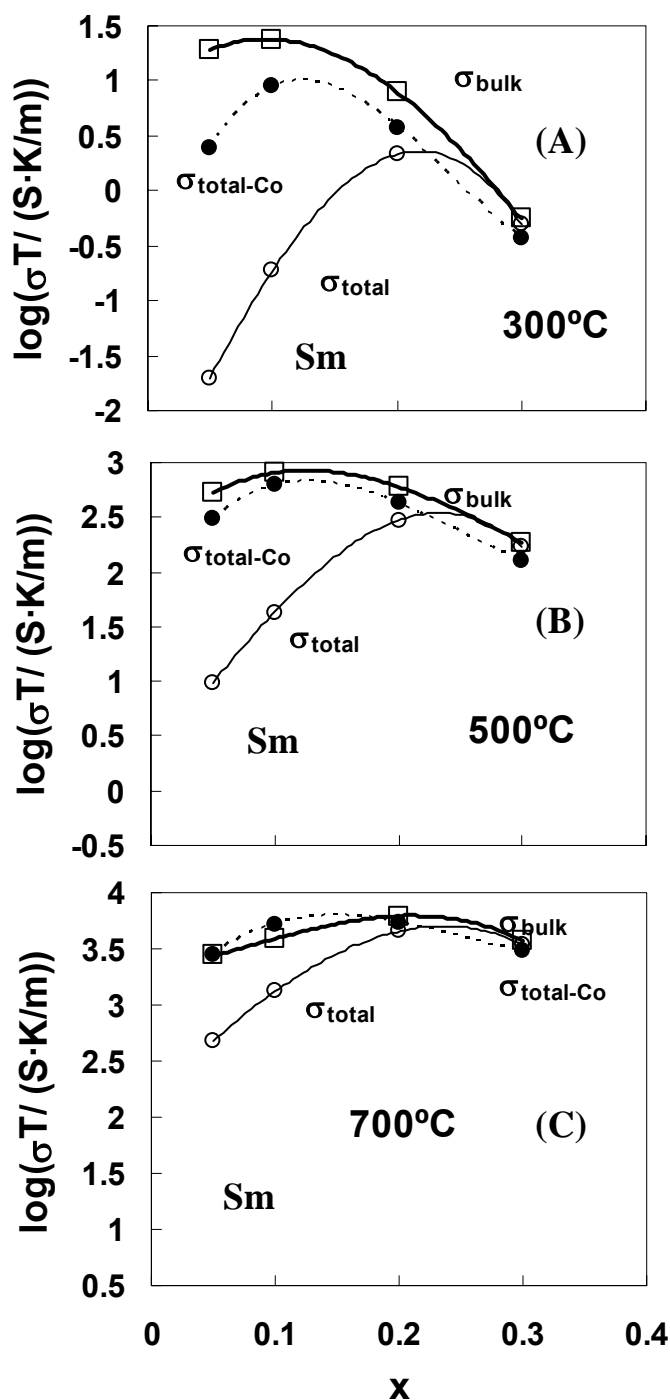
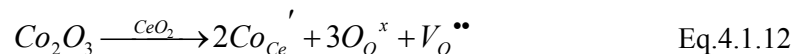


Fig.4.1.25. Representación en función de la cantidad de de Sm, de las conductividades de grano y total de las muestras sin Co, y la conductividad total de las muestras con Co.

En los resultados correspondientes a 500 °C (Fig.4.1.25.B) la conductividad de grano de las muestras con mayores contenidos de dopante trivalente (20% y 30%) se

acercan más al valor del máximo (el máximo es menos pronunciado que en la Fig.4.1.25.A). Aunque la tendencia es la misma que a 300 °C, el efecto de la asociación de defectos entre  $V_{O}^{\bullet\bullet}$  y  $Sm_{Ce}'$  es más pequeño a medida que la temperatura aumenta, y comienzan a ser más importantes las vacantes de oxígeno introducidas por el dopante trivalente. Además, en las muestras sin Co la conductividad total se encuentra más próxima a la conductividad de grano que a 300 °C. Esto es debido a que a que el aumento de la temperatura hace que el efecto del límite de grano en la conductividad total sea algo más pequeño. A su vez, la conductividad total de las muestras con Co está ahora más próxima a la conductividad de grano.

En la Fig.4.1.25.C, para los resultados a 700 °C, el máximo en la conductividad del grano ha sufrido un desplazamiento desde  $x=0.1$  hasta  $x=0.2$ , debido a que a esta temperatura la interacción entre los defectos del compuesto de 20CSO es muy pequeña, y su mayor número de vacantes de oxígeno domina sobre las de 10CSO. Además, los valores de conductividad total de 20CSO y 30CSO están ahora muy próximos a la conductividad del bulk, evidenciando que el límite de grano deja de tener una contribución apreciable en ellas a partir de esta temperatura. En las muestras de 5CSO y 10CSO todavía existe un gran efecto asociado al límite de grano, que desaparece por completo en las mismas muestras con Co. Destacar que en estos dos últimos casos, la conductividad total de las muestras con Co (5CSO2Co y 10CSO2Co) es ligeramente superior a la conductividad de grano de las respectivas muestras sin Co. Este resultado es consecuencia de que para pequeñas cantidades de Sm, se produce un efecto de creación de vacantes de oxígeno en la estructura debido a la introducción del Co, que incrementa la conductividad del grano:



En el análisis de la conductividad iónica en función de la cantidad de dopante, muchos autores se han basado únicamente en los resultados de conductividad total, subestimando el efecto producido por el límite de grano (Huang, 1997, 1998b; Dikmen, 1999, 2002; Shuk, 2000; Jung, 2002; Zha, 2003). Debido a las diferencias en el tipo de preparativa, es de esperar que se produzcan variaciones asociadas al límite de grano que afectarán de manera considerable al proceso de conducción total. Por esta razón, no resulta demasiado adecuado comparar resultados de conductividad total sin analizar de manera explícita el efecto producido por el límite de grano. Otros autores, en cambio sí han

analizado los efectos producidos por el grano y el límite de grano en el proceso de conducción iónica (Ralph, 1996; Zhan, 2001; Zhang, 2002b; Zhang, 2004c). Ralph *et al* y Zhan *et al* obtuvieron un mismo tipo de comportamiento al encontrado por nosotros para las conductividades del grano y del límite de grano en función de la cantidad de dopante. Los autores atribuyeron el efecto altamente resistivo del límite de grano en las muestras con bajo contenido de dopante, a un efecto producido por las impurezas, que en principio parece afectar de manera diferente a las muestras con distintas cantidades de dopante (Steele, 2000a). Zhang *et al* (Zhang, 2004c) confirmaron este último aspecto, tras añadir distintas cantidades de SiO<sub>2</sub> en muestras de Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (0.05 ≤ x ≤ 0.3), y observar diferentes efectos sobre el límite de grano en función de x. Según estos autores, la mejora del efecto del límite de grano al aumentar x es debida a un mayor consumo de SiO<sub>2</sub>, que reacciona con el Gd para formar fases estables (Kolitsch, 1997). Esto produciría una alteración de las propiedades del límite de grano que implicarían una disminución en la envoltura de SiO<sub>2</sub>, aumentando la conductividad del límite de grano.

Esta última explicación podría ser la causa del efecto resistivo macroscópico del límite de grano en las muestras dominadas por las impurezas de SiO<sub>2</sub>. Sin embargo, no explican el comportamiento “específico” obtenido en nuestros resultados, que en principio debería ser independiente de la cantidad de SiO<sub>2</sub> presente en el límite de grano, si se asume que el transporte de la carga tiene lugar en los contactos limpios grano-grano.

Debido a que el efecto del límite de grano en los materiales, tiende a ir disminuyendo a medida que la temperatura aumenta, podemos considerar que los materiales tendrán la tendencia de comportarse con la conductividad característica del grano en las temperaturas intermedias. En los casos de límite de grano muy resistivo, el efecto del mismo puede ser eliminado con la adición de Co (casos de 5CSO y 10CSO) por lo que nuevamente el grano actúa como el factor limitante en la conductividad total. Una proyección de los resultados hacia las temperaturas de operación típicas de las pilas de combustible (500-700°C) puede apreciarse en la Fig.4.1.26, donde se presenta la conductividad del grano en función de la cantidad de dopante trivalente. Para las temperaturas entre 600-700 °C ya no se produce el aumento de la conductividad del grano al disminuir la cantidad de dopante hasta x=0.1 y x=0.05, que sí se producía a bajas temperaturas. A partir de 600 °C, en el material con x=0.2 puede considerarse que la temperatura es lo suficientemente elevada para

producir la disociación de los defectos, por lo que la mayoría de las vacantes de oxígeno están libres y participan en el proceso de conducción. Debido a esto, su conductividad es superior a la de  $x=0.1$  y  $x=0.05$ . Por otro lado, en el compuesto con  $x=0.3$ , todavía existe asociación de defectos del tipo  $(Ln_{Ce'} \cdot V_O'')$  que produce un descenso de la conductividad respecto a la muestra con  $x=0.2$ .

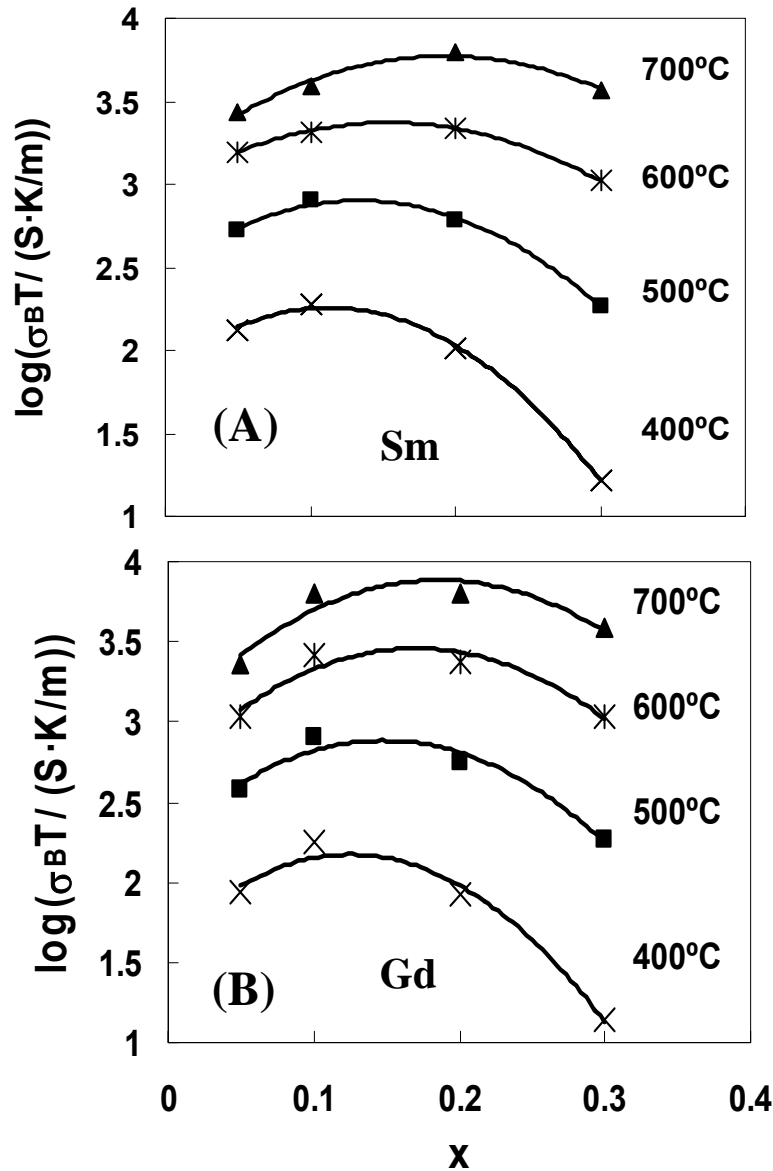


Fig.4.1.26. Conductividad de grano en función de la cantidad de  $Sm^{3+}$  (A), y  $Gd^{3+}$  (B), en el rango de operación de las IT-SOFC.

El claro desplazamiento del máximo desde  $x=0.1$  hacia  $x=0.2$  para temperaturas del orden de 600-700 °C, que nos indica una mayor eficiencia de 20CSO y 20CGO en este rango de temperaturas y de 10CSO y 10CGO para temperaturas del orden de 400-600 °C, hace pensar en la posibilidad de utilizar un electrolito específico en función de la temperatura de operación a la que vaya a trabajar la pila de combustible. Hay que recordar que en el caso de las muestras con bajo contenido de dopante trivalente (10CSO y 10CGO) es muy importante reducir el efecto bloqueante intrínseco en el límite de grano, producido por el espacio de cargas, con la adición de pequeñas concentraciones de aditivo (p.ej. Co), debido a que en esas muestras dicha contribución es todavía importante a las temperaturas intermedias.

Debemos resaltar que los valores de conductividad del grano son muy parecidos para ambos tipos de dopante trivalente ( $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ ), mientras que el desplazamiento del máximo desde el 10% hacia el 20% de dopante en la muestra con Gd se produce a temperaturas algo superiores a las de Sm. La explicación puede estar en una posible mayor facilidad de asociación de defectos de las muestras con Gd (Tabla 4.1.3) lo que implicaría que la temperatura para disociar los defectos de las muestras con alto contenido de dopante (20% y 30%) fuese ligeramente mayor que en el caso de las muestras con Sm, y por tanto la transición del máximo de conductividad desde el 10% hacia el 20%.

## **4.2. Propiedades de transporte iónico en la ceria dopada ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ ) en función del tipo de dopante (Ln) y del método de preparación.**

En esta sección haremos un estudio del efecto que produce sobre el compuesto de  $\text{CeO}_2$  la introducción de una serie de cationes trivalentes diferentes ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ), así como el efecto que se produce al preparar las muestras a partir de distintos métodos de síntesis (Método de Liofilización y Método de Acetil-acetona). Nuevamente el Co (2 mol%) será utilizado como elemento sinterizante y sus cambios en las propiedades iónicas serán también analizados. En el capítulo anterior se dedujo que las muestras con 20% de dopante trivalente (sin Co) fueron las que presentaron las mejores propiedades de transporte iónico, debido al factor de compromiso que en ellas se produce entre el transporte del grano y del límite de grano. Así pues, las soluciones sólidas a estudiar en esta sección serán las resultantes de esa composición:  $\text{Ce}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (Ln=Y, Gd, Sm, La), con y sin aditivo de Co.

#### 4.2.1. Síntesis, caracterización microestructural, preparación de pastillas y sinterización.

En la Tabla 4.2.1 se presenta un resumen de la notación que emplearemos en la sección 4.2, así como las temperaturas de síntesis de cada una de las muestras.

<b>Tabla 4.2.1.</b> Composición, notación y temperatura y tiempo de precalcación de las muestras estudiadas en la sección 4.2.1		
<b>Composición y método preparativo</b>	<b>Notación</b>	<b>T síntesis (°C)</b>
$Ce_{0.80}Y_{0.20}O_{1.90}$ Acetil-acetona	20CYO-Ac	300 (5h)
$Ce_{0.80}Gd_{0.20}O_{1.90}$ Acetil-acetona	20CGO-Ac	300 (5h)
$Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90}$ Acetil-acetona	20CSO-Ac	300 (5h)
$Ce_{0.80}La_{0.20}O_{1.90}$ Acetil-acetona	20CLO-Ac	300 (5h)
$Ce_{0.80}Y_{0.20}O_{1.90} + 2\% Co$ Acetil-acetona	20CYO2Co-Ac	650 (1h)
$Ce_{0.80}Gd_{0.20}O_{1.90} + 2\% Co$ Acetil-acetona	20CGO2Co-Ac	650 (1h)
$Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90} + 2\% Co$ Acetil-acetona	20CSO2Co-Ac	650 (1h)
$Ce_{0.80}La_{0.20}O_{1.90} + 2\% Co$ Acetil-acetona	20CLO2Co-Ac	650 (1h)
$Ce_{0.80}Y_{0.20}O_{1.90}$ Liofilización	20CYO-FD	375 (4h)
$Ce_{0.80}Gd_{0.20}O_{1.90}$ Liofilización	20CGO-FD	375 (4h)
$Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90}$ Liofilización	20CSO-FD	375 (4h)
$Ce_{0.80}La_{0.20}O_{1.90}$ Liofilización	20CLO-FD	375 (4h)
$Ce_{0.80}Y_{0.20}O_{1.90} + 2\% Co$ Liofilización	20CYO2Co-FD	650 (1h)
$Ce_{0.80}Gd_{0.20}O_{1.90} + 2\% Co$ Liofilización	20CGO2Co-FD	650 (1h)
$Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90} + 2\% Co$ Liofilización	20CSO2Co-FD	650 (1h)
$Ce_{0.80}La_{0.20}O_{1.90} + 2\% Co$ Liofilización	20CLO2Co-FD	650 (1h)

Las muestras preparadas a partir del método de *liofilización* (Pérez-Coll, 2003a, 2003b) siguieron la metodología descrita en la sección 3.1.1.1. Los procesos de calcinación, la adición de Co, y la sinterización también fueron similares a los realizados en la sección 4.1, por lo que en esta sección no nos detendremos en más detalles.

Las muestras preparadas a partir del método de *acetil-acetona* (Pérez-Coll, 2005c) se obtuvieron usando como productos de partida los siguientes acetatos:  $Ce(C_2H_3O_2)_3 \cdot 1.5H_2O$  (Alfa Aesar, 99.9%),  $Gd(C_2H_3O_2)_3 \cdot 1.5H_2O$  (Alfa Aesar, 99.9%);  $Sm(C_2H_3O_2)_3 \cdot 3H_2O$  (Alfa Aesar, 99.9%);  $Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$  (Alfa Aesar, 99.9%); and Lanthanum (III) acetate hydrate, (Strem Chemicals, 99.9%, %La=39.72).



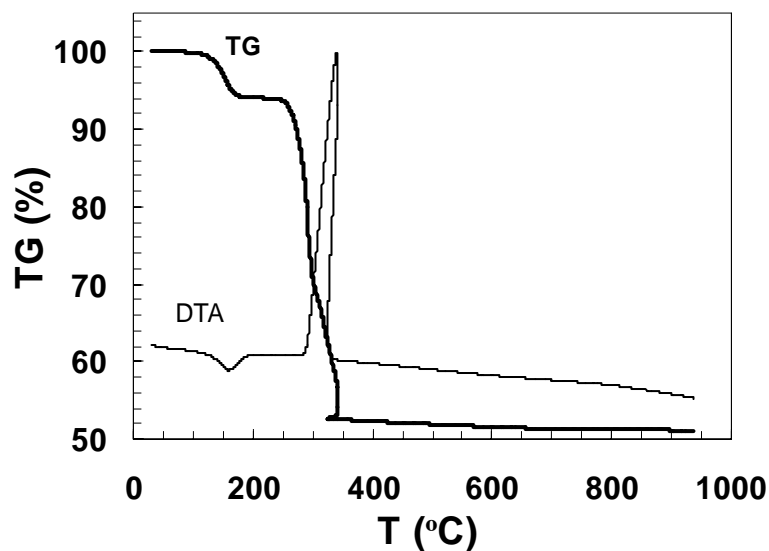


Fig.4.2.1. Pérdida de masa en el precursor de 20CGO-Ac

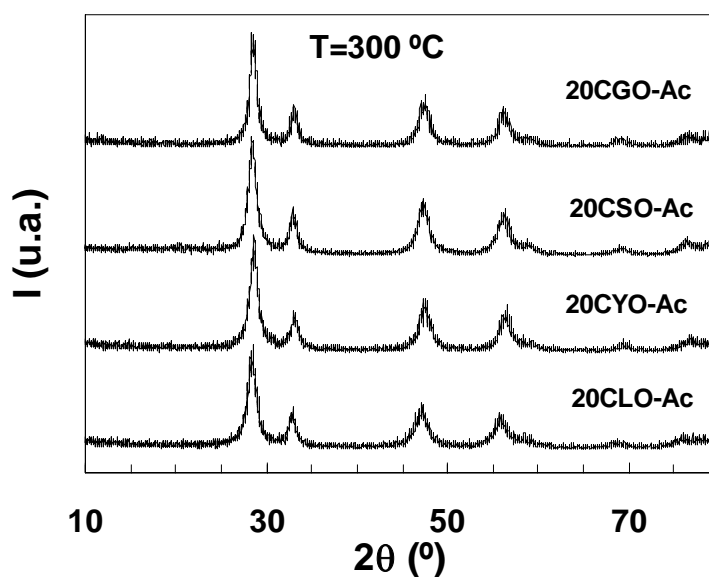


Fig.4.2.2. Patrones de DRX de las muestras preparadas por método de acetil-acetona.

La obtención de los precursores a partir de estos productos iniciales fue obtenida siguiendo el proceso detallado en la sección 3.1.1.2. Una vez obtenidos los precursores, el estudio del proceso de descomposición de los mismos se realizó por Termogravimetría (TGA/DTA), en el rango de 20-1000  $^{\circ}\text{C}$  y a una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

En la Fig.4.2.1 se presentan los termogramas de una muestra de 20CGO preparada por el método de acetil-acetona (20CGO-Ac).

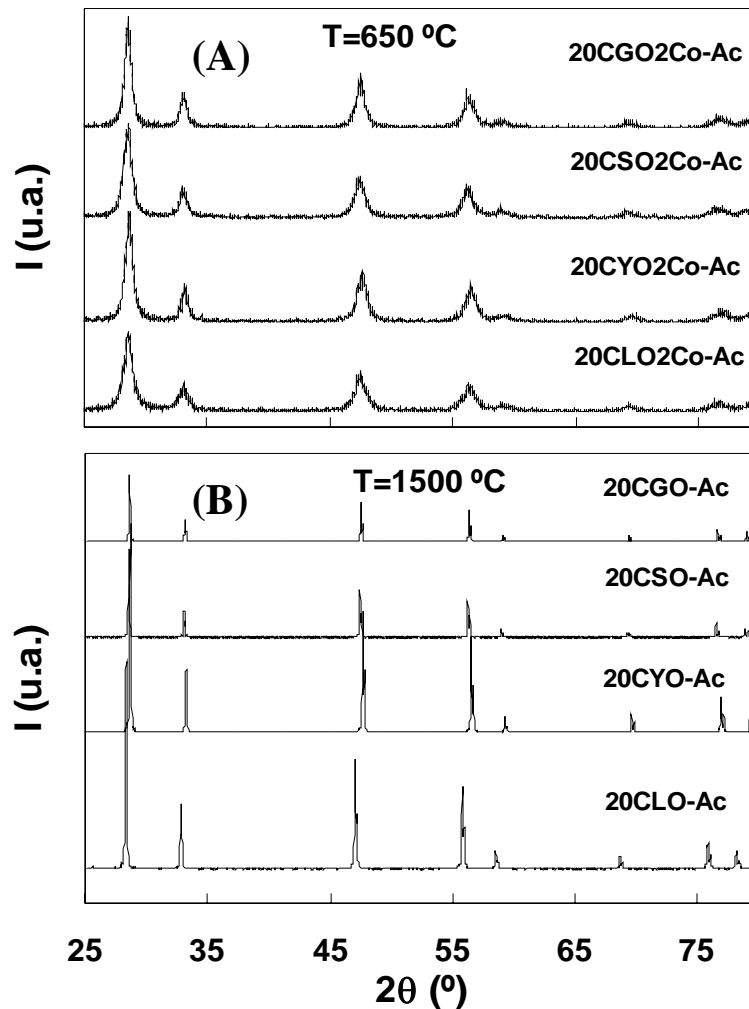
En ella se aprecia un pequeño pico endotérmico a 150 °C, con una pérdida de masa del orden del 6%, y un pico exotérmico alrededor de 300 °C con una gran pérdida de masa (alrededor del 42%), debida a la descomposición de la materia orgánica. Similares resultados e obtuvieron para las muestras de 20CYO-Ac, 20CLO-Ac y 20CSO-Ac, por lo que los precursores fueron calcinados durante 5 horas a la temperatura indicada de 300 °C, con el objeto de realizar la descomposición, y obtener la fase deseada. Las medidas de DRX tras el proceso de calcinación mostraron que las estructuras monofásicas de fluorita de cada una de las distintas composiciones, ya se habían obtenido (Fig.4.2.2).

<b>Tabla 4.2.2.</b> Temperatura de sinterización, densidad relativa y tamaños de grano medio de las diferentes pastillas sinterizadas.			
<b>Muestra</b>	<b>T<sub>sinter</sub> (°C)</b>	<b>Densificación (%)</b>	<b>d<sub>g</sub> (μm)</b>
20CYO-Ac	1500	97	8.2
20CGO-Ac	1500	98	7.4
20CSO-Ac	1500	94	5.4
20CLO-Ac	1500	90	5.6
20CYO <sub>2</sub> Co -Ac	1150	94	0.8
20CGO <sub>2</sub> Co -Ac	1150	95	1.0
20CSO <sub>2</sub> Co -Ac	1150	94	0.9
20CLO <sub>2</sub> Co -Ac	1150	84	-
20CYO-FD	1600	92	6.2
20CGO-FD	1600	96	4.4
20CSO-FD	1600	96	5.2
20CLO-FD	1600	98	8.4
20CYO <sub>2</sub> Co -FD	1150	92	0.65
20CGO <sub>2</sub> Co -FD	1150	98	0.75
20CSO <sub>2</sub> Co -FD	1150	94	0.84
20CLO <sub>2</sub> Co -FD	1150	97	-

Las muestras se desagregaron en un molino de bolas de YSZ durante 22 horas, y a continuación el Co se añadió en la forma de nitrato disuelto en etanol (sección 3.1.2.7). Los compuestos con Co se calcinaron a 650 °C durante 1 hora. En la Tabla 4.2.1 se presentan las temperaturas de síntesis de las muestras con y sin Co, preparadas a partir de los dos métodos que vamos a analizar en esta sección (Liofilización y Acetil-acetona).

Las muestras con Co fueron sinterizadas a 1150 °C, mientras que las muestras sin Co fueron calcinadas a 1500 °C (acetil-acetona) y 1600 °C (liofilización). En la Tabla 4.2.2

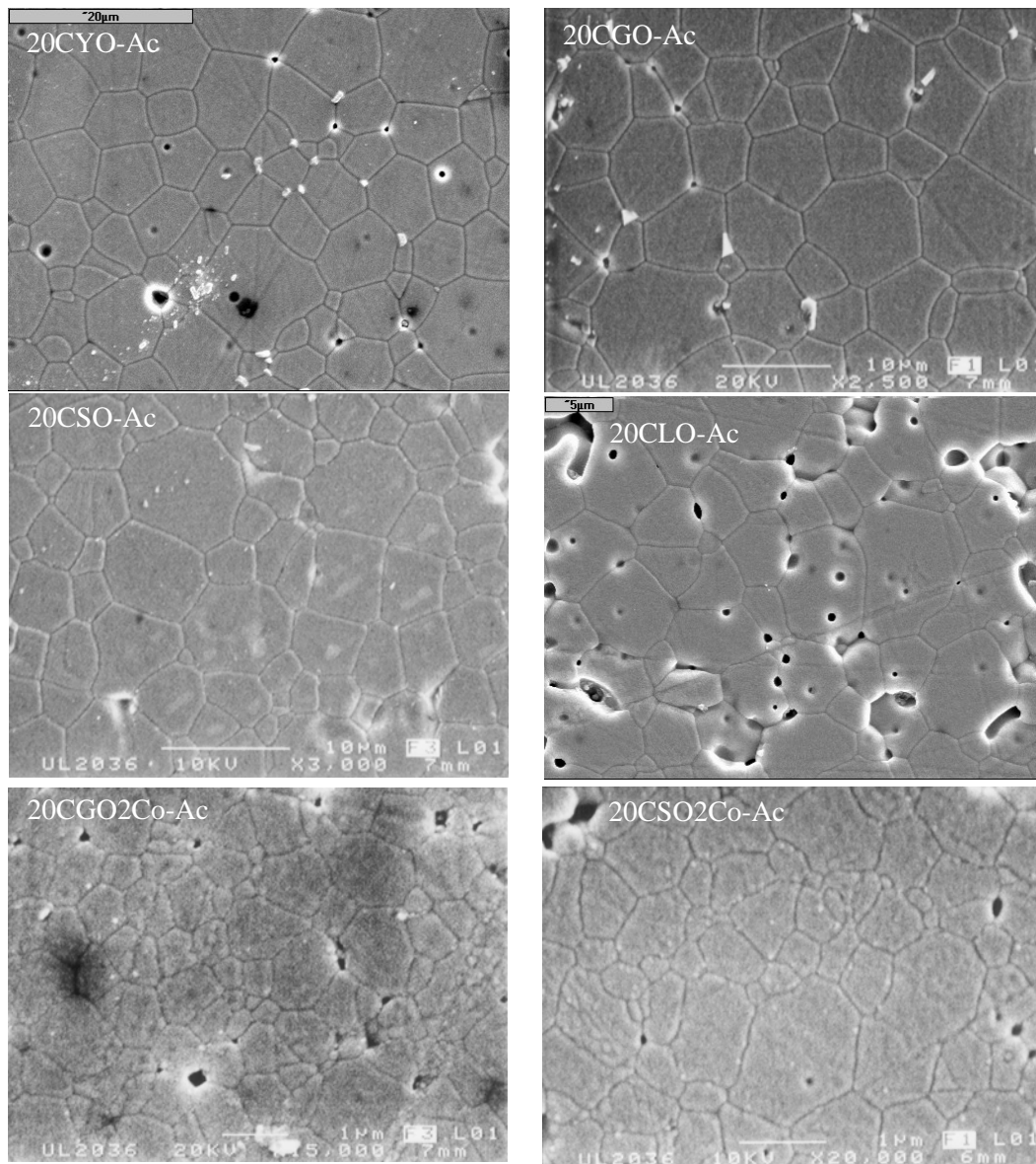
se presentan las temperaturas de sinterización, así como las densidades relativas y los tamaños de grano de los materiales sinterizados. En el método de acetil-acetona también se preservan las estructuras de fluorita para los compuestos con Co calcinados a 650 °C, y para los compuestos sin Co sinterizados a 1500 °C (Fig.4.2.3).



**Fig.4.2.3.**DRX de las muestras con Co calcinadas a 650 °C ,1 hora (A), y de las pastillas sin Co sinterizadas a 1500 °C, 10 horas (B). (Método de acetil-acetona)

En la Fig.4.2.4 se muestran algunos ejemplos de las microestructuras obtenidas mediante el método de acetil-acetona para pastillas sinterizadas, después de haber realizado el correspondiente tratamiento de revelado térmico (sección 3.1.2).

Nuevamente los tamaños de grano medio de las muestras con Co son inferiores a 1  $\mu\text{m}$ , mientras que los correspondientes a las muestras sin Co se encuentran en el rango de 5-



**Fig.4.2.4.** Imágenes de SEM de algunas pastillas sinterizadas (acetil-acetona).

8  $\mu\text{m}$  (Tabla 4.2.2). Los valores de densificación están entorno al 94-98% en todas las muestras, excepto las que emplearon el dopante de La preparadas por acetil-acetona, posiblemente debido a algún problema en el proceso de desagregado de las mismas.

#### 4.2.2. Propiedades de transporte iónico.

Para analizar las propiedades eléctricas se realizaron medidas de impedancia en el rango de 150-1000 °C, con un potencial aplicado de 250 mV y en el rango de frecuencias de 0.1-10<sup>6</sup> Hz. En la Fig.4.2.5 se presentan los resultados de las medidas de conductividad de

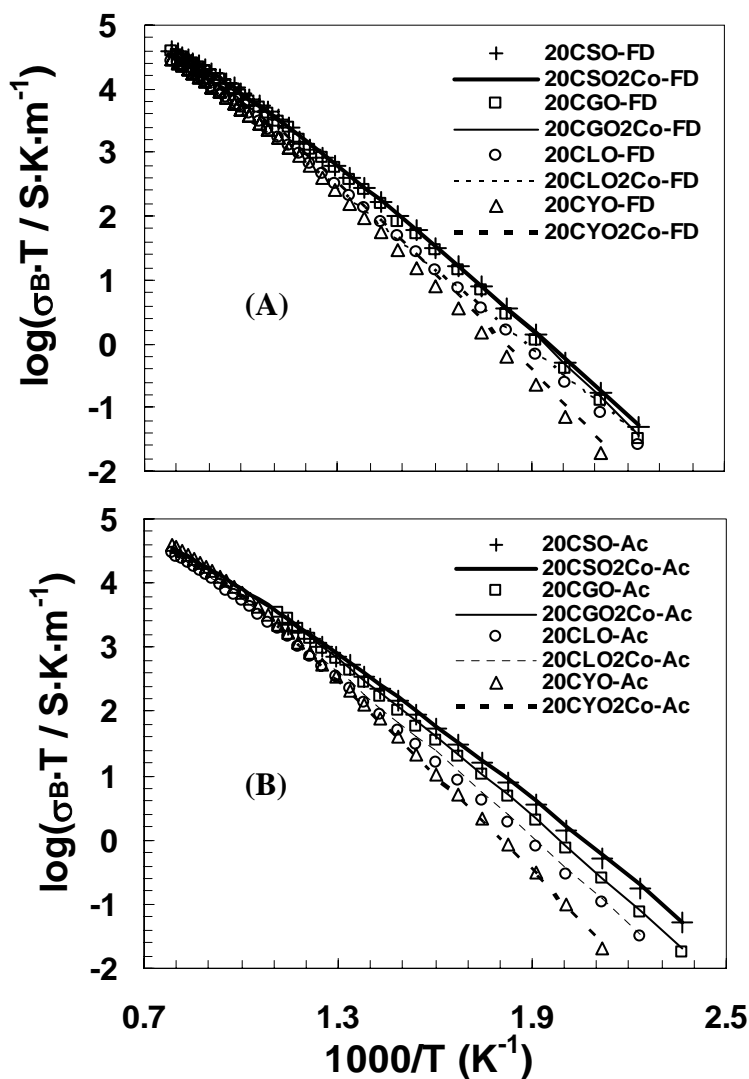


Fig.4.2.5. Conductividad de grano para: (A) liofilización y (B) acetil-acetona.

grano para las muestras preparadas por el método de liofilización (A) y por el método de acetil-acetona (B). Nuevamente, los resultados de las conductividades de grano a altas temperaturas fueron estimados a partir de los resultados de resistencia total, y de la extrapolación de los resultados de resistencia de límite de grano (sección 4.1.2).

Las muestras preparadas por los diferentes métodos revelaron algunas diferencias en el comportamiento del grano, tanto en la conductividad (Fig.4.2.5) como en las energías de activación (Tabla 4.2.3). En el rango de bajas temperaturas, la conductividad de grano de los compuestos sigue el orden:  $\sigma_B(\text{Sm}) > \sigma_B(\text{Gd}) > \sigma_B(\text{La}) > \sigma_B(\text{Y})$ . En el caso del método de acetil-acetona la diferencia entre las conductividades de las muestras es más pronunciada que en el caso del método de liofilización. Nuevamente, la adición de Co prácticamente no introduce variación en los valores de conductividad de grano, por lo que es de esperar que la mayor parte de este aditivo se concentre en el límite de grano.

<b>Tabla 4.2.3.</b> Energías de activación del grano a baja y alta temperatura ( $E_{aB-LT}$ y $E_{aB-HT}$ ), del límite de grano ( $E_{aGB}$ ) y de la conductividad total a baja temperatura ( $E_{aT-LT}$ ); $\Delta H_a$ es la entalpía de asociación de defectos.					
<b>Muestra</b>	<b><math>E_{aT-LT}</math> (eV)</b>	<b><math>E_{aB-LT}</math> (eV)</b>	<b><math>E_{aB-HT}</math> (eV)</b>	<b><math>\Delta H_a</math> (eV)</b>	<b><math>E_{aGB}</math> (eV)</b>
20CYOAc	1.03	1.02	0.67	0.35	1.07
20CGOAc	0.97	0.87	0.60	0.27	0.98
20CSOAc	1.01	0.78	-	-	0.99
20CLOAc	0.88	0.86	0.67	0.19	0.97
20CYO2CoAc	1.05	0.97	0.65	0.32	1.09
20CGO2CoAc	0.90	0.86	0.57	0.29	0.98
20CSO2CoAc	0.84	0.78	0.55	0.23	0.94
20CLO2CoAc	0.87	0.86	0.62	0.24	0.94
20CYOFD	1.01	1.00	0.70	0.30	1.10
20CGOFD	0.94	0.89	0.58	0.31	1.06
20CSOFD	0.95	0.85	0.59	0.26	0.99
20CLOFD	0.93	0.87	0.66	0.21	1.00
20CYO2CoFD	0.98	1.00	0.66	0.34	1.08
20CGO2CoFD	0.89	0.89	0.57	0.32	1.00
20CSO2CoFD	0.90	0.87	0.62	0.25	0.98
20CLO2CoFD	0.85	0.82	0.67	0.15	0.76

En la Fig.4.2.6 se representan los resultados de conductividad de límite de grano real, obtenidos utilizando la Eq.2.2.12, para liofilización (A) y acetil-acetona (B), y se aprecia que el método de preparación influye decisivamente en las propiedades de

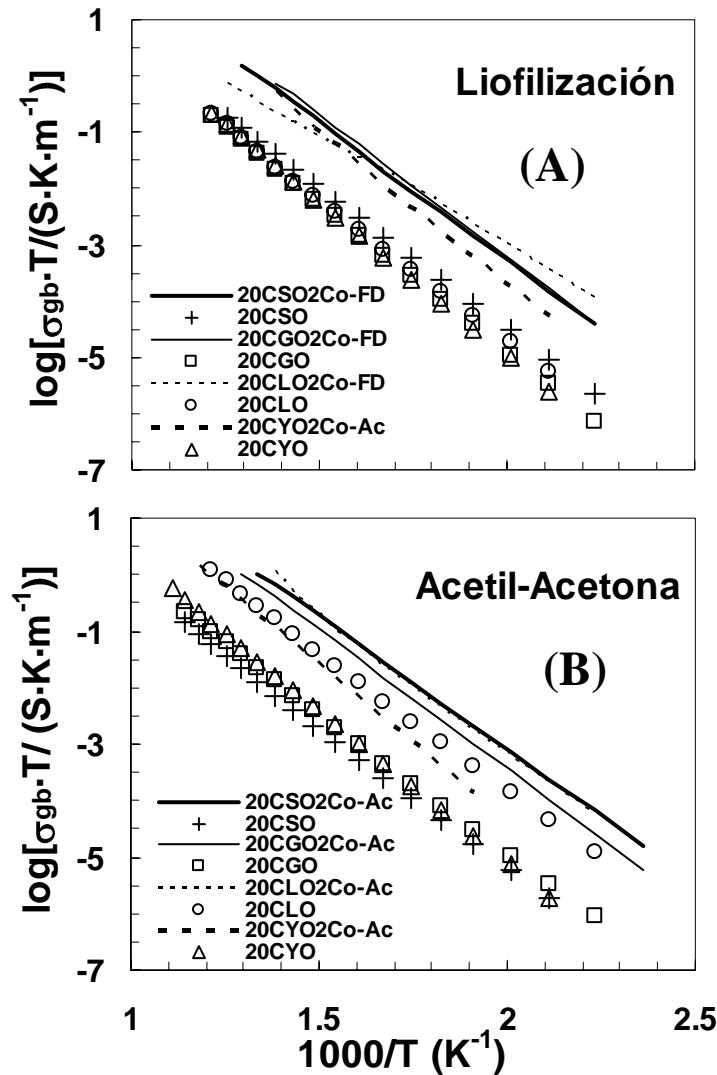


Fig.4.2.6. Conductividad de límite de grano para: (A) liofilización y (B) acetil-acetona.

conducción asociadas al límite de grano de las diferentes muestras. Si bien para la liofilización la conductividad del límite de grano sigue el orden  $\sigma_{GB}(\text{Sm}) > \sigma_{GB}(\text{Gd}) > \sigma_{GB}(\text{La}) > \sigma_{GB}(\text{Y})$ , para la acetil-acetona el orden es el de  $\sigma_{GB}(\text{La}) > \sigma_{GB}(\text{Gd}) > \sigma_{GB}(\text{Y}) > \sigma_{GB}(\text{Sm})$ . Nuevamente la adición de Co produce un aumento

sistemático en los valores de conductividad de todas ellas, afectando de manera más importante a las muestras más resistivas. Es de destacar que en las muestras sin Co, el método de acetyl-acetona produjo unas muestras con un límite de grano más resistivo que en la liofilización, posiblemente debido a que el propio método (acetyl-acetona) utiliza un mayor número y cantidad de reactivos que luego deben ser eliminados, y que pueden producir algún tipo de contaminación, que se traduzca en un efecto bloqueante en el límite de grano.

El análisis de la combinación de los efectos que producen el grano y el límite de grano de manera simultánea, fue realizado a través de la conductividad total (Fig.4.2.7). En la zona de bajas temperaturas se produce un aumento en la conductividad de las muestras con la adición de Co, mientras que en la zona de altas temperaturas la adición de Co no introduce grandes cambios en las propiedades de transporte iónico total. Esto es debido al mayor efecto que desempeña el límite de grano a bajas temperaturas, y al efecto que el Co ejerce sobre él. En cambio, a altas temperaturas, la conductividad total viene gobernada por la conductividad del grano, y como ya hemos visto, el Co prácticamente no influye en sus propiedades, por lo que la conductividad total no se verá muy afectada. En el rango de altas temperaturas todas las muestras convergen aproximadamente a los mismos valores de conductividad, debido a que la totalidad de las vacantes se pueden considerar como libres y que participan en el proceso de conducción, desapareciendo la asociación de defectos ( $\text{Ln}_{\text{Ce}} \cdot \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ). En la región de bajas temperaturas, las muestras con un límite de grano más resistivo son las que presentan valores de conductividad más bajos, esto es, las de Sm en el método de acetyl-acetona y las de Y en el método de liofilización. Las muestras más conductoras son las de 20CSO2Co-Ac en la acetyl-acetona, y las de 20CGO2Co-FD y 20CSO2Co-FD en la liofilización, con unos valores de conductividad muy semejantes.

En la Fig. 4.2.8, se muestra la representación de la conductividad de grano y de la conductividad total, con y sin Co, en función del radio iónico del dopante trivalente (Tabla 4.2.4). Se observa que la conductividad del grano aumenta al aumentar el radio iónico, desde el Y hasta el Sm, pero luego para el La la conductividad disminuye nuevamente. En algunas referencias anteriores (Eguchi, 1992; Mogensen, 2000) se encontraron comportamientos similares para los resultados de conductividad total, existiendo un máximo para las muestras con Sm.



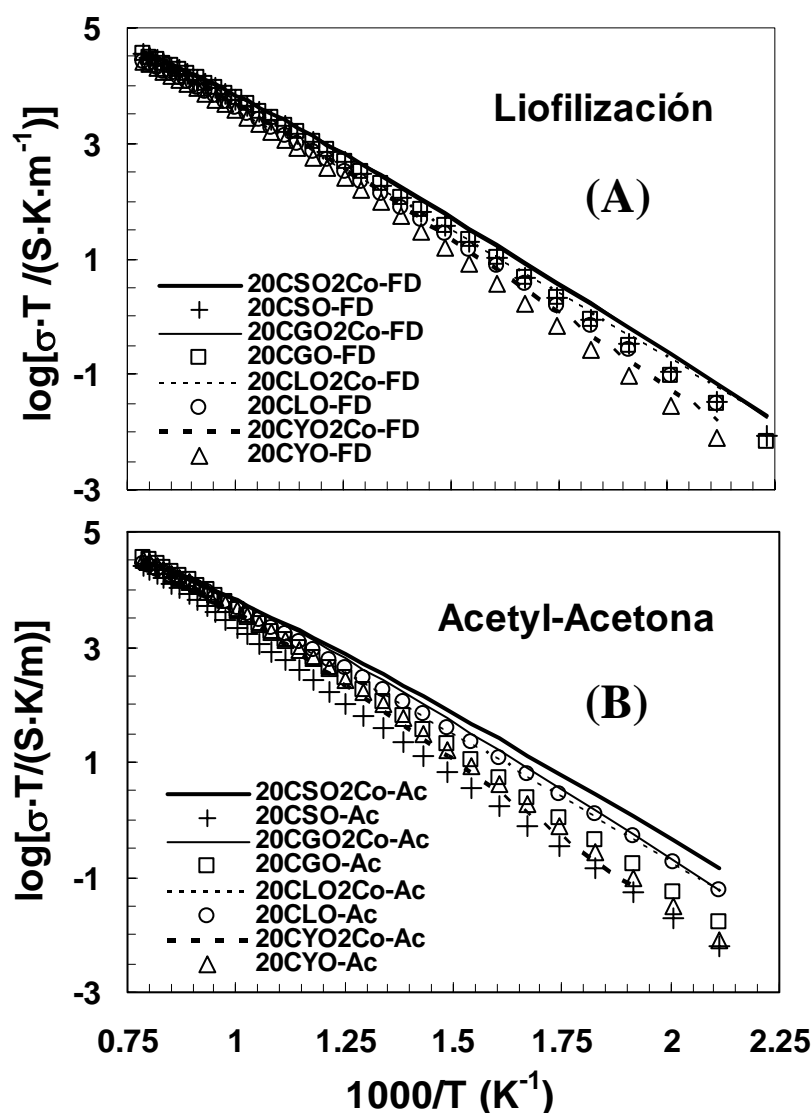


Fig.4.2.7. Conductividad total para A) liofilización y B) acetil-acetona.

En nuestros resultados de las muestras liofilizadas (FD), la conductividad total presenta aproximadamente el mismo comportamiento que la conductividad de grano, mientras que en las muestras preparadas a partir del método de acetil-acetona (Ac) el comportamiento es muy diferente. Debido a que la conductividad total está altamente influenciada por el límite de grano, el estudio del comportamiento de la conductividad total como función del radio iónico del dopante es algo impreciso, por lo que a partir de él no se deben extraer conclusiones definitivas respecto a las propiedades de transporte del material.

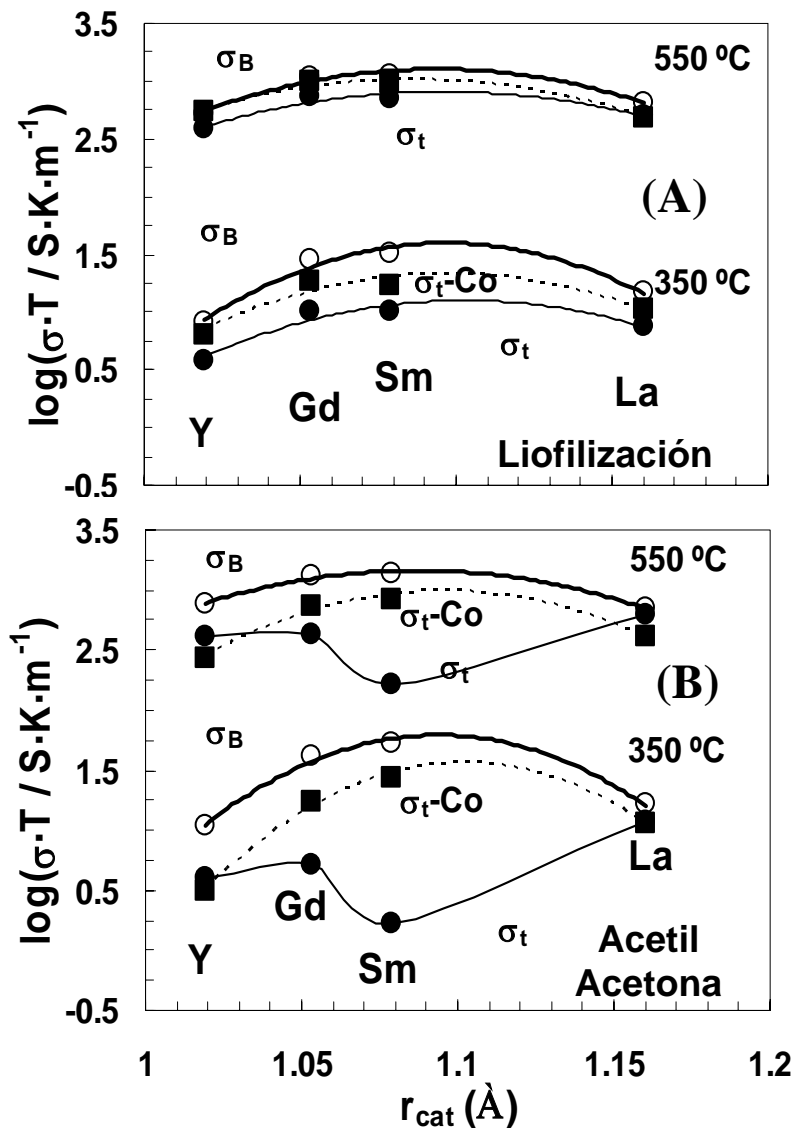


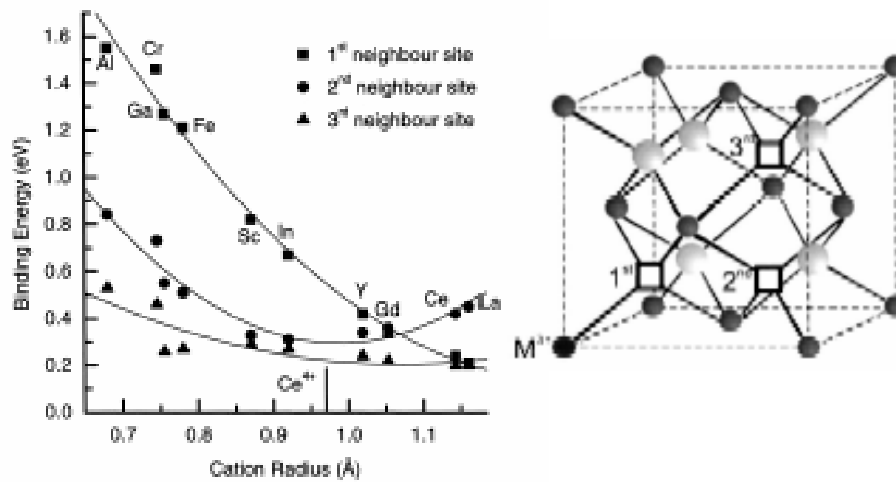
Fig.4.2.8. Conductividad total (con y sin Co) y de grano, en función del radio iónico del dopante trivalente para: A) liofilización y B) acetil-acetona.

Así, la conductividad total en las muestras Ac está mucho más afectada por el límite de grano que las muestras FD, debido al mayor efecto bloqueante que éste produce en las primeras, mientras que el comportamiento de la conductividad de grano es similar en los dos tipos de preparativas (Fig.4.2.8). Butler *et al* (Butler, 1983) publicaron los valores experimentales y calculados para la energía de enlace entre el catión dopante y la vacante de oxígeno, como función del radio iónico del catión (en su caso:  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) (Tabla 4.2.4). La energía de enlace encontrada para la muestra de ceria dopada con La fue

claramente inferior a la encontrada para la muestra de ceria dopada con Y, lo que parece indicar la razón de obtener una mayor conductividad de bulk en las muestras con La que en las de Y, en el rango de bajas temperaturas. Además, encontraron un mínimo de energía para la muestra con Gd, lo que también está en buen acuerdo con nuestros resultados, teniendo en cuenta que ellos no estudiaron el caso del dopante de Sm.

<b>Tabla 4.2.4.</b> Radios iónicos seleccionados (Shannon, 1976)	
<b>Catión dopante</b>	<b>Radio iónico (Å)</b>
Y <sup>3+</sup>	1.019
Gd <sup>3+</sup>	1.053
Sm <sup>3+</sup>	1.079
La <sup>3+</sup>	1.160
Radio crítico (Kim, 1989)	1.038
Ce <sup>4+</sup>	0.970
Ce <sup>3+</sup>	1.143

Kilner *et al.* (Kilner, 1982a; 1983) estudiaron el efecto del radio del dopante usando el factor  $R = (r_{\text{dopante}}/r_{\text{huésped}})$  y concluyeron que si  $R \leq 1$ , la energía de asociación de defectos es muy grande. A su vez, Kim (Kim, 1989) encontró un valor de radio crítico que no varía el volumen de la celda del huésped, y concluyó que los mejores valores de conductividad se obtendrían de aquellos dopantes con un valor iónico más próximo al radio crítico. En definitiva, los mejores resultados para las muestras con Sm y Gd posiblemente se deben al hecho de que estos dopantes minimizan los cambios en los parámetros de celda (Kim, 1989; Steele, 2000a; Mogensen, 2000; Kleinlogel, 2000a; Yamamoto, 2000), y son menos favorables a la formación de defectos asociados. Esto último es consistente con medidas de simulación atómica realizadas por Minervini *et al* (Minervini, 1999), basadas en una combinación entre la interacción coulombiana y el efecto de la relajación de la red, en las que obtuvieron la energía de enlace de los defectos  $(Ln_{\text{Ce}^{\cdot-}} \cdot V_{\text{O}^{\cdot\cdot}})^*$  (sección 2.1). En su estudio se considera el análisis en función del radio catiónico del ion dopante, y teniendo en cuenta

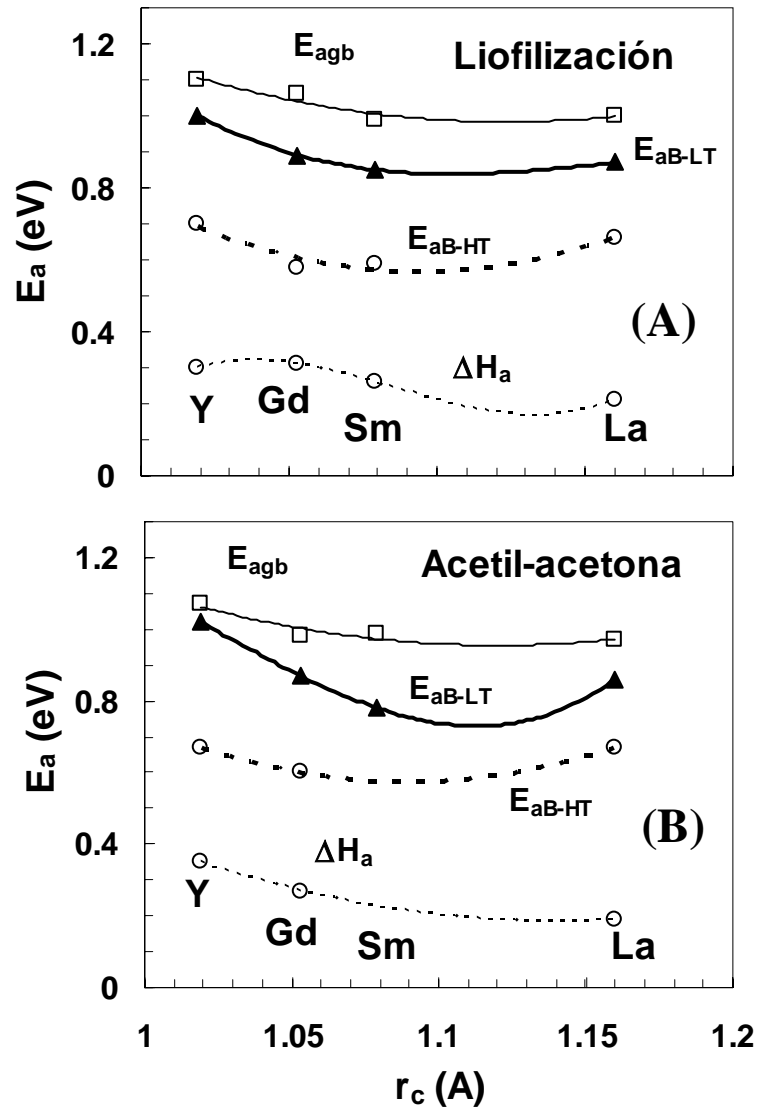


**Fig.4.2.9.** Energías de asociación de defectos en los materiales a base de ceria dopada con diferentes cationes trivalentes (Minervini , 1999).

la asociación del catión trivalente con las vacantes que se encuentran como primeros, segundos y terceros vecinos en la estructura de la fluorita (Fig.4.2.9).

En la Fig.4.2.9 se aprecia un claro descenso en la energía de enlace de la asociación  $(Ln_{Ce'} \cdot V_O'')$  a primeros vecinos a medida que el radio catiónico aumenta. Por otro lado, la asociación a segundos vecinos presenta una disminución de la energía con el aumento del radio catiónico hasta un cierto valor, a partir del cual la energía comienza a aumentar. La energía de asociación a terceros vecinos es claramente inferior y por tanto en términos totales es menos influyente. En términos de estabilidad de los defectos asociados, estos resultados concuerdan con nuestros resultados de conductividad, ya que indican que la asociación  $(Ln_{Ce'} \cdot V_O'')$  es menos favorable de mantenerse estable a medida que el radio catiónico aumenta (interacción con los primeros vecinos) hasta llegar a un valor de radio iónico ( $r_i \sim 1.08-1.09 \text{ \AA}$ ) a partir del cual la influencia de la asociación con los segundos vecinos produce un aumento en la energía de asociación total. Como consecuencia de lo anterior, es de esperar un comportamiento como el obtenido en nuestros resultados para la conductividad iónica del grano (sobre todo a baja temperatura) en los que  $\sigma_{B(Sm)} > \sigma_{B(Gd)} > \sigma_{B(La)} > \sigma_{B(Y)}$ . Es de destacar que el  $Sm^{3+}$ , cuyo radio iónico es  $r_i = 1.079 \text{ \AA}$ , se encuentra en una zona en la que la energía de asociación de los defectos es probablemente algo inferior a la del  $Gd^{3+}$ , mostrando por esta razón un valor de conductividad ligeramente superior, sobre todo a baja temperatura donde la asociación de defectos es más evidente.

En la Fig.4.2.10 se muestra una representación de las energías de activación experimentales obtenidas para las diferentes muestras en función del radio del catión trivalente. En ella aparecen representadas las energías de activación del grano, a alta y baja temperatura ( $E_{aB-HT}$  y  $E_{aB-LT}$ , respectivamente), del límite de grano ( $E_{agb}$ ) y la energía de asociación de defectos ( $\Delta H_a$ ), obtenida como diferencia de las energías de activación del grano a baja y alta temperatura (sección 2.1).



**Fig.4.2.10.** Energías de activación de los procesos de grano a baja y alta temperatura ( $E_{aB-LT}$ ,  $E_{aB-HT}$ ), de límite de grano ( $E_{agb}$ ), y entalpía de asociación de defectos ( $\Delta H_a$ ).

En la Fig.4.2.10 el comportamiento de la  $E_{aB-LT}$  es muy similar al predicho por Minervini *et al* (Minervini, 1999) para la asociación de los defectos, con un descenso de los valores a medida que el radio catiónico aumenta, hasta alcanzar un mínimo en el entorno del  $Sm^{3+}$ , y a continuación un aumento de los mismos con el aumento del radio catiónico. Sin embargo, los resultados de  $E_{aB-HT}$  y  $\Delta H_a$  parecen indicar que las grandes diferencias existentes en la conductividad de grano, sobre todo en los casos de 20CGO y 20CSO respecto a 20CLO y 20CYO, no se deben únicamente a un efecto en la entalpía de asociación de los defectos ( $\Delta H_a$ ), sino que también pueden verse afectados por un aumento en la entalpía de migración iónica ( $\Delta H_m = E_{aB-HT}$ ) para las muestras con  $Y^{3+}$  y  $La^{3+}$  (sección 2.1), que influye también en el descenso de su conductividad de interior de grano.

El efecto que el Co ejerce sobre el límite de grano queda muy bien reflejado en la conductividad total de la Fig.4.2.8. Las muestras sin Co tienen unas conductividades totales que se alejan mucho del comportamiento del grano, debido al efecto bloqueante del límite de grano. En particular, en las muestras de Gd y Sm preparadas por el método de acetil-acetona, dicho efecto bloqueante se vuelve muy grande (posiblemente por la presencia de impurezas), por lo que estas composiciones presentan unos valores de conductividad total muy bajos. Sin embargo, la adición de Co produce un gran aumento de la conductividad del límite de grano, como ya hemos visto, y esto se refleja en el aumento de la conductividad total. De esta manera, las conductividades totales de las muestras con Co siguen el mismo comportamiento en función del radio iónico que las conductividades del grano, con unos valores de conductividad mucho más próximos a ellos. El efecto del Co en las muestras preparadas por liofilización es menos drástico, en cuanto que las muestras sin Co tienen unos valores de conductividad de límite de grano más altos que los de las muestras de acetil-acetona. Aún así, sigue existiendo una apreciable mejoría de la conductividad total al adicionar el Co, acercándose los valores a los de la conductividad de grano.

En el caso de las muestras liofilizadas, considerando que la presencia de impurezas es despreciable (o al menos no afecta a los contactos grano-grano), podemos atribuir el efecto bloqueante del límite de grano al potencial de cargas espaciales, al igual que ya hicimos en la sección 4.1 (Fig.4.2.11). En primer lugar, en las muestras sin Co se observa una apreciable diferencia entre los valores de los potenciales espaciales correspondientes a cada una de ellas, existiendo una tendencia a que el potencial disminuya a medida que el

radio catiónico del dopante trivalente aumenta (exceptuando el caso del  $Y^{3+}$ , que presenta el valor de potencial más bajo a pesar de poseer el radio catiónico más pequeño (Tabla 4.2.4)). Debido a que el potencial de cargas espaciales en el límite de grano es atribuido a la segregación selectiva del dopante trivalente (sección 4.1.2.2), es de esperar que a medida que el radio catiónico del dopante trivalente aumenta, exista una mayor dificultad para que éste segregue en el límite de grano, produciéndose así una disminución del potencial espacial de cargas en el mismo. Por otro lado, en la sección 4.1.2.2 obtuvimos unos valores

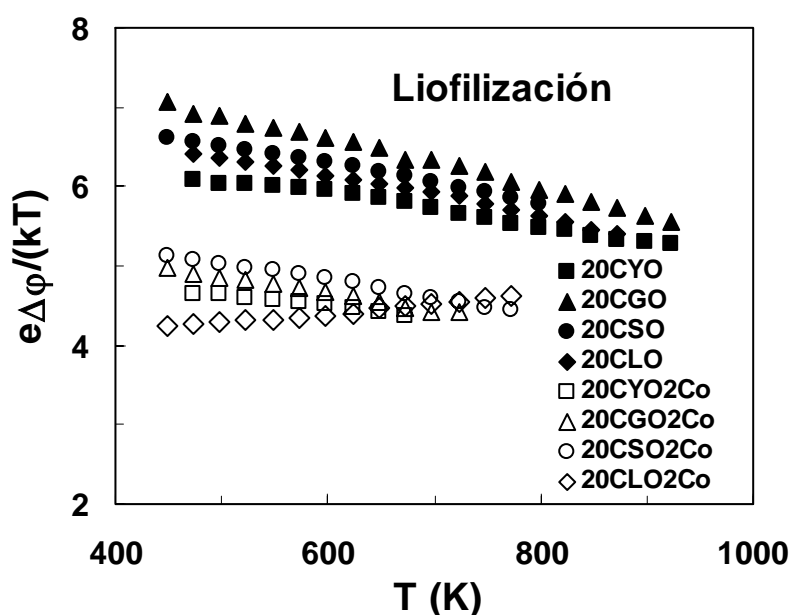


Fig.4.2.11. Potencial espacial de cargas (normalizado) en la interfase “core”-capa de cargas espaciales para las muestras liofilizadas.

de potencial de cargas espaciales que disminúan a medida que la cantidad de dopante aumentaba, lo que también coincidió con un aumento en la energía de asociación de defectos del tipo  $(Ln_{Ce'} \cdot V_O^{''})'$  en la estructura del material. Esto sugiere una disminución de la segregación del dopante trivalente a medida que aumenta la asociación del mismo con las vacantes en el interior del grano, siendo tanto más apreciable a medida que la entalpía de asociación de los defectos es mayor. Esto podría dar explicación a los resultados de menor potencial espacial de la muestra de 20CYO, ya que su energía de activación de grano a baja temperatura es muy superior a la de las otras muestras (Figs. 4.2.5 y 4.2.10). Esto limitaría la segregación del dopante trivalente en el límite de grano, debido a que se encuentra más

ligado a las vacantes de oxígeno en el interior del grano, sobre todo a las temperaturas más bajas. Las ligeras discrepancias entre los valores de  $\Delta H_a$  y  $E_{aB-LT}$  pueden ser debidas a un apreciable error de precisión en los primeros, debido a que son obtenidos a partir de resultados extrapolados, mientras que  $E_{aB-LT}$  se obtiene directamente de los resultados experimentales.

Los resultados obtenidos para las muestras con Co, confirman nuevamente un claro descenso en el potencial de cargas espaciales, sugiriendo otra vez que el aumento de la conductividad asociado a la introducción de este aditivo posiblemente está relacionado con un menor efecto de segregación del dopante trivalente en el límite de grano.

En resumen, en esta sección hemos comprobado cómo el método de preparación de las muestras influye de manera fundamental en las propiedades del límite de grano, y como consecuencia en la conductividad total. Así pues, en las muestras cuya pureza no se encuentre garantizada no es fácil encontrar una relación entre las propiedades del límite de grano y el tipo de dopante. Por otro lado, la adición de Co produce una gran mejora de las propiedades de conducción iónica del límite de grano, y por tanto una disminución de su efecto bloqueante sobre la conductividad total. Las muestras con una conductividad de grano mayor y una alta conductividad de límite de grano (al añadir el Co), son las que presentan unos valores superiores de conductividad total. El estudio de la conductividad en función del radio iónico del dopante trivalente, mostró que las muestras más conductoras son aquellas que utilizan como dopante el Gd y el Sm, siendo el límite de grano nuevamente fundamental para determinar cual de las dos es más eficiente. En el método de acetil-acetona, las propiedades de las muestras dopadas con Co fueron superiores en los compuestos con Sm que en los compuestos con Gd. En el método de liofilización las muestras con Sm y con Gd presentaron unos comportamientos bastante similares.

El proceso de conducción en el límite de grano se atribuye a la capa de cargas espaciales, al menos en las muestras liofilizadas, explicando así el efecto producido tras el uso de diferentes tipos de cationes trivalentes, y/o la introducción del aditivo de Co.



### 4.3. Efecto de la temperatura de sinterización en las propiedades de transporte iónico de las muestras de Ceria con aditivo de Co.

En esta sección haremos un estudio de las propiedades de transporte iónico de muestras de ceria con Co, en función de la temperatura de sinterización de las mismas.

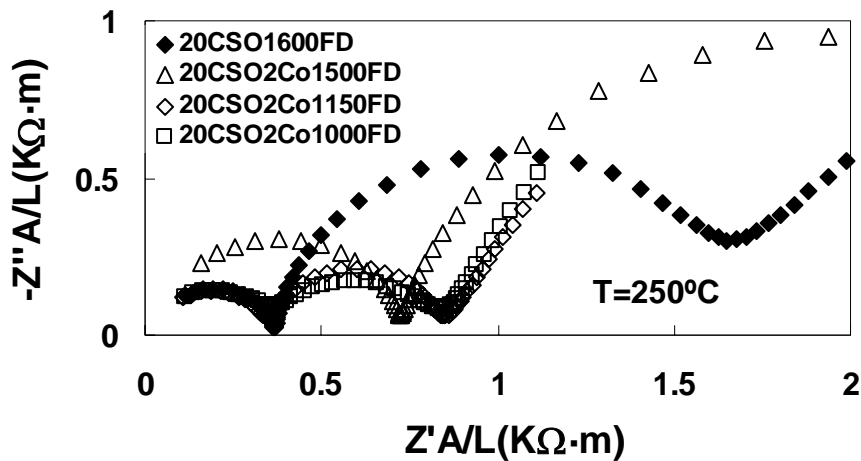
Las composiciones empleadas (20CGO, 20CSO y 20CLO) se prepararon a partir del método de liofilización, y a continuación se añadió Co en la proporción de 2 mol% (sección 4.1). Luego, las muestras con Co fueron sinterizadas a 1000, 1150 y 1500 °C, mientras que las muestras sin Co fueron sinterizadas a 1600 °C (Tabla 4.3.1).

<b>Tabla 4.3.1.</b> Composición, notación, temperatura y tiempo de precalcinación y densificación de las muestras estudiadas en esta sección 4.3			
Composición	Notación	T <sub>s</sub> (°C)	Densific.(%)
Ce <sub>0.80</sub> Gd <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub>	20CGO1600FD	1600 (10h)	96
Ce <sub>0.80</sub> Gd <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub> +2% Co	20CGO2Co1500FD	1500 (10h)	79
Ce <sub>0.80</sub> Gd <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub> +2% Co	20CGO2Co1150FD	1150 (10h)	98
Ce <sub>0.80</sub> Gd <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub> +2% Co	20CGO2Co1000FD	1000 (10h)	95
Ce <sub>0.80</sub> Sm <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub>	20CSO1600FD	1600 (10h)	96
Ce <sub>0.80</sub> Sm <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub> +2% Co	20CSO2Co1500FD	1500 (10h)	80
Ce <sub>0.80</sub> Sm <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub> +2% Co	20CSO2Co1150FD	1150 (10h)	94
Ce <sub>0.80</sub> Sm <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub> +2% Co	20CSO2Co1000FD	1000 (10h)	92
Ce <sub>0.80</sub> La <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub>	20CLO1600FD	1600 (10h)	98
Ce <sub>0.80</sub> La <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub> +2% Co	20CLO2Co1500FD	1500 (10h)	91
Ce <sub>0.80</sub> La <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub> +2% Co	20CLO2Co1150FD	1150 (10h)	97

La temperatura de sinterización influyó de manera determinante en la densificación de las distintas muestras (Tabla 4.3.1). Las muestras sin Co presentaron una densificación apreciable (~96-98%) después de calcinadas a 1600 °C durante 10 horas. Por otro lado, la utilización del Co como agente sinterizante sólo es eficiente a temperaturas relativamente bajas (1000 y 1150 °C), densificando mejor las de 1150 °C, y perdiendo su eficacia totalmente al calcar a 1500 °C, posiblemente debido a que la volatilización parcial del Co perjudica el proceso de sinterización.

En la Fig.4.3.1 se presenta un ejemplo de los espectros de impedancia obtenidos a 250 °C para las muestras con Sm como dopante, y se observa que el comportamiento de las muestras con Co es bien diferenciado en función de la temperatura de sinterización utilizada. En principio, el comportamiento del interior del grano para la muestra sin Co es

similar al de las muestras con Co sinterizadas a temperaturas relativamente bajas (1000 y 1150 °C), lo que parece indicar que a esas temperaturas el Co no se ha incorporado dentro de la red cristalina, o al menos no lo ha hecho de manera apreciable. En cambio, la muestra con Co calcinada a la temperatura de 1500 °C presenta una resistencia de interior de grano bastante superior a la obtenida en las demás muestras, sugiriendo una disolución apreciable del Co en el interior de los granos, que es posiblemente responsable de un aumento en la asociación de defectos, que disminuye la conductividad de grano. Por otro lado, la



**Fig.4.3.1.** Espectros de impedancia de las muestras de 20CSO con y sin Co sinterizadas a diferentes temperaturas.

resistencia asociada al límite de grano parece sufrir un claro descenso en las muestras con Co cuando son calcinadas a baja temperatura (1000 y 1150 °C) a pesar de poseer previsiblemente un tamaño de grano muy inferior. La eficiencia en el descenso de la resistencia del límite de grano desaparece totalmente cuando la muestra con Co se sinteriza a 1500 °C, debido a la desaparición de la mayor parte de este aditivo y al descenso en la densificación de la muestra (Tabla 4.3.1).

En la representación de Arrhenius para la conductividad de interior de grano de las distintas muestras (Fig.4.3.2) se confirma que el Co no ejerce un efecto demasiado drástico sobre las propiedades del mismo, cuando las muestras se sinterizan a 1000 y 1150 °C, existiendo un claro descenso de la conductividad para las muestras sinterizadas a 1500 °C (Pérez-Coll, 2004), sobre todo para el Gd y el Sm. En las muestras de La, el efecto del Co en el interior de grano es prácticamente despreciable, incluso para la muestra sinterizada a

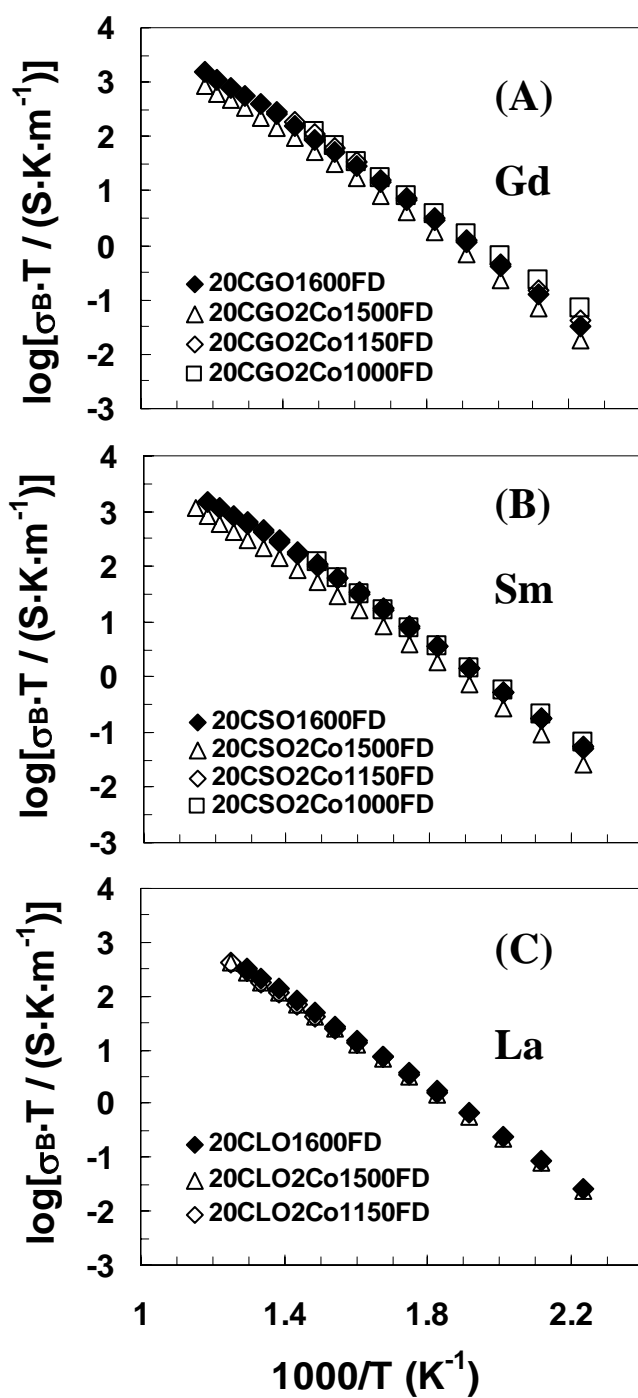


Fig.4.3.2. Conductividad de grano de las muestras con y sin Co sinterizadas a diferentes temperaturas.

1500 °C, posiblemente debido a que en este caso su disolución en el interior de la red es mucho menor que para los casos de Gd y Sm. Además, el hecho de haber obtenido una densificación apreciablemente superior en el caso de 20CLO2Co1500 respecto a 20CSO2Co1500 y 20CGO2Co1500 parece corroborar esta suposición, ya que sugiere que una mayor parte del aditivo se encuentra presente en el límite de grano.

**Tabla 4.3.2.** Energías de activación de las conductividades de grano a baja temperatura ( $E_{aB-LT}$ ) y límite de grano ( $E_{aGB}$ ), en muestras dopadas con Co y sinterizadas a diferentes temperaturas .

Muestra	$E_{aB-LT}$ (eV)	$E_{aGB}$ (eV)
20CGO2Co1000	0.86	0.96
20CGO2Co1150	0.89	1.00
20CGO2Co1500	0.92	1.08
20CSO2Co1000	0.86	0.99
20CSO2Co1150	0.87	0.98
20CSO2Co1500	0.89	1.03
20CLO2Co1150	0.82	0.76
20CLO2Co1500	0.87	0.95

Asimismo, en las muestras con Co la energía de activación del “bulk” va aumentando ligeramente a medida que la temperatura de sinterización aumenta (Tabla 4.3.2). Al sinterizar las muestras a alta temperatura, pequeñas cantidades de Co se introducen en la red cristalina (Dontsov, 1972; Kharton, 2001b; Chen, 2003), lo que da lugar a la creación de nuevas vacantes de oxígeno. Esto puede dar lugar a que se produzca un aumento de las interacciones entre los diferentes defectos (vacantes de oxígeno y cationes trivalentes), que disminuirían la conductividad iónica y aumentarían la energía de activación (Fagg, 2003; Pérez-Coll, 2005a). También, es posible que parte del Co introducido en el interior de grano ocupe posiciones intersticiales, eliminándose así vacantes de oxígeno y disminuyendo la conductividad del propio grano (Lewis, 2002).

La representación de Arrhenius del efecto resistivo del límite de grano (Fig.4.3.3). no es ideal para estudiar el comportamiento de la conductividad del límite de grano en

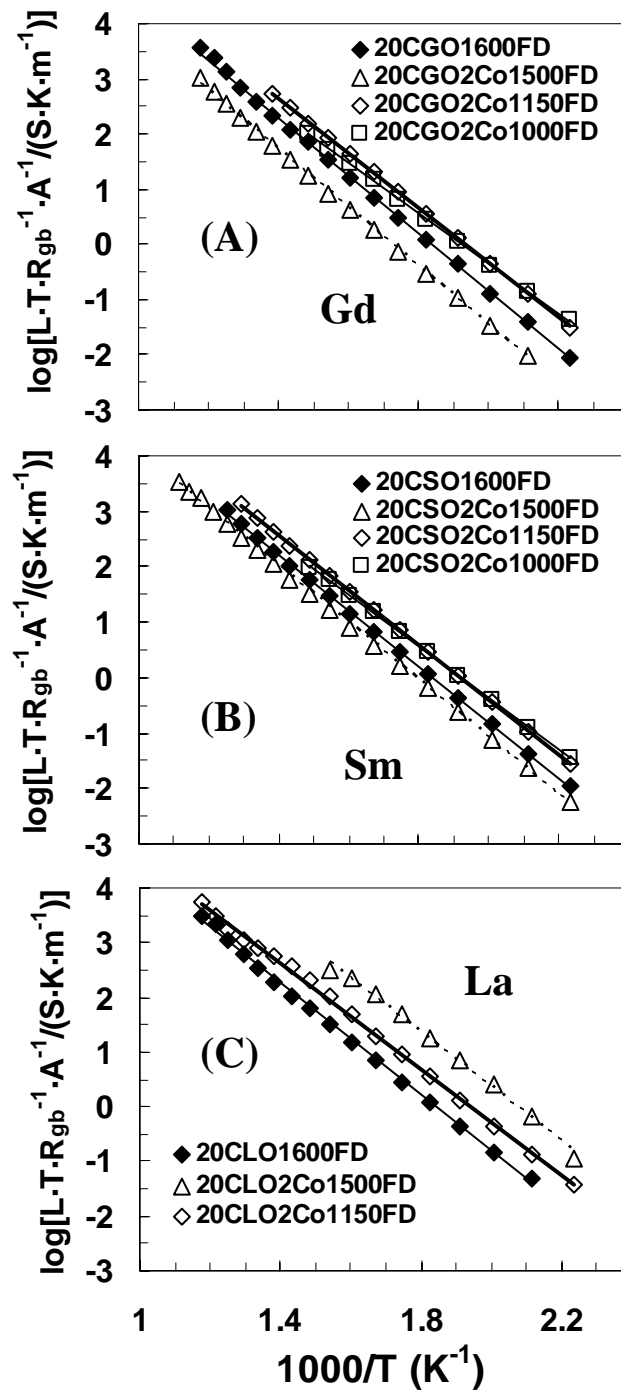


Fig.4.3.3. Efecto macroscópico del proceso de conducción del límite de grano de las muestras con y sin Co, sinterizadas a diferentes temperaturas.

cuanto a la naturaleza del proceso, ya que no tiene en consideración los efectos producidos por las variaciones microestructurales (p.ej. tamaño de grano y espesor de límite de grano) (sección 4.1.2), sin embargo, revela el comportamiento resistivo total del límite de grano, por lo que su análisis también presenta una gran importancia.

Las muestras con Co sinterizadas a baja temperatura (1000 y 1150 °C) presentan un efecto menos resistivo de límite de grano que las muestras sin Co, mientras que las muestras con Co sinterizadas a 1500 °C mostraron un efecto más resistivo que las muestras sin Co, para los casos del Gd y el Sm. Para el caso del La, el límite de grano de todas las muestras con Co es menos resistivo que el de la muestra sin Co, sugiriendo nuevamente que en esta muestra la presencia de Co en el límite de grano es todavía apreciable para la temperatura de sinterización de 1500 °C. El Modelo de Brick Layer (sección 2.2) predice un aumento en la resistencia total del límite de grano en las muestras con tamaños de grano inferiores (generalmente muestras sinterizadas a temperaturas inferiores), algo que en principio no se cumple en los resultados presentados en la Fig.4.3.3. Esto nos indica la existencia de cambios reales en las propiedades de transporte del límite de grano con el aditivo de Co y con la temperatura de sinterización, que no pueden ser atribuidos simplemente a cambios en las microestructuras (p.ej. tamaño de grano) (Pérez-Coll, 2005a, 2005b).

Para evaluar las diferencias reales en la conductividad del límite de grano de las muestras con diferentes microestructuras y composiciones, ésta aparece representada en la Fig.4.3.4 a partir de los valores obtenidos según la Eq.2.2.12, donde los efectos microestructurales han sido eliminados, y el comportamiento corresponde con la propia naturaleza de conducción del proceso. Los resultados confirman un claro aumento de la conductividad del límite de grano para todas las muestras con Co que fueron calcinadas a las temperaturas relativamente bajas de 1000 y 1150 °C (Kleinlogel, 2000a; Pérez-Coll, 2005a). Este aumento, que alcanza en ocasiones incluso dos órdenes de magnitud, es superior en las muestras sinterizadas a 1000 °C que en las de 1150 °C, y desaparece totalmente en las muestras sinterizadas a 1500 °C, para los casos del Gd y el Sm, y se mantiene todavía importante en la muestra de 20CLO1500. Esto indica nuevamente que la presencia del Co en el límite de grano se manifiesta fundamental en la mejora de las propiedades de transporte del mismo y confirma una mayor presencia de Co en el límite de grano de la

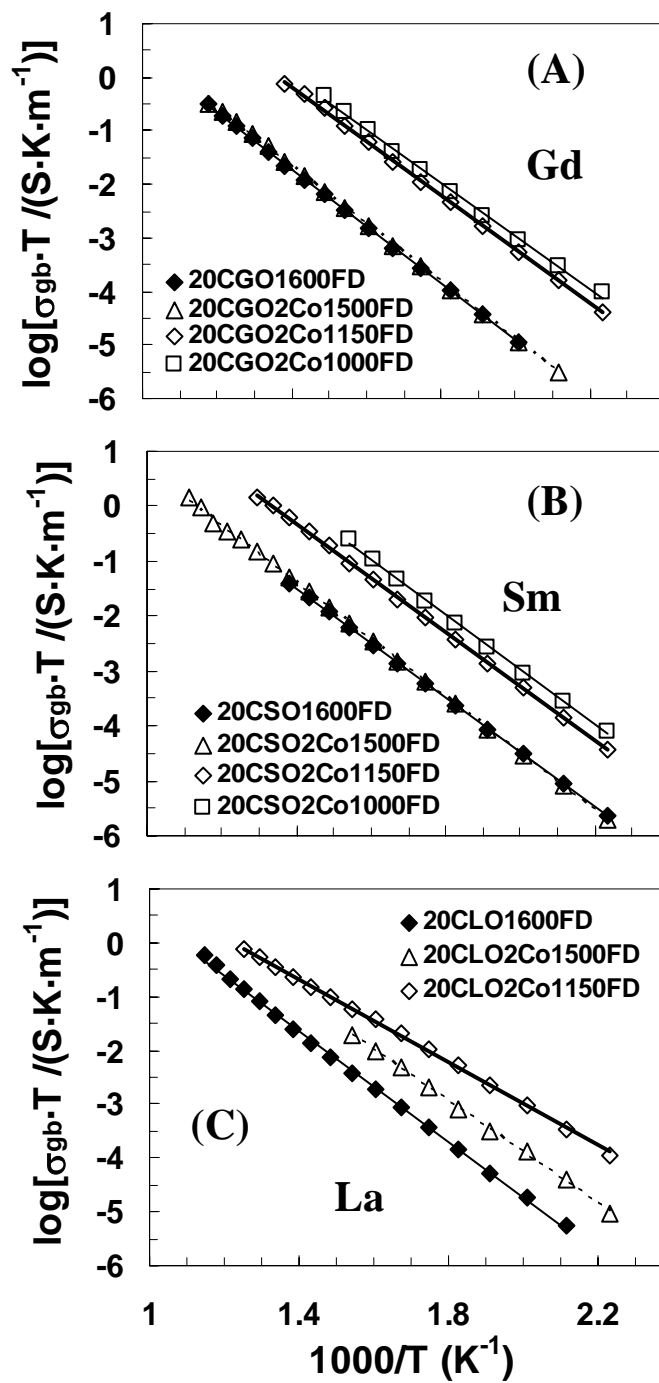


Fig.4.3.4. Conductividad “específica” de límite de grano de las muestras con y sin Co, sinterizadas a diferentes temperaturas.

muestra de 20CLO2Co1500, y que en 20CGO2Co1500 y 20CSO2Co1500 la práctica totalidad del aditivo ha desaparecido del mismo.

Los cambios en los valores de energía de activación del límite de grano para el Gd y el Sm (Tabla 4.3.2 y Fig.4.3.4), aunque señalan hacia un aumento con el ascenso de la temperatura de sinterización, son relativamente pequeños, lo que sugiere que los principales cambios en el comportamiento de límite de grano son debidos a diferencias en la concentración de aditivos (Co y posiblemente incluso Gd), y no tanto a contaminaciones por otras impurezas del tipo SiO<sub>2</sub>. Medidas de EDX han demostrado que el Co segrega en el límite de grano en las muestras 20CGO2Co sinterizadas a temperaturas relativamente bajas (Pérez-Coll, 2005a). Para temperaturas de sinterización más elevadas, el Co segrega mayoritariamente en múltiples contactos entre granos, a la vez que el contenido del mismo en el límite de grano disminuye. Lewis *et al* (Lewis, 2000) identificaron regiones aisladas de Co conteniendo trazas de sílice en muestras de 10CGO+1%Co sinterizadas a temperaturas inferiores a 1000 °C. En dicho trabajo argumentaron que la capa amorfa de óxido de cobalto segregada en el límite de grano podría actuar como “limpiadora” de impurezas, en cuanto a que es capaz de aislarlas en pequeñas segregaciones, aumentando así la conductividad.

Por otro lado, los mismos autores (Lewis, 2002) obtuvieron conductividades del límite de grano superiores para las muestras de 10CGO sin Co, y argumentaron que las diferencias respecto al trabajo anterior se deben a diferencias de pureza en los compuestos de CGO. Otros autores (Kleinlogel, 2000a) obtuvieron un aumento de la conductividad de límite de grano para las muestras con Co sinterizadas durante tiempos cortos, disminuyendo su valor a medida que el tiempo de sinterización aumentó, y aproximándose al de 20CGO sin Co. Zhang *et al* (Zhang, 2003b, 2004b) obtuvieron una gran disminución de la conductividad de límite de grano al añadir Co sobre muestras de 20CGO, en las que previamente se había añadido impurezas de SiO<sub>2</sub>. Esta disminución ocurrió en menor grado para 20CGO pura, por lo que asignaron el efecto negativo sobre el límite de grano a una reacción entre el SiO<sub>2</sub> y el Co, que produce una redistribución de las impurezas (SiO<sub>2</sub>) que aumentan el efecto bloqueante del límite de grano. Es de destacar que muchos de los análisis precedentes se basan en el estudio del efecto resistivo total del límite de grano, existiendo además grandes diferencias en las temperaturas de sinterización de los compuestos. Esto sugiere que las diferencias en las cantidades de Co presentes en el límite de grano y en los



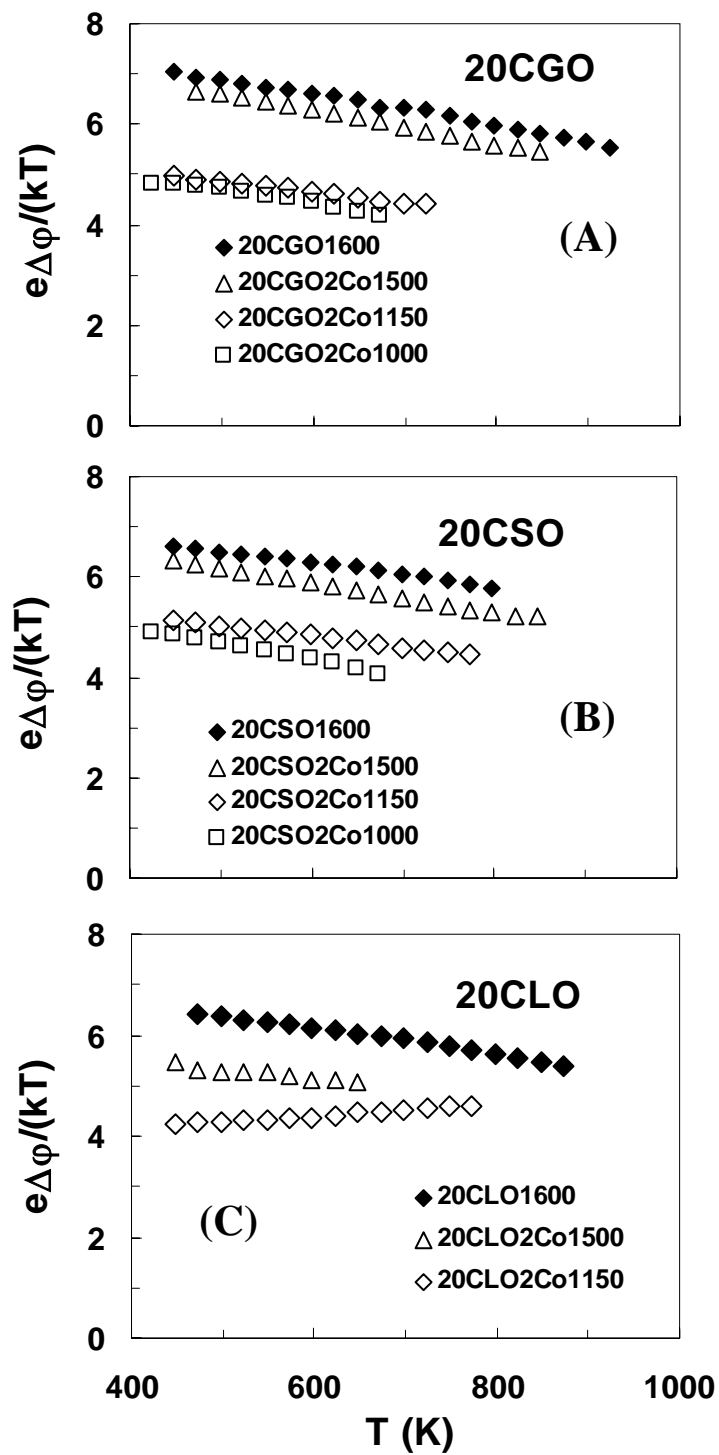


Fig.4.3.5. Representación del potencial en la interfase “core”/capa de cargas espaciales, para las muestras con y sin Co sinterizadas a diferentes temperaturas.

parámetros microestructurales pueden influir, al menos en parte, en los distintos tipos de comportamiento.

Según obtuvimos en la sección 4.1.2.2, el Co podría disminuir el potencial de cargas espaciales (posible responsable de la resistencia de límite de grano de nuestros materiales) y producir probablemente un aumento en la conductividad del mismo. En la representación adimensional del potencial espacial de cargas (Fig.4.3.5) para las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas se cumple el mismo comportamiento para los distintos dopantes (Gd, Sm, La), según el cual el potencial disminuye con la adición del Co, posiblemente debido a que la presencia del aditivo disminuye la segregación del dopante trivalente. En esta dirección, obtenemos que a medida que disminuye la temperatura de sinterización de las muestras con Co, disminuye también el potencial de cargas en el límite de grano, por producirse un aumento de la cantidad de Co en el mismo.

Estos resultados confirman que la presencia de Co es esencial para mantener una conductividad suficientemente alta de límite de grano, y disminuir así el potencial de cargas espaciales. Así pues, la temperatura de sinterización influye de manera decisiva en la mejora de las propiedades de transporte asociadas al límite de grano, en cuanto a su capacidad para retener al aditivo en las inmediaciones del mismo. El aumento de la temperatura aumenta la disolución de Co en la red cristalina, por lo que disminuye la concentración del mismo en el límite de grano. Como consecuencia, se produce un descenso de la conductividad asociada a cada uno de los procesos, sobre todo en el límite de grano, en el que el comportamiento de las muestras tiende hacia el de las muestras sin Co. Sin embargo, si la temperatura es muy baja ( $T_s \sim 1000^\circ\text{C}$ ), a pesar de que la conductividad del límite de grano es superior, su efecto resistivo total puede ser similar (o incluso superior) al de muestras sinterizadas a temperaturas algo superiores ( $T_s \sim 1150^\circ\text{C}$ ) (Figs.4.3.3-4.3.4), debido a que las primeras presentan un tamaño de grano inferior (Eq.2.2.7).

Es muy importante destacar que la utilización de estos compuestos como electrolitos en las SOFC, requiere de microestructuras con tamaños de grano lo suficientemente pequeños para garantizar una alta estabilidad mecánica, pero que a su vez tengan una conductividad iónica adecuada. Debido a esto, la eficiencia del Co en los materiales a base de ceria dopada disminuye para temperaturas de sinterización relativamente altas, y a medida que ésta va aumentando.

#### 4.4. Efecto del SiO<sub>2</sub> en las propiedades de transporte. Adición de Co.

En muchos trabajos se atribuye el comportamiento altamente resistivo del límite de grano a la existencia de impurezas en el mismo, mayoritariamente de SiO<sub>2</sub> (sílice) (Bauerle, 1969; Beekmans, 1976; Mecartney, 1987; Hughes, 1989; Gödickemeier, 1994; Badwal, 1990, 1994, 1995). Sin embargo, como han comprobado otros autores (Verkerk, 1982; Aoki, 1996; Guo, 2001b), incluso para muestras con una pureza relativamente alta, en las que no se aprecia, mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), la presencia de fase amorfa de SiO<sub>2</sub> en el límite de grano, éste continúa presentando unos valores de conductividad entorno a 2-3 órdenes de magnitud inferiores a los del grano. Esto en principio parece descartar la presencia de esta fase amorfa como la principal responsable del gran aumento en la resistividad del límite de grano, al menos para muestras con una pureza relativamente alta.

Para analizar los posibles efectos del SiO<sub>2</sub> en el comportamiento de los materiales, en esta sección hemos procedido a la adición externa de este compuesto en una muestra de 20CSO, y a continuación hemos estudiado la influencia del mismo en las propiedades de transporte del límite de grano. Luego hemos añadido Co en pequeñas proporciones (2mol%) para estudiar su efecto en la posible mejora de las propiedades de conducción de éste.

El material inicial consistió en una muestra de 20CSO liofilizada y calcinada a 375 °C. La adición de SiO<sub>2</sub> se llevó a cabo partiendo de una disolución de C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si (TEOS) (Tetraetiletoxosilano) en etanol (ETOH), H<sub>2</sub>O y HNO<sub>3</sub> en la relación molar TEOS:ETOH:H<sub>2</sub>O:HNO<sub>3</sub>= 1:4:11:0.03, que se añade sobre el compuesto 20CSO en las cantidades estequiométricas deseadas (0.1, 1, 5 mol%-Si). La mezcla se homogeneiza en un mortero de ágata hasta llevar a sequedad, y se calcina a 600 °C para descomponer el TEOS y obtener el SiO<sub>2</sub> dispersado en el borde de grano del compuesto. El análisis de las propiedades de transporte iónico se realizó por Espectroscopía de Impedancias Complejas en muestras sinterizadas a 1500 °C durante 10 horas. La adición de Co (2mol%-Co) sobre los compuestos se realizó de la manera indicada en la sección 3.1.2.7, y las muestras se sinterizaron a 1150 °C para realizar las medidas de conductividad.

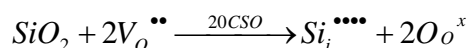
En la Tabla 4.4.1 se presenta un esquema de las composiciones preparadas, así como las temperaturas de calcinación y posterior sinterización en la preparación de las pastillas para la realización de las medidas de impedancias.

Las muestras con SiO<sub>2</sub> añadido presentaron un gran problema de sinterización que no se solucionó con la adición de Co, como sí ocurría en las muestras sin SiO<sub>2</sub> añadido. Este hecho es debido probablemente a la formación de aglomerados cuando añadimos la sílice y calcinamos a 600 °C que impiden la correcta densificación. Cuando se molió la muestra en un molino de bolas de YSZ no mejoró el proceso de densificación, por lo que debemos continuar con un estudio más profundo para optimizar las condiciones de densificación.

**Tabla 4.4.1.** Composición, notación, temperaturas y tiempos de calcinación y sinterización de muestras preparadas por liofilización y utilizadas en esta sección 4.4.

Composición	Notación	T <sub>calcin</sub> (°C) (tiempo)	T <sub>sinteriz</sub> (°C) (tiempo)
Ce <sub>0.80</sub> Sm <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub>	20CSO	375 (4h)	1500 (10h)
Ce <sub>0.80</sub> Sm <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub> +0.1%Si	20CSO-0.1Si	600 (1h)	1500 (10h)
Ce <sub>0.80</sub> Sm <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub> +1%Si	20CSO-1Si	600 (1h)	1500 (10h)
Ce <sub>0.80</sub> Sm <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub> +5%Si	20CSO-5Si	600 (1h)	1500 (10h)
Ce <sub>0.80</sub> Sm <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub> +2%Co	20CSO-2Co	650 (1h)	1150 (10h)
Ce <sub>0.80</sub> Sm <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub> +0.1%Si +2%Co	20CSO-0.1Si-2Co	650 (1h)	1150 (10h)
Ce <sub>0.80</sub> Sm <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub> +1%Si +2%Co	20CSO-1Si-2Co	650 (1h)	1150 (10h)
Ce <sub>0.80</sub> Sm <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub> +5%Si +2%Co	20CSO-5Si-2Co	650 (1h)	1150 (10h)

Los espectros de impedancia para las muestras de 20CSO con y sin SiO<sub>2</sub> a la temperatura de 250 °C (Fig.4.4.1), se obtuvieron siguiendo el proceso indicado en la sección 3.2.2.1. El efecto del SiO<sub>2</sub> en el límite de grano es muy importante, produciendo un claro aumento en la resistencia asociada al proceso a medida que la cantidad de este aditivo aumenta (Fig.4.4.1-A). Además, a medida que la cantidad SiO<sub>2</sub> aumenta también se produce una disminución de la conductividad del grano (Fig.4.4.1-B), aunque este detrimento es mucho menor que el obtenido en las propiedades del límite de grano. Resultados similares han sido encontrados por otros autores para compuestos de ceria dopada con gadolinia (CGO) (Zhang, 2004c) y para compuestos de zirconia dopada con yttria (YSZ) (Martin, 2003). La disminución de la conductividad de grano con la adición de SiO<sub>2</sub> puede ser atribuida a la disolución de pequeñas cantidades de este compuesto en la red cristalina (Feighery, 1999; Zhang, 2002c, 2004c; Ma, 2004), que produciría un descenso de la concentración de vacantes de oxígeno, y como consecuencia la disminución de la conductividad de grano del material, según:



Es de destacar que la disminución de la conductividad iónica del grano es muy pequeña, y en la práctica si las cantidades de SiO<sub>2</sub> no son muy elevadas (<5%SiO<sub>2</sub>) puede

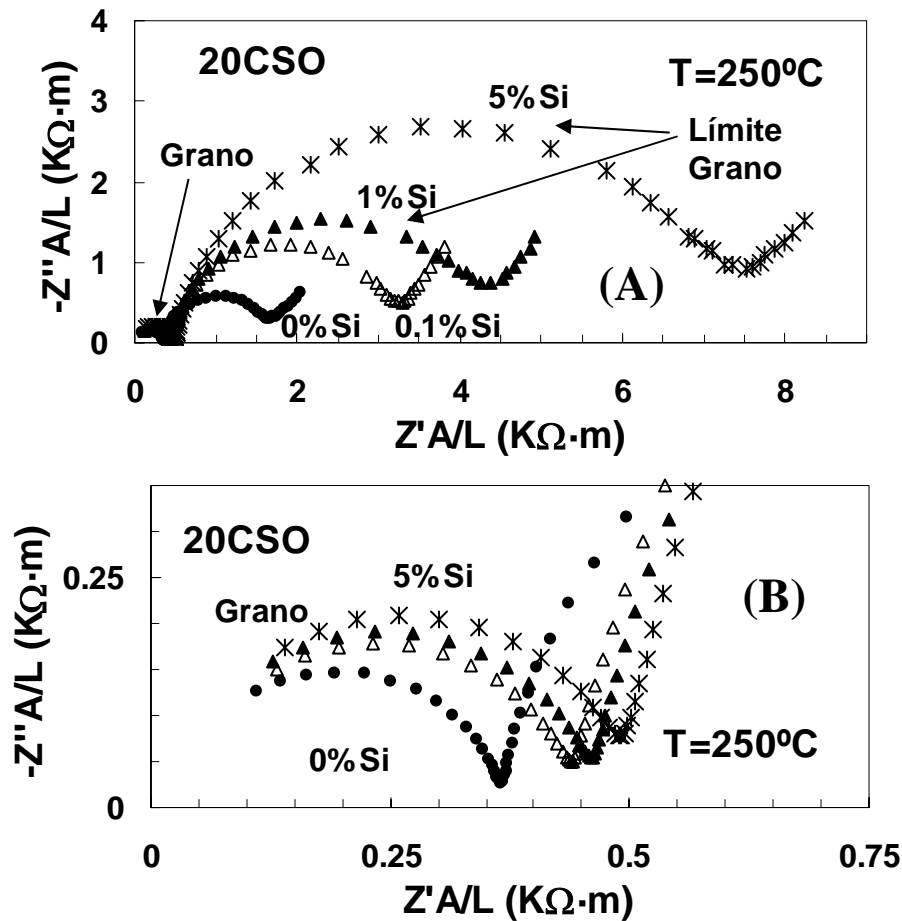


Fig.4.4.1. Epectros de impedancia obtenidos a 250 °C, para las muestras de 20CSO con y sin SiO<sub>2</sub>. (A) efecto sobre el límite de grano; (B) efecto sobre el grano.

considerarse inexistente, como puede apreciarse en la representación de Arrhenius de la Fig.4.4.2.

En la Fig.4.4.3 se presenta el efecto macroscópico de conducción iónica a través del límite de grano para las diferentes muestras con y sin sílice añadida.

El efecto del SiO<sub>2</sub> en el límite de grano puede ser explicado usando dos modelos diferentes, el primero de los cuales supone la presencia de una fase amorfa de sílice en el límite de grano que bloquearía el movimiento de los iones O<sup>2-</sup> a lo largo del mismo. El segundo modelo atribuye la disminución de la conductividad a un fenómeno de

“constricción” (Guo, 2001b; Martin, 2003), según el cual la sílice se acumula mayoritariamente en puntos localizados entre diversos granos, de una manera aproximada al esquema mostrado en la Fig.4.4.4. En este modelo, la conducción de los iones tendría lugar

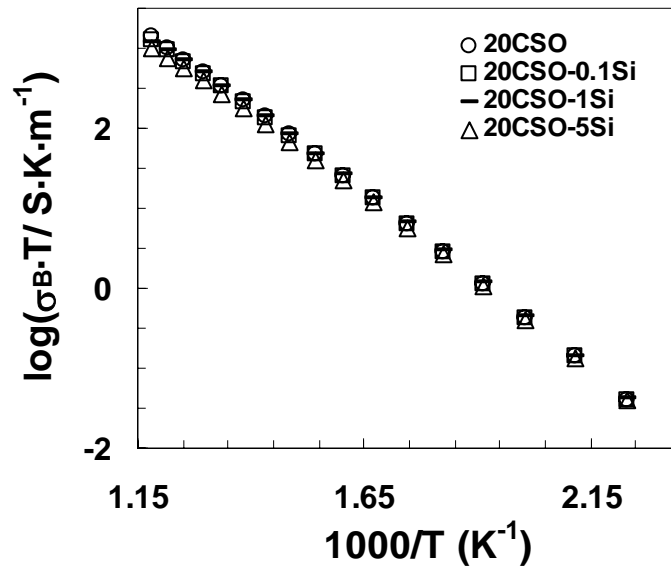


Fig.4.4.2. Representación de Arrhenius de la conductividad de grano de las muestras de 20CSO con y sin SiO<sub>2</sub>.

en los puntos de contacto entre grano y grano, en cuanto que los puntos localizados en los que se encuentra el SiO<sub>2</sub> bloquean totalmente la conducción iónica. Este proceso tiene como efecto principal una disminución efectiva del tamaño de grano, y como consecuencia un aumento macroscópico de la resistencia del límite de grano. Este segundo modelo es el que ha mostrado más evidencias para muchos autores (Martin, 2003; Zhang, 2004c), y el que a nuestro parecer presenta más similitudes con los resultados experimentales obtenidos en este trabajo. Es de destacar que el modelo de cargas espaciales sería el que gobernaría el proceso de conducción del límite de grano, en tanto que el transporte de la carga ocurre en los contactos “puros” grano-grano (Guo, 2001b).

Para obtener más información acerca del proceso de conducción de las muestras, hemos obtenido la conductividad específica del límite de grano (Eq.2.2.12) (Martin, 2003; Guo, 2001b, 2004a), en la que los posibles cambios en los parámetros microestructurales ya han sido eliminados (Pérez-Coll, 2003a, 2004) (Fig.4.4.5). Se aprecia que la conductividad específica de límite de grano de las muestras sin SiO<sub>2</sub> y con distintas composiciones de SiO<sub>2</sub>

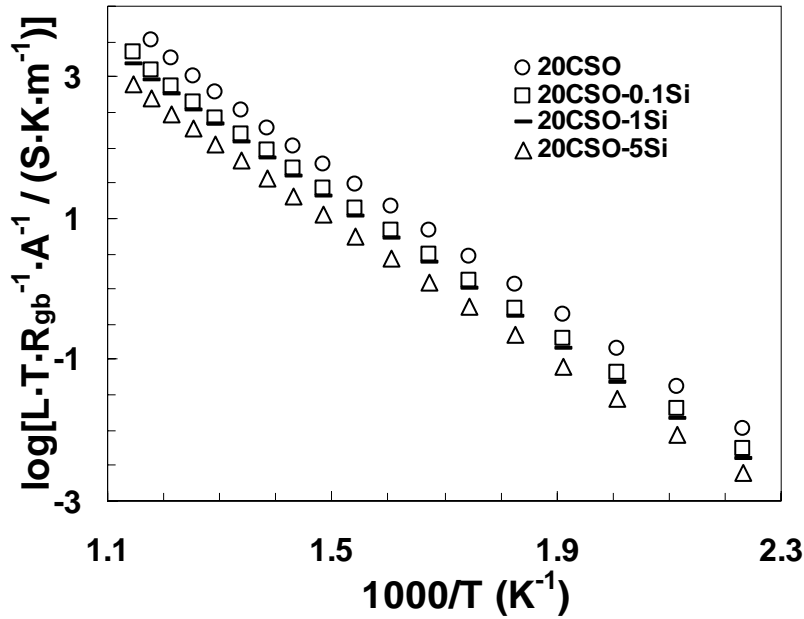


Fig.4.4.3. Efecto macroscópico de la resistencia de límite de grano de las muestras con y sin SiO<sub>2</sub> a través de la representación de Arrhenius.

permanece prácticamente inalterada. Esto sugiere que la baja conductividad del límite de grano no debe estar gobernada por una capa de sílice que produzca un alto efecto bloqueante y como consecuencia un descenso de la conductividad, como ha sido argumentado en numerosos trabajos (Bauerle, 1969; Beekmans, 1976; Mecartney, 1987; Hughes, 1989; Gödickemeier, 1994; Badwal, 1990, 1994, 1995). Por el contrario, confirman que el efecto

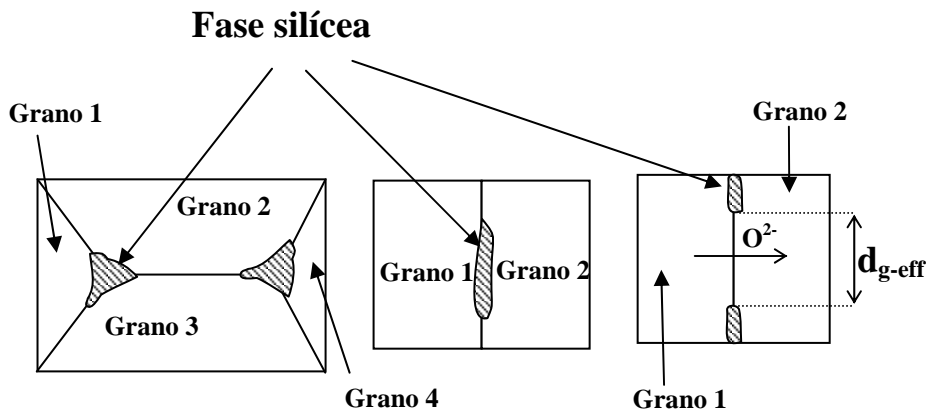


Fig.4.4.4. Representación esquemática de las diversas morfologías que suele tomar la fase amorfa de SiO<sub>2</sub> en el límite de grano.

del SiO<sub>2</sub> en la conductividad específica del límite de grano es prácticamente inexistente. Esto apoya la hipótesis de que su adición produce un efecto de “constricción”, que tiene como consecuencia un aumento de la resistencia macroscópica asociada al límite de grano

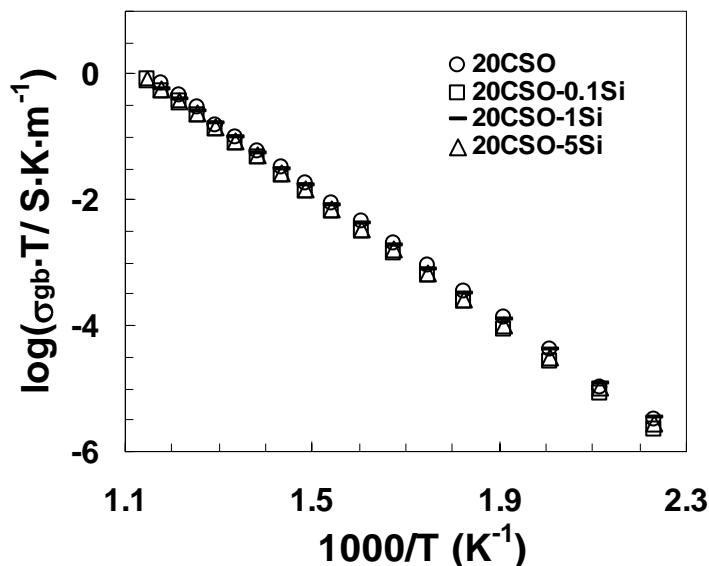


Fig.4.4.5. Conductividad específica de límite de grano de las muestras con diferentes cantidades de SiO<sub>2</sub>.

(Figs. 4.4.3 y 4.4.4), pero que no produce gran variación en la conductividad específica, debido a que dicho proceso tiene lugar en los contactos grano-grano más conductores

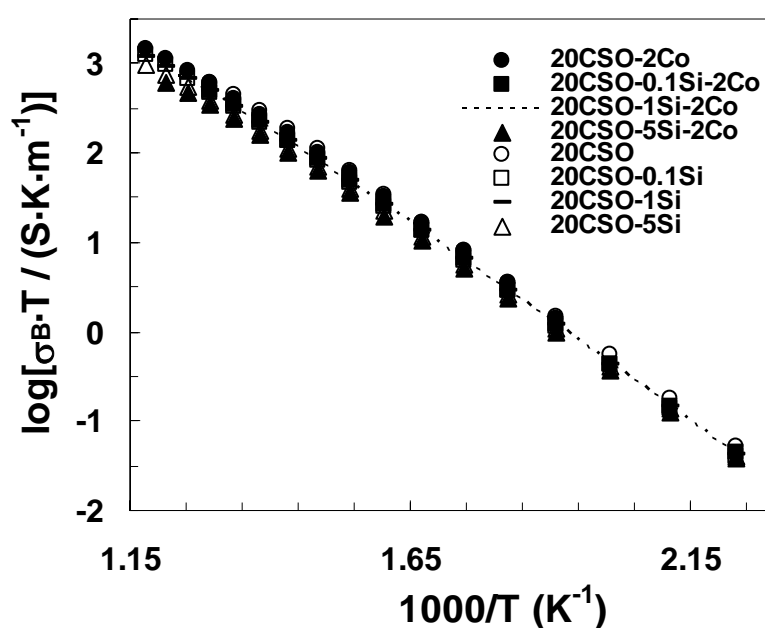
Tabla 4.4.2. Energías de activación del proceso macroscópico ( $E_{aR_{gb}}$ ) y de la conductividad “real” del límite de grano ( $E_{a_{gb}}$ ).		
Muestra	$E_{aR_{gb}}$ (eV)	$E_{a_{gb}}$ (eV)
20CSO	1.01	0.99
20CSO-0.1Si	1.01	0.99
20CSO-1Si	1.01	1.02
20CSO-5Si	1.00	1.01
20CSO-2Co	0.98	0.98
20CSO-0.1Si-2Co	1.00	1.01
20CSO-1Si-2Co	1.01	1.01
20CSO-5Si-2Co	1.00	1.00

(“modelo de conducción paralelo”) (Schouler, 1973). Además, los valores de energías de activación asociados a la resistencia macroscópica y a la conductividad real del límite de grano (Tabla 4.4.2), son independientes de la cantidad de SiO<sub>2</sub> y se revelan también



similares a los de la muestra “pura”. Esto indica nuevamente que el único efecto de la fase silíceas sobre el límite de grano es el de una “constricción”, y no un efecto sobre el proceso de conducción real (Guo, 2001b). Así pues, todo parece señalar que la baja conductividad del límite de grano (comparada con la del grano), típica de los materiales de este trabajo sin adición externa de  $\text{SiO}_2$ , no debe estar relacionada con un efecto asociado a impurezas, sino que el efecto del potencial de cargas espaciales posiblemente es el que gobierna el transporte de la carga a través de los contactos grano-grano (Martin, 2003).

A continuación analizaremos el efecto producido por la adición de Co en el transporte iónico de los materiales. En la Fig.4.4.6 se aprecia de nuevo que el Co no produce



**Fig.4.4.6.** Conductividad de grano de las muestras con distintas cantidades de  $\text{SiO}_2$ , con y sin Co.

prácticamente alteraciones en la conductividad de grano de las muestras contaminadas con sílice (al menos para cantidades  $<5\%$ Si), como era de esperar de la mayor distribución del mismo sobre la frontera de grano.

La representación de Arrhenius para el comportamiento macroscópico de la resistencia del límite de grano (Fig.4.4.7) muestra que la adición de Co presenta diferentes efectos en función de la cantidad de sílice añadida. Las muestras con Co presentan un

tamaño de grano más pequeño que las muestras sin Co, debido a que las primeras fueron sinterizadas a 1150 °C, y las últimas a 1500 °C, por lo que se podría producir un aumento en la resistencia macroscópica del límite de grano en las muestras con Co (“Modelo de Brick Layer”). En la Fig.4.4.8 se observa este proceso a través de los espectros de impedancia de las diferentes muestras obtenidos a 250 °C.

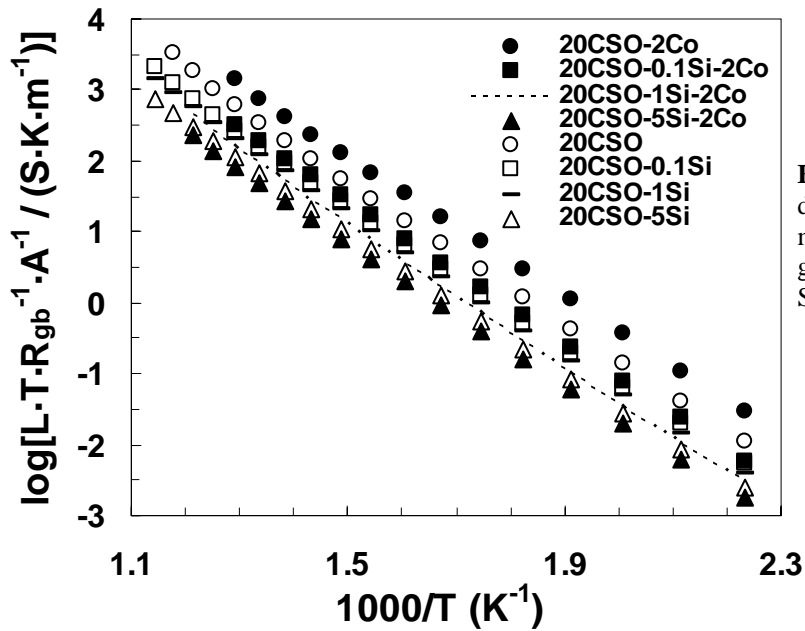


Fig.4.4.7. Representación del proceso de conducción macroscópica del límite de grano, en las muestras con SiO<sub>2</sub> y Co.

En las Figs. 4.4.7 y 4.4.8 se observa que a pesar de la mayor resistencia que generalmente se atribuye a las muestras con tamaño de grano inferior, las muestras con bajo contenido de SiO<sub>2</sub> (20CSO-0.1Si) y aquellas sin SiO<sub>2</sub> añadida (20CSO) presentan todavía una disminución de la resistencia al añadir el Co, mientras que en las muestras de 1 y 5 mol% SiO<sub>2</sub> la resistencia aumenta al añadir Co. Esto nos hace suponer una interacción entre el Co y el SiO<sub>2</sub> en los diferentes materiales, y que el efecto de la co-adición depende de la relación entre ambos. Zhang *et al* (Zhang, 2004a, 2005) realizaron el estudio de la adición de 0.5 at.% de Fe en muestras de 20CGO con impurezas de 0.2 mol.% de SiO<sub>2</sub> y obtuvieron unos resultados similares a los obtenidos en el presente trabajo para la muestra co-dopada con 0.1 mol % SiO<sub>2</sub> y 2 at.% Co (20CSO-0.1Si-2Co). Sin embargo, los mismos autores (Zhang, 2003b) analizaron el efecto de la co-adición de SiO<sub>2</sub> y Co en muestras de 20CGO y encontraron algunas diferencias con los resultados actuales, que analizaremos a continuación.

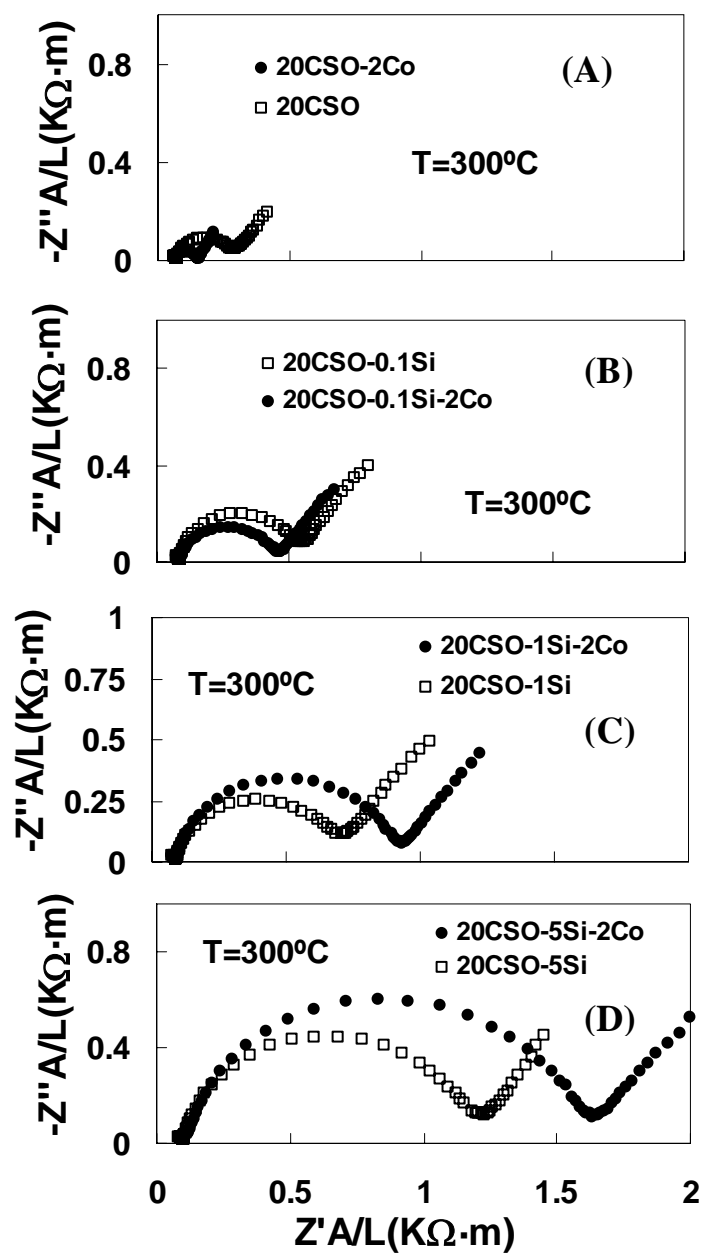


Fig.4.4.8. Espectros de impedancia de 20CSO con diferentes cantidades de  $SiO_2$ , con y sin Co como co-aditivo.

Para tratar de justificar nuestros resultados, nuevamente recurriremos a la conductividad específica del límite de grano, que aparece representada en la Fig.4.4.9.

En la sección 4.1 comprobamos que las diferencias en lo que respecta al comportamiento macroscópico y al específico del límite de grano, fueron explicadas fundamentalmente en términos de diferencias de tamaños de grano entre las muestras con Co (sinterizadas a 1150 °C) y las muestras sin Co (sinterizadas a 1500 °C-1600 °C).

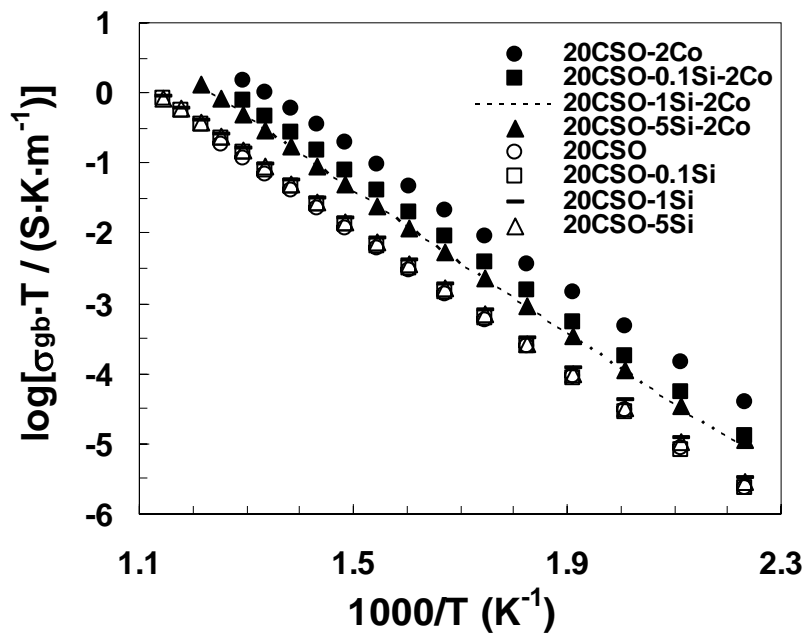


Fig.4.4.9. Conductividad específica de límite de grano.

En general, muchos autores han evitado analizar la conductividad específica del límite de grano (Zhang, 2004c, 2005; Lewis, 2002), argumentando que el límite de grano en este tipo de materiales se presenta como inhomogéneo, y que no tiene sentido por tanto hablar del mismo, sino de su efecto macroscópico. Otros autores, en cambio, han utilizado el concepto de la conductividad del límite de grano de la misma manera que hemos hecho nosotros en este trabajo (Aoki, 1996; Abrantes, 2000; Guo, 2001b, 2004a; Martin, 2003), aceptando la validez del modelo de Brick Layer. En nuestros resultados (sección 4.1) el espesor del límite de grano se reveló similar para las muestras con y sin Co sugiriendo que la capa amorfa de Co no es la responsable del proceso de conducción del límite de grano. Por tanto, si consideramos que el proceso de conducción tiene lugar a través de los contactos

grano-grano, el estudio de la conductividad específica nos mostrará el fenómeno propio del transporte real de la carga, eliminando el efecto producido por los parámetros microestructurales (tamaño de grano y espesor de límite de grano), que es inherente a la resistencia macroscópica. La conductividad específica del límite de grano (Fig.4.4.9) experimenta un claro aumento en las muestras con el aditivo de Co respecto a las muestras libres de Co. Los resultados apuntan hacia un efecto combinado del SiO<sub>2</sub> y el Co, pues se produce un descenso de la conductividad de límite de grano de las muestras con Co a medida que la cantidad de SiO<sub>2</sub> aumenta. Además, parecen descartar que el gran aumento de la conductividad específica de límite de grano se deba a un efecto de limpieza del Co sobre el SiO<sub>2</sub>, ya que las muestras sin Co, tanto aquellas con SiO<sub>2</sub> como la muestra “pura”, presentaron unos valores de conductividad de límite de grano prácticamente similares. Esto sugiere un modelo de conducción paralelo entre la fase conductora y la bloqueante (SiO<sub>2</sub>), en el que las impurezas no alteran la conductividad específica de límite de grano, que tiene lugar en los contactos grano-grano. Sin embargo, la adición de Co produce un aumento de la conductividad específica de límite de grano, lo que conduce a la suposición de un modelo de conducción en serie (secciones 4.1-4.3), en el que la “capa de cargas espaciales” gobierna el proceso grano-grano. Por otro lado, a partir de un estudio previo en el que se analizó el efecto del Mn en la propagación de las impurezas de SiO<sub>2</sub> en el límite de grano (Appel, 1999), se sugirió que el Co puede actuar también como un elemento que dispersa las impurezas de SiO<sub>2</sub> a lo largo del límite de grano (Zhang, 2003b), disminuyendo así la conductividad del mismo. Sin embargo, otros estudios han sugerido el efecto contrario (Lewis, 2000, 2002), según el cual las impurezas de SiO<sub>2</sub> son “limpiadas” con la adición de Co, produciendo un aumento en la conductividad del límite de grano. Sin embargo, todas estas afirmaciones se basan en el estudio de la resistencia macroscópica del límite de grano, por lo que resulta algo complicado obtener conclusiones definitivas, debido al posible efecto producido por las variaciones en los parámetros microestructurales.

En nuestro análisis, el Co mejora la conductividad específica del límite de grano, sin embargo, en lo referente al efecto macroscópico del mismo, hay que destacar que en los casos en los que la cantidad de SiO<sub>2</sub> es muy grande (1 y 5 mol%-SiO<sub>2</sub>), las muestras con Co presentan una resistencia superior a la de las muestras sin Co. Esto hace suponer que el Co no se distribuye de la misma manera en las muestras con diferentes cantidades de SiO<sub>2</sub>, y

que probablemente una parte del mismo interacciona con este último, de modo que la cantidad “disponible” para aumentar la conductividad es menor a medida que la cantidad de sílice es mayor.

En la Fig.4.4.10 se muestran los resultados correspondientes a la conductividad iónica total de las muestras con y sin adición de  $\text{SiO}_2$ , con y sin Co. Las muestras con bajo contenido de  $\text{SiO}_2$  (0 y 0.1%) sufren un aumento de la conductividad total cuando se añade el aditivo de Co, mientras que para las muestras con mayor contenido de  $\text{SiO}_2$  (1 y 5%) el

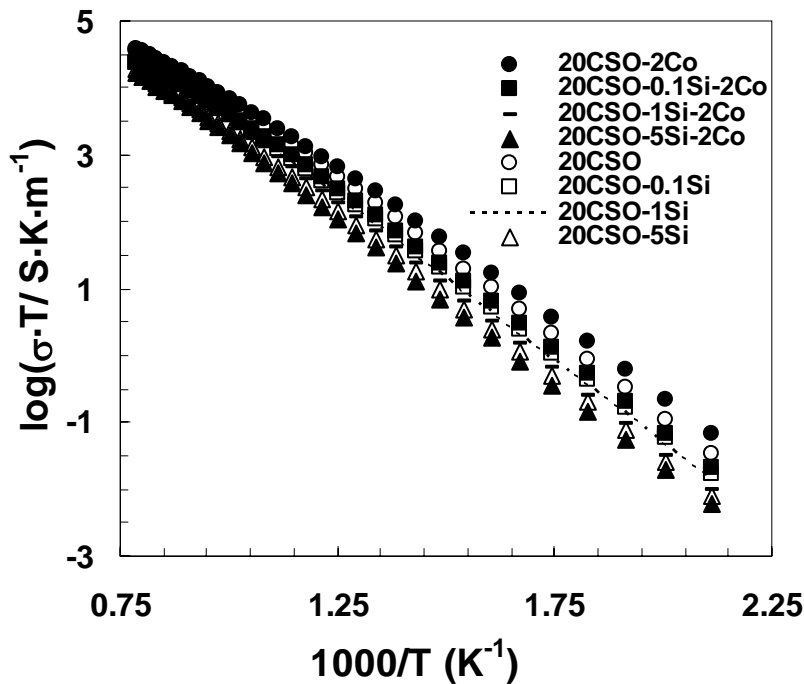


Fig.4.4.10. Conductividad iónica total de las muestras con  $\text{SiO}_2$  y Co.

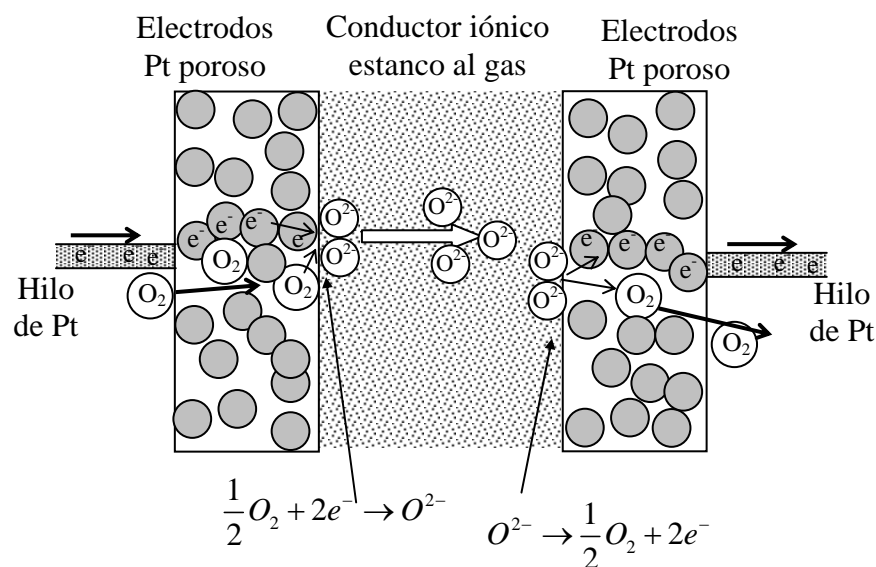
Co produce un descenso de la conductividad total. Este tipo de comportamiento tiene su explicación en el efecto resistivo macroscópico del límite de grano, ya anteriormente analizado, y según el cual el Co deja de ser efectivo en cuanto a la disminución de la resistencia de límite de grano, para cantidades de impurezas de  $\text{SiO}_2$  relativamente grandes.

En definitiva, los resultados obtenidos en esta sección parecen corroborar el análisis realizado en las secciones 4.1-4.3, según el cual el Modelo de la Capa de Cargas Espaciales se revelaba como fundamental en las propiedades de transporte del límite de grano de las muestras liofilizadas. El comportamiento de límite de grano de las muestras con bajo

contenido de dopante trivalente (5% y 10%, sección 4.1) es mucho más resistivo que el de las muestras de 20CSO-5Si, lo que podría sugerir que las impurezas de SiO<sub>2</sub> no son las que producen un comportamiento tan resistivo en las primeras. Sin embargo, Zhang *et al* (Zhang, 2004c) obtuvieron unos efectos mucho menos resistivos en las muestras “contaminadas” con SiO<sub>2</sub> y con alto contenido de Gd que en aquellas “contaminadas” y con bajo contenido de Gd. Los autores argumentaron el fenómeno en base a que cuanto más Gd tuviese el compuesto, una mayor parte del mismo reaccionaría con el SiO<sub>2</sub>, formando fases estables (Kolitsch, 1997), y disminuyendo de esta forma el efecto resistivo del SiO<sub>2</sub>. En nuestros resultados se ha confirmado que la distribución de las impurezas en el límite de grano tiene como consecuencia un aumento del comportamiento resistivo macroscópico, pero no una disminución de la conductividad específica, algo que sí se apreciaba en las muestras de 5% y 10% de dopante trivalente (sección 4.1). Finalmente, el Co parece modificar las propiedades de transporte específicas del límite de grano en todos los casos, y no sólo su efecto macroscópico, lo que nuevamente sugiere una modificación del Espacio de Cargas, y no un efecto de “limpieza” de las impurezas de SiO<sub>2</sub>, cuyo efecto se manifiesta según un modelo de conducción en paralelo (“constricción”).

#### 4.5. Efecto del Co en el proceso de transferencia con los electrodos.

En el proceso de medida de las propiedades de transporte iónico de nuestros materiales, los electrolitos se encuentran en contacto con unos electrodos de Pt poroso que son los encargados de suministrar el campo eléctrico. Debido a esto, el proceso total de transporte de la carga eléctrica se verá afectado no sólo por el proceso de transporte del propio material de electrolito, sino también por un proceso de transferencia de la carga eléctrica entre el material, que es conductor iónico, y los electrodos, que son conductores



**Fig.4.5.1.** Proceso de transferencia de carga eléctrica entre el electrolito y los electrodos de Pt.

electrónicos. En dicho proceso, los iones de  $O^{2-}$  deben reaccionar en la interfase con los electrodos para dar lugar a la liberación de  $O_2$  gaseoso y a la formación de  $e^-$  que viajarán a través de los electrodos y de los colectores de corriente (Fig.4.5.1). Como consecuencia de lo anterior, se produce una polarización en los electrodos que produce un aumento en la resistencia total asociada al sistema. Por esta razón, en los sistemas electroquímicos reales (p. ej. SOFC), no sólo es importante obtener unas buenas propiedades de conducción iónica por parte de los electrolitos utilizados, sino que además es fundamental minimizar el efecto de polarización que tiene lugar entre el material y los electrodos.

El objetivo principal de esta memoria no ha sido en ningún momento el análisis de los procesos de electrodo que tienen lugar durante las medidas eléctricas. Sin embargo, en esta sección vamos a presentar algunos de los resultados obtenidos que pueden servir como



línea de conducción para una futura investigación. En particular, estudiaremos el efecto que produce sobre la polarización de los electrodos la adición de Co en las diferentes muestras.

En la Fig.4.5.2 se presentan los espectros de impedancia obtenidos a 850 °C para algunas muestras con y sin Co , sinterizadas respectivamente a 1150 y 1600 °C. Todos los espectros han sido trasladados al origen del gráfico tras sustraer a la parte real de cada uno de ellos el correspondiente valor de resistencia total del material de electrolito. Además,

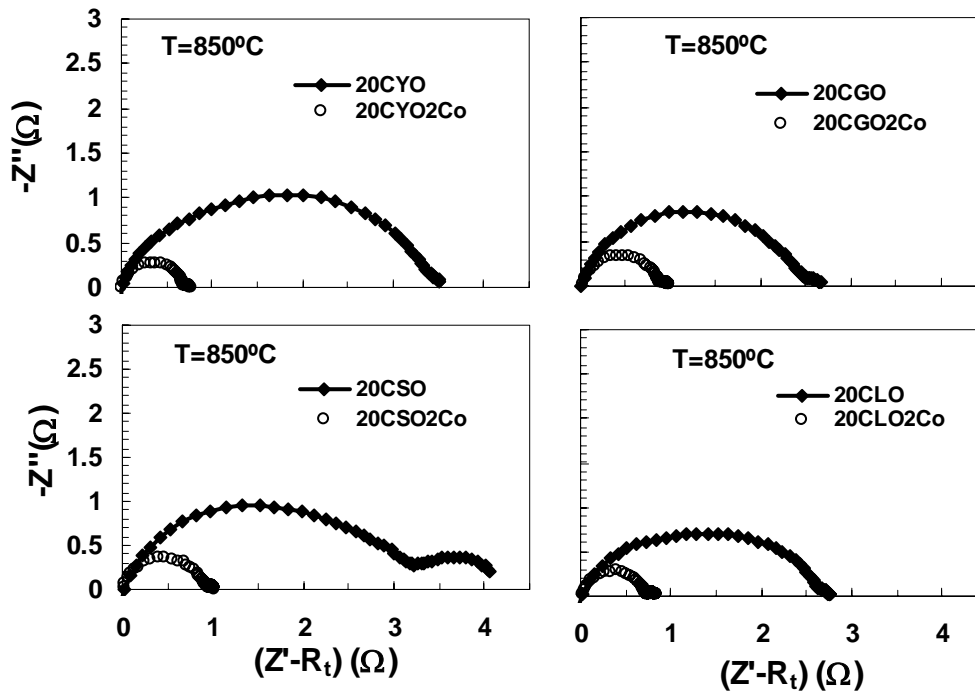


Fig.4.5.2. Efecto de la polarización de electrodos en los espectros de impedancia de algunas muestras con y sin Co ( $R_t=R_B+R_{GB}$ ).

todos han sido obtenidos en unas mismas condiciones de medida, es decir en un mismo rango de frecuencias ( $10^{-1}$ - $10^6$  Hz), con electrodos de Pt del mismo diámetro ( $\phi=5.50$  mm) y aplicando un mismo valor de amplitud de señal ( $V_{ap}=250$  mV). Se observa que la adición de Co en cada uno de los compuestos tiene el efecto de disminuir de manera considerable la resistencia de polarización de los electrodos, lo que facilitaría el transporte de la carga en los sistemas electroquímicos como las SOFCs.

Los resultados presentados en la Fig.4.5.2 se reproducen de manera sistemática en cada una de las muestras, como se puede apreciar en la representación de Arrhenius de la Fig.4.5.3 para los compuestos de CGO con y sin Co, y con distintas cantidades de Gd.

Una mejor comprensión del fenómeno se consigue estudiando los compuestos con Co sinterizados a diferentes temperaturas, para lo cual se muestran los espectros obtenidos a 900 °C para las muestras de 20CGO sinterizada a 1600 °C, y 20CGO2Co sinterizada a 1000,

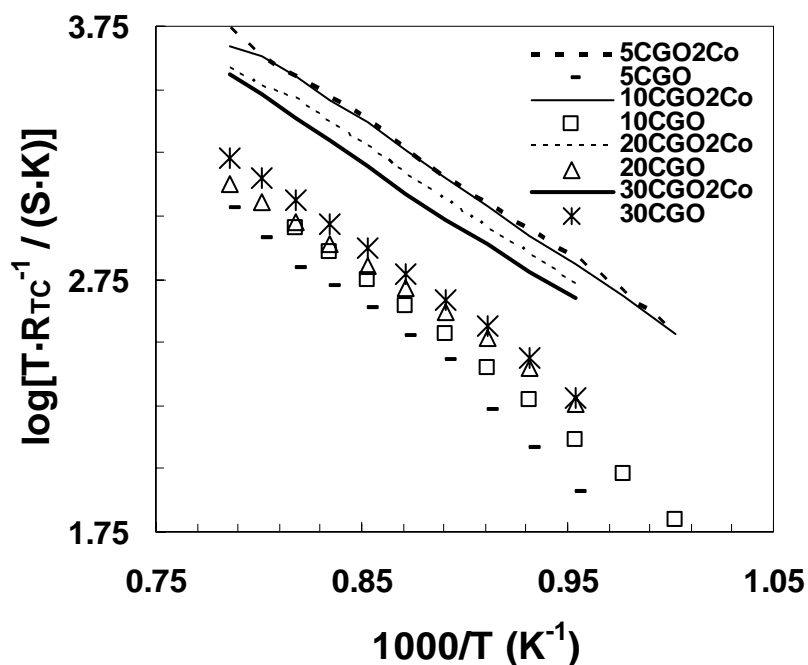


Fig.4.5.3. Representación de Arrhenius para la resistencia de polarización de electrodos, correspondiente a las muestras de CGO con y sin Co.

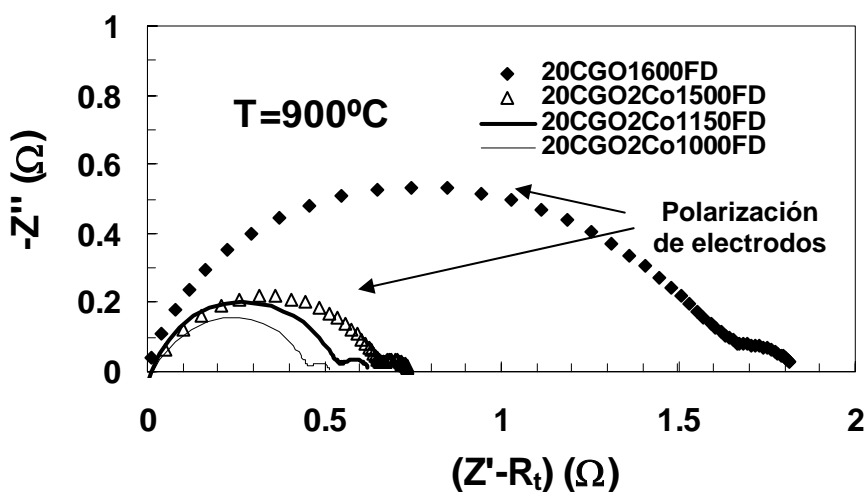
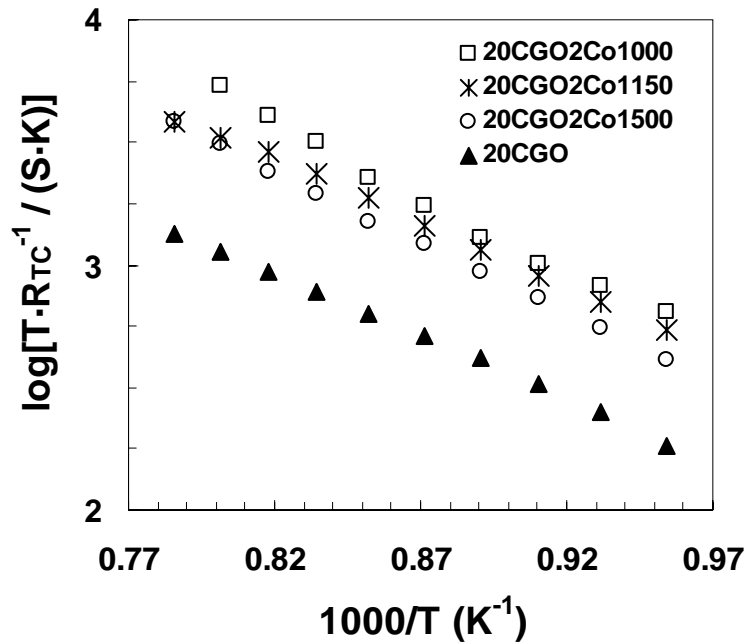


Fig.4.5.4. Espectros de impedancia obtenidos a 900 °C para las muestras de 20CGO y 20CGO2Co sinterizadas a diferentes temperaturas.

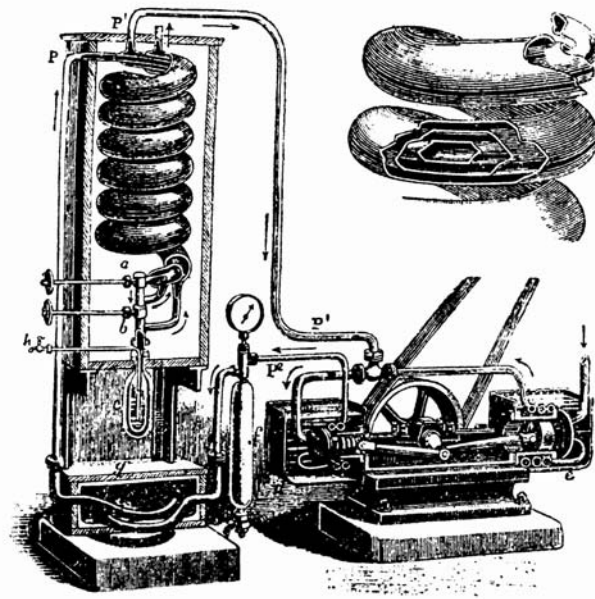
1150 y 1500 °C (Fig.4.5.4). La polarización de los electrodos de la muestra sin Co es muy superior a la obtenida en las muestras con el aditivo de Co, a la vez que ésta parece disminuir al descender la temperatura de sinterización. De manera más general, en la Fig.4.5.5 se muestra la representación de Arrhenius de este tipo de procesos para el rango de 750-1000 °C, en la que se confirma que la muestra sin Co tiene un proceso de electrodo más



**Fig.4.5.5.** Representación de Arrhenius del proceso de electrodo para las muestras de 20CGO y 20CGO2Co sinterizada a diferentes temperaturas.

resistivo y que a medida que la temperatura de sinterización disminuye en las muestras con el aditivo de Co, la polarización es menor. Además, en la Fig.4.5.3 se aprecia que las muestras que poseen un límite de grano más resistivo (5% y 10% de Gd) presentan a su vez un proceso más resistivo de transferencia de carga con los electrodos. Esto confirma que la presencia del Co en el límite de grano se manifiesta fundamental en la disminución de la polarización de los electrodos. Según hemos comprobado (secciones 4.1-4.3) este aditivo disminuye apreciablemente la segregación del dopante trivalente en la frontera de grano, lo que contribuye a una mayor presencia de las vacantes de oxígeno a lo largo de la misma. Posiblemente, esto se reproduce de manera análoga en la interfase material/electrodo y hace que la transferencia de la carga a lo largo de la misma sea mucho más eficiente.

Nuevamente se ha comprobado que el Co puede producir efectos muy beneficiosos desde el punto de vista del transporte de la carga en los sistemas electroquímicos que usan como electrolito los materiales a base de ceria. Para poder profundizar más en estos resultados, se hace indispensable el estudio de las propiedades en las condiciones típicas de las SOFC, analizando la posible degradación de las muestras, y confirmando una posible disminución de los efectos beneficiosos del Co a lo largo del tiempo, y/o en condiciones reductoras.



Máquina de Linde para obtención de aire líquido

## *Capítulo 5*

## 5. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELECTRÓNICO.

En el capítulo anterior hemos realizado el análisis de las propiedades de transporte iónico en condiciones normales de presión atmosférica ( $p_{O_2}=0.21$  atm) de los materiales de basados en  $CeO_2$  dopado con  $Ln_2O_3$ . En este capítulo abordaremos las propiedades de transporte de los mismos cuando se someten a presiones parciales de oxígeno muy diferentes a la de la presión ambiental. En la sección 2.1 se analizó detenidamente la química de defectos de los materiales a base de ceria dopada con cationes trivalentes. Allí se pudo ver claramente que este tipo de materiales en condiciones de baja presión parcial de oxígeno sufre un proceso de pérdida de estequiometría, que está asociado a la reducción del  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$ . Esta reducción del cerio produce un aumento de conductividad electrónica, debido a que el efecto de “hopping” se ve altamente favorecido por la presencia de varias especies de Ce con diferentes estados de oxidación (Blumental, 1970, 1974; Tuller, 1977, 1981; Naik, 1978; Cales, 1984).

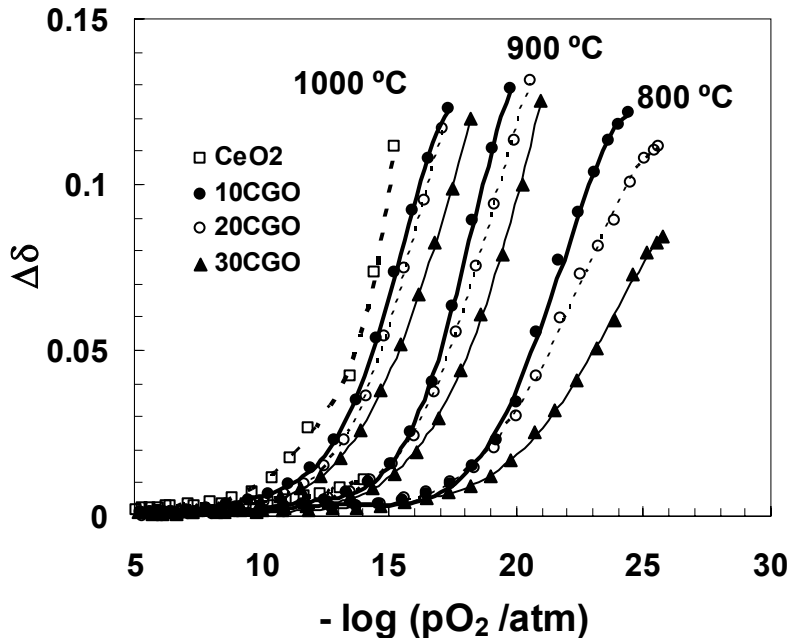
Así pues, en este capítulo nos centraremos en el estudio de los procesos de reducción de los materiales de  $CeO_2$  dopados con  $Ln_2O_3$ . Por un lado, nos interesaremos en el análisis de los cambios de estequiometría de los compuestos al someterlos a diferentes valores de  $p_{O_2}$ , desde la presión ambiental hasta presiones altamente reductoras. El análisis será realizado sin suponer ningún tipo de comportamiento frente a la presión parcial de oxígeno, lo que nos dará una mayor confianza en los resultados obtenidos. A continuación, estudiaremos la conductividad electrónica de los mismos, y mediante las relaciones de la química de defectos (sección 2.1) obtendremos los valores de movilidad de los portadores de carga electrónicos. Además, analizaremos la conductividad electrónica tipo p cuando las condiciones de  $p_{O_2}$  son ligeramente oxidantes. Finalmente, mediante la combinación de diferentes técnicas electroquímicas obtendremos una estimación de la conductividad iónica en función de la presión parcial de oxígeno.

## 5.1. Cambios de estequiometría

Los estudios de variación de estequiometría se realizaron en los compuestos de  $\text{CeO}_2$ , 10CGO, 20CGO y 30CGO, para analizar el efecto producido por la cantidad de dopante trivalente en la reducción del cerio. Por otro lado, también se realizó el análisis de la pérdida de estequiometría en el compuesto 20CSO (Abrantes, 2003a) para comparar el efecto del tipo de dopante en la reducción del material. Los compuestos se prepararon por el método de liofilización descrito en la sección 3.1, y para analizar la variación de la estequiometría en función de la presión parcial de oxígeno se empleó la técnica de Titulación Coulombimétrica detallada en la sección 3.3. Para ello se utilizó una celda electroquímica formada por una bomba de YSZ y un sensor de oxígeno también de YSZ (Fig.3.3.1). Las medidas se realizaron en el rango de 800-1000°C, con un potencial aplicado de 300-1500 mV, en intervalos de 50 mV.

En la Fig.5.1.1 se presenta la dependencia del cambio de estequiometría con la presión parcial de oxígeno para los compuestos de  $\text{CeO}_2$ , 10CGO, 20CGO y 30CGO a diferentes temperaturas. En primer lugar, se aprecia claramente que los compuestos sufren una reducción brusca a bajas presiones parciales de oxígeno, que se atenúa a medida que la temperatura disminuye. Esto es debido a la disminución en la concentración de vacantes iónicas y electrones para una determinada  $p_{\text{O}_2}$  y a la consecuente disminución de la constante de equilibrio con la temperatura (Eqs. 2.1.6-7). Para presiones muy reductoras se observa una tendencia a una estabilización en la estequiometría, más apreciable a 800 °C, que puede ser debida a las desviaciones respecto al modelo de defectos químicos simples (sección 2.1), según el cual se suponen condiciones ideales de no interacción de defectos (Schneider, 1997). Es de destacar que la interacción de defectos tiende a ser menos importante al aumentar la temperatura (sección 4.1), por lo que se espera que las desviaciones del comportamiento ideal sean más evidentes a temperaturas inferiores. Este tipo de desviaciones ya fue encontrada por otros autores (Riess, 1987; Panhans; 1993; Wang, 1998), y aunque su significado no es del todo claro, hay que resaltar que en nuestro caso particular existe una cierta limitación de la técnica experimental para presiones muy reductoras, como la posible permeabilidad de la YSZ o la dificultad en garantizar que se ha alcanzado el estado de equilibrio.

En la Fig.5.1.1 se observa también que la muestra de  $\text{CeO}_2$  sin dopante de Gd presenta una pérdida de estequiometría claramente superior a las muestras dopadas. Por otro lado, en las muestras dopadas se produce un ascenso en los valores de pérdida de estequiometría a medida que disminuye la cantidad de dopante trivalente ( $\text{Gd}^{3+}$ ). La



**Fig.5.1.1.** Pérdida de estequiometría en función de la presión parcial de oxígeno para  $\text{CeO}_2$ , 10CGO, 20CGO y 30CGO.

explicación a este comportamiento probablemente se encuentra en que al aumentar la introducción extrínseca de vacantes de oxígeno (con el aumento de la cantidad de  $\text{Gd}^{3+}$ , Eq.2.1.13), el proceso de reducción del cerio disminuye, debido al equilibrio que se debe cumplir entre el oxígeno del compuesto y el del entorno (Eq.2.1.5). Por tanto, la adición del dopante trivalente disminuye el proceso de pérdida de estequiometría. De la misma manera, un aumento en la cantidad de dopante produce una mayor estabilidad, debido a que frena el proceso de reducción de  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  en la Eq.2.1.5. En este punto debemos hacer una pequeña revisión de algunos resultados previamente obtenidos, ya que se producen en ellos grandes contradicciones que trataremos de analizar.

Por un lado, Balducci *et al.* (Balducci, 2003) realizaron estudios de simulación computacional para obtener las energías de reducción de  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  en la solución sólida  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Mn}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$ ), y sus resultados indicaron una mayor facilidad para



la reducción del compuesto a medida que  $x$  aumenta. Los autores argumentaron los resultados obtenidos de la siguiente manera: un aumento de la cantidad de dopante trivalente produce un aumento de la cantidad de vacantes de oxígeno, por lo que la estructura tiene mayor “espacio” para poder acomodar al  $\text{Ce}^{3+}$ , cuyo radio iónico es mayor que el del  $\text{Ce}^{4+}$  (Tabla 4.2.4). Sin embargo, la introducción del  $\text{Ce}^{3+}$  produciría un nuevo aumento de la tensión sobre una estructura ya tensionada, por lo que en principio, es posible que el proceso no fuese favorable. Según el razonamiento de los citados autores deberían producirse grandes variaciones en las constantes de equilibrio de los diferentes compuestos para poder explicar los procesos de reducción expuestos por ellos (Eq.2.1.6). Además si la reducibilidad disminuye con la menor cantidad de dopante, se sugiere que el material más difícil de reducir sería el de  $\text{CeO}_2$  puro. Es de destacar que sus resultados son puramente teóricos, por lo que el procedimiento seguido para la realización de los cálculos computacionales puede ser determinante en los consecuentes resultados. En esa misma línea de pensamiento, Steele (Steele, 2000a) hace una revisión de las propiedades de la solución sólida  $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$  como electrolito para las IT-SOFC, y apunta también hacia una mayor facilidad de reducción a medida que aumenta la cantidad de dopante trivalente. Este autor se basa en artículos publicados previamente en los que los resultados obtenidos no son demasiado clarificadores (Schneider, 1997; Wang, 1997, 1998). Otake *et al.* (Otake, 2003) realizaron estudios de pérdida de estequiometría sobre  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2-\delta}$ , a partir de medidas de termogravimetría, y llegaron a conclusiones similares. En este caso, nuevamente los datos experimentales que presentan no son demasiado concluyentes, pero evidencian al menos que sus conclusiones no son del todo definitivas, ya que parecen indicar en algunos casos que la reducción es mayor en las muestras con menor dopante trivalente (al contrario de lo que ellos concluyen). Además, la técnica empleada puede presentar sus inconvenientes, sobre todo en lo referente a la estabilización de los compuestos. Otros resultados obtenidos a partir de la misma técnica por Kobayashi *et al.* (Kobayashi, 1999) señalan hacia la misma dirección, y de nuevo se aprecia en los gráficos presentados que los resultados son algo contradictorios y no del todo definitivos. En general, todos estos autores basan sus afirmaciones en los valores obtenidos para las entalpías de formación de las vacantes de oxígeno y no tanto en los propios resultados de pérdida de estequiometría de los materiales (que en ocasiones revelaron un comportamiento opuesto al de la entalpía (Wang, 1998)). Sin

embargo, la obtención de valores muy precisos de entalpía para cada valor de  $\delta$  es algo complicada, por lo que la extracción de conclusiones definitivas a partir de ellos puede ser la responsable de las diferencias de sus resultados respecto a los de este trabajo.

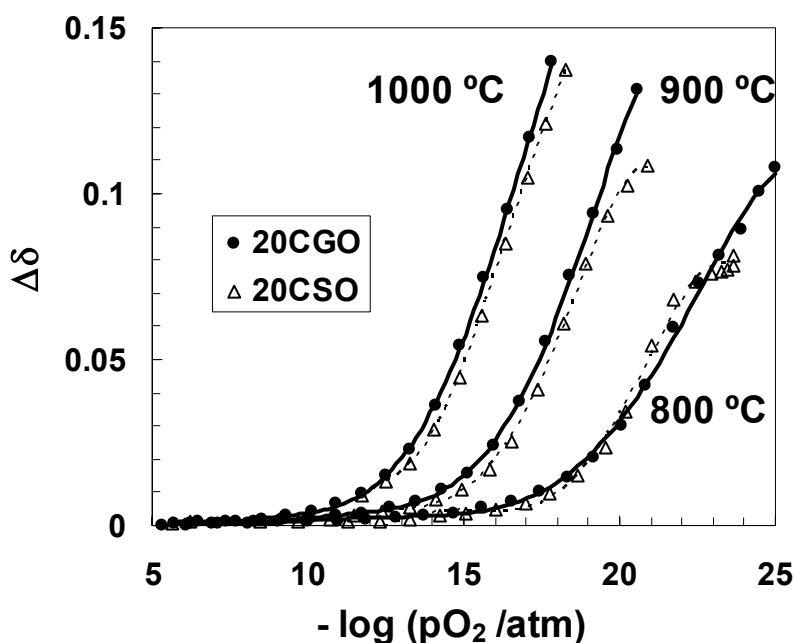
Debemos resaltar que nuestras medidas de Titulación Coulombimétrica fueron realizadas esperando minuciosamente hasta alcanzar el equilibrio en cada punto de  $pO_2$  (al menos para presiones no excesivamente reductoras), extendiéndose el experimento para una sola muestra durante más de un mes y medio de medidas ininterrumpidas (24 horas por día). Este proceso nos da una cierta garantía en cuanto a las condiciones de equilibrio, y le confiere a nuestros resultados una confianza, al menos aceptable. Por otro lado, es de destacar que la técnica de medida también puede presentar sus limitaciones, sobre todo en los valores correspondientes a presiones poco reductoras, que hacen que sea muy difícil precisar con exactitud la pérdida de estequiometría en esa zona.

En contradicción con los autores anteriores, Mogensen *et al.* (Mogensen, 2000) en un trabajo de revisión sobre las propiedades físicas, químicas y electroquímicas de los materiales a base de ceria, indica que no hay las evidencias termodinámicas que apoyen los resultados anteriormente mencionados. Otros autores como Zachau-Christiansen *et al.* (Zachau-Christiansen, 1996) y Yasuda *et al.* (Yasuda, 1998) también obtuvieron unos resultados que indican una mayor reducción de los materiales a medida que la cantidad de dopante trivalente disminuye, al igual que hemos obtenido en este trabajo.

En definitiva, el comportamiento de nuestros materiales muestra que al aumentar la cantidad de dopante ( $Gd^{3+}$ ), la estabilidad en condiciones reductoras aumenta. En este planteamiento, cuando la estructura se encuentra más tensionada (mayor cantidad de  $Gd^{3+}$ ), el proceso de creación de  $Ce^{3+}$  (con un radio catiónico mayor que el  $Ce^{4+}$ ) debe ser en principio desfavorable, lo que produciría una disminución del proceso de pérdida de estequiometría y de la consecuente reducción de  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$ .

En la Fig.5.1.2 se presentan los resultados comparativos para 20CSO y 20CGO, donde puede apreciarse una mayor pérdida de estequiometría para el compuesto dopado con  $Gd^{3+}$ , indicando que el proceso de reducción de  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  tiene una mayor dificultad para producirse en el compuesto con  $Sm^{3+}$ . Atendiendo al mayor radio iónico del  $Sm^{3+}$ , esto puede ser explicado argumentando nuevamente que la estructura se encuentra inicialmente más tensionada con  $Sm^{3+}$  que con  $Gd^{3+}$  (con radio iónico menor). Así pues, la introducción

de cationes  $Ce^{3+}$  a partir del proceso de reducción del compuesto, produciría un nuevo aumento de la tensión en la estructura y sería menos favorable en los materiales con  $Sm^{3+}$ . Balducci *et al.* (Balducci, 2003) obtuvieron resultados opuestos a partir de mediciones teóricas, según los cuales es más fácil reducir los compuestos en los que el radio catiónico del dopante trivalente es mayor. Argumentaron sus resultados computacionales sugiriendo



**Fig.5.1.2.** Variación de estequiometría en función de la presión parcial de oxígeno para 20CGO y 20CSO.

que cuando el radio catiónico es mayor, la estructura está más expandida y eso permite que el  $Ce^{3+}$ , que es mayor que el  $Ce^{4+}$ , se acople mejor en la estructura.

La incorporación de dopantes con radios iónicos diferentes, así como de diferentes cantidades de los mismos, produce cambios en la estructura de la solución sólida que tienen como consecuencia cambios muy pequeños en el volumen de la celda unidad ( $v_0$ ). Según las ecuaciones obtenidas en la química de defectos, estos cambios son insuficientes para producir directamente el comportamiento relatado por estos autores, y sólo podría ser explicado a partir de grandes cambios en las constantes de equilibrio (Eq.2.1.18). Wang *et al.* (Wang, 1997, 1998) y Kobayashi *et al.* (Kobayashi, 1999) estudiaron los cambios de estequiometría en compuestos dopados con Gd y Sm, y obtuvieron, al igual que nosotros,

mayores pérdidas para los materiales con Gd. Además, Yahiro *et al.* (Yahiro, 1989) estudiaron las propiedades de reducción de la ceria dopada con tierras raras y obtuvieron también mayor reducibilidad para los materiales con Gd que para los que contienen Sm.

En la Fig.5.1.2 se aprecia, también para el compuesto de 20CSO, la desviación del comportamiento ideal para las bajas temperaturas, que puede estar asociada a la interacción de defectos trivalentes con las vacantes de oxígeno, ya anteriormente mencionada (Buttler, 1983; Schneider, 1997), o a un cambio muy grande en la propia constante de equilibrio.

A partir de los resultados de medidas de no-estequiometría es posible determinar los valores de las constantes de equilibrio de reducción para cada uno de los compuestos a las diferentes temperaturas, y en la región de pérdida de estequiometría relativamente baja. Para ello, se empleó la ecuación genérica (Eq.2.1.18), que relaciona los cambios de estequiometría con la presión parcial de oxígeno y la constante de equilibrio:

$$K_R(T) = \frac{4\delta^2 \left( \delta + \frac{x}{2} \right) p(O_2)^{1/2}}{\left( 2 - \frac{x}{2} - \delta \right) (1 - x - 2\delta)^2} \quad \text{Eq.5.1.1}$$

Cabe recordar que esta ecuación fue obtenida sin incorporar suposiciones a priori respecto al tipo de comportamiento con la  $pO_2$  en las condiciones limitantes, lo que confiere una aceptable fiabilidad a los resultados obtenidos. En la Fig.5.1.3 se representan de manera alternativa los cambios de estequiometría de los compuestos de 10CGO, 20CGO y 30CGO usando la Eq.5.1.1. En esta representación es más apreciable la desviación del comportamiento ideal para altas deficiencias de oxígeno. Además de cumplirse una mayor desviación para las temperaturas inferiores, se produce una clara tendencia a que las desviaciones sean más evidentes al aumentar la cantidad de dopante trivalente. Este comportamiento puede tener su significado partiendo del hecho de que para un valor determinado de pérdida de estequiometría  $\Delta\delta$ , la cantidad de vacantes de oxígeno será mayor a medida que el dopante trivalente ( $x$ ) aumenta (Eq.2.1.13), y como consecuencia, la interacción entre los defectos  $Gd_{Ce}'$  y  $V_O''$  será más probable.

Siguiendo este razonamiento, algunos autores atribuyen la desviación del modelo ideal de química de defectos a la asociación entre las vacantes de oxígeno y los distintos tipos de cationes trivalentes, incluido el  $Ce_{Ce}'$ , para grandes valores de  $\Delta\delta$  (Schneider,

1997). Sin embargo, no fueron capaces de encontrar confirmaciones entre el modelo propuesto y los resultados experimentales. Simulaciones computacionales confirmaron las interacciones entre las vacantes de oxígeno y los cationes trivalentes (Butler, 1983; Catlow,

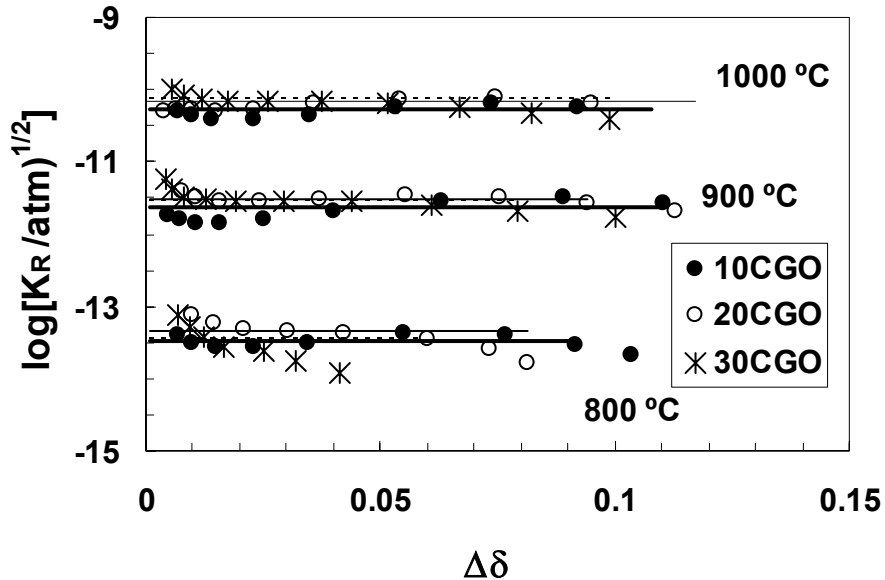
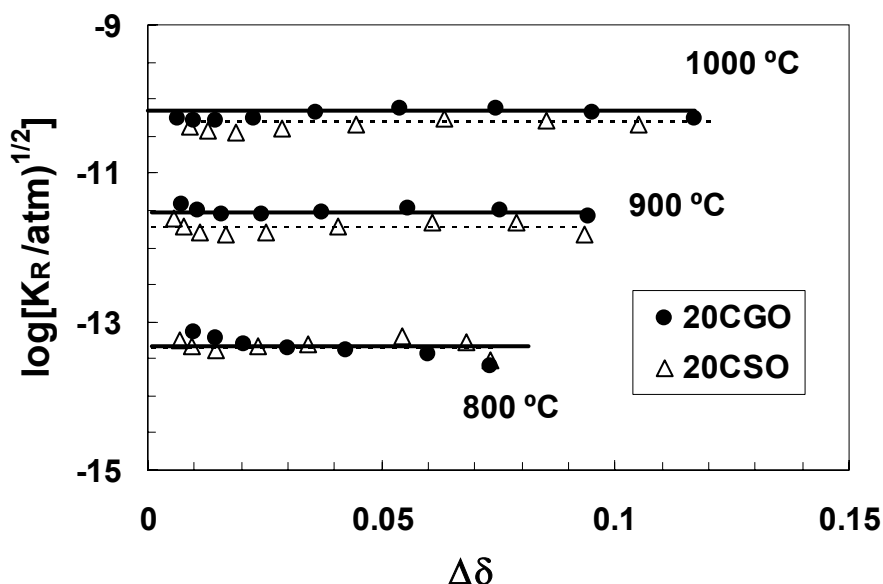


Fig.5.1.3. Representación de la constante de equilibrio a partir de los resultados de cambio de estequiometría en las muestras de 10CGO, 20CGO y 30CGO.

1983; Minervini, 1999), y de ellas se podría sugerir que pueden existir interacciones más fuertes con el  $Ce^{3+}$  que con otro tipo de cationes trivalentes, como el  $Gd^{3+}$  o el  $Sm^{3+}$  (Fig.4.2.9). Sin embargo, en estos estudios no se analiza la combinación de varios de estos cationes cuando actúan simultáneamente, que podría por el contrario disminuir la propia interacción de los defectos (Van Herle, 1999; Kim, 2000; Wang, 2004, 2005). En cualquier caso, nuestro análisis será restringido a valores de  $\delta$  relativamente bajos (meseta de la Fig.5.1.3), en los cuales el comportamiento de los compuestos es el indicado por la Eq.5.1.1. Además, es conocido que la asociación de defectos es más favorable a ocurrir a temperaturas inferiores a una temperatura crítica, como revelan los análisis de conductividad en función de la temperatura (sección 4.1) y otros resultados de la bibliografía (Huang, 1998a; Jung, 2002). Nuestro estudio fue, por tanto, reducido a un intervalo de temperaturas que está claramente por encima de esa temperatura crítica (entorno a 600-700 °C para los materiales a base de ceria) (Jung, 2002).

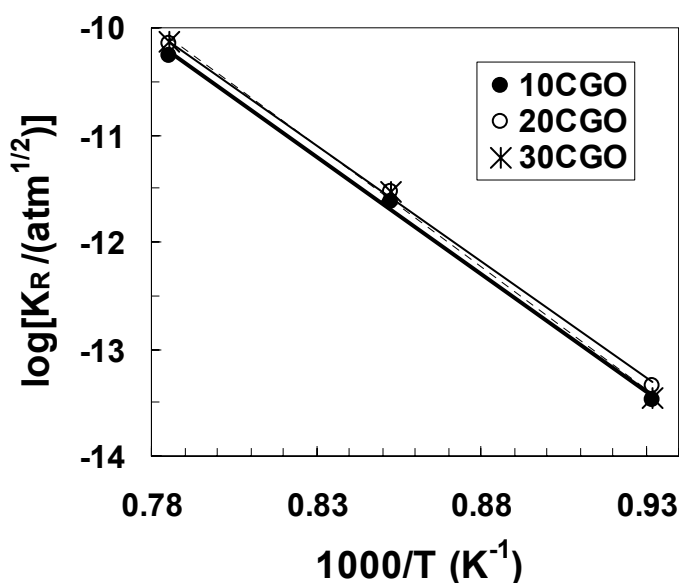
Por otro lado, incluso aunque en principio la constante de equilibrio puede cambiar al modificar la estequiometría del compuesto en el proceso de reducción, los resultados obtenidos a partir de la Eq.5.1.1 muestran un valor que se puede considerar constante para la zona relativamente diluida, y que incluye la posible transición del comportamiento de las vacantes con la ley de potencia  $(pO_2)^{-1/n}$  (secciones 2.1.1-2). En la Fig.5.1.3 los valores correspondientes a los diferentes contenidos de Gd se muestran muy próximos entre ellos, obteniéndose valores similares para las constantes de equilibrio. Debemos destacar que la desviación de los resultados en la muestra de 30CGO, para valores relativamente bajos de  $\Delta\delta$ , hace que sea complicado obtener unos valores cuantitativos precisos para la constante de equilibrio en este compuesto, sobre todo a baja temperatura.



**Fig.5.1.4.** Representación alternativa de la pérdida de estequiometría para obtener los valores de las constantes de equilibrio para 20CGO y 20CSO.

Muchos de los análisis de la bibliografía (Wang, 1997, 1998; Kobayashi, 1999) que se decantan hacia una mayor reducción del compuesto al aumentar la cantidad de dopante trivalente, realizan el cálculo de  $K_R$  para un valor constante de  $\delta$ , y luego determinan los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  al representar  $pO_2$  en función de la temperatura. En este tipo de planteamiento se está aceptando una gran precisión del valor de  $\delta$  para cada valor de  $pO_2$ , lo que puede ser uno de los principales factores para las diferencias existentes en los resultados.

Los resultados obtenidos en la representación de la Fig.5.1.4 indican unos valores para las constantes de equilibrio ligeramente más bajos para la muestra con Sm que para la muestra con Gd, sobre todo a las temperaturas más elevadas. De acuerdo con la Eq.5.1.1 y con la Fig.5.1.2, analizando muestras con igual cantidad de dopante trivalente (mismo valor de x), una menor reducibilidad en la muestra de 20CSO respecto a la de 20CGO se debe traducir en una disminución de la constante de equilibrio.



**Fig.5.1.5.** Representación de la constante de equilibrio en función de la temperatura para 10CGO, 20CGO y 30CGO.

En las Figs. 5.1.5-6 se representa la constante de equilibrio en función de la temperatura para cada uno de los compuestos analizados, utilizada para obtener los correspondientes valores de entalpía ( $\Delta H$ ) y entropía ( $\Delta S$ ) de reducción según la ecuación (sección 2.1):

$$\ln K_R = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Eq.5.1.2}$$

A partir de los ajustes realizados en las Figs. 5.1.3-4, se obtuvieron valores muy próximos para las constantes de equilibrio de los distintos compuestos, que dan lugar a valores muy similares para las entalpías de reducción de cada uno (Tabla 5.1.1). Además, estos valores se presentan comparados con algunos resultados de la bibliografía y se aprecia que se encuentran claramente próximos a los valores típicos obtenidos por otros autores para

los materiales a base de ceria (Bevan, 1964; Panlener, 1975; Kudo, 1976; Garnier, 1976; Sorensen, 1976; Park, 1988; Panhans, 1993; Schneider, 1997; Wang, 1997; Kobayashi, 1999), produciendo de esta manera valores esperados de deficiencia de oxígeno.

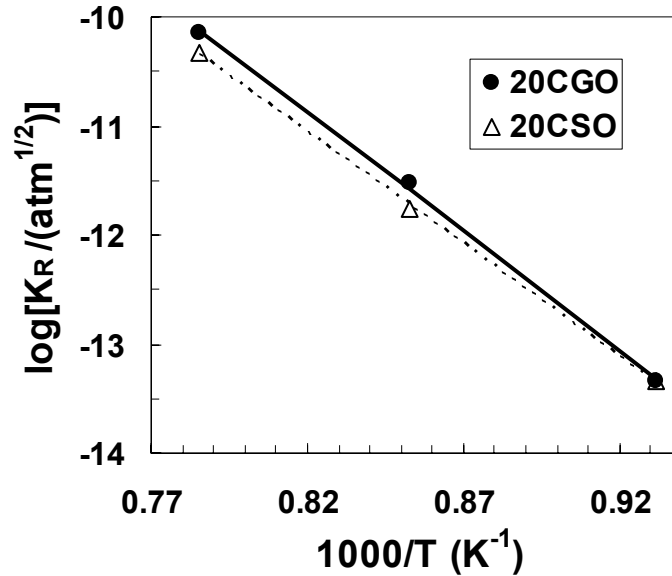


Fig.5.1.6. Representación de la constante de equilibrio en función de la temperatura para 20CGO y 20CSO.

Además, el ajuste cuantitativo para las constantes de equilibrio es muy complejo (Figs.5.1.3-4), debido a que se produce la desviación del comportamiento “ideal” de “meseta”. Como consecuencia, no se pueden obtener valores precisos para las entropías y las entalpías, como se aprecia en las Figs .5.1.5-6, lo que dificulta un análisis cuantitativo a partir de los mismos (Tabla 5.1.1). Este caso evidencia que no se deben sacar demasiadas conclusiones a partir de las pequeñas variaciones que se obtienen para los valores de entalpía en función de la cantidad de dopante trivalente, ya que pueden encontrarse dentro del propio margen de error de determinación experimental.

En el caso mostrado en la Fig.5.1.6 para las muestras de 20CGO y 20CSO, los resultados revelan una entalpía de reducción ligeramente inferior para la muestra dopada con Sm que para la muestra dopada con Gd (Tabla 5.1.1). Sin embargo, nuevamente el valor de  $K_R$  obtenido a baja temperatura parece ser el responsable de la variación de la pendiente en la Fig.5.1.6, por lo que las pequeñas diferencias obtenidas en la entalpía no deben ser demasiado concluyentes. Además, como se evidencia de los resultados de pérdida de



estequiometría (Fig.5.1.2) el compuesto de 20CGO tiene una mayor facilidad para ser reducido que el compuesto de 20CSO, por lo que sería de esperar una entalpía de reducción más baja para el primero. Esta clara contradicción puede ser la responsable, en ocasiones, de que se saquen conclusiones erróneas a partir del análisis de los resultados experimentales.

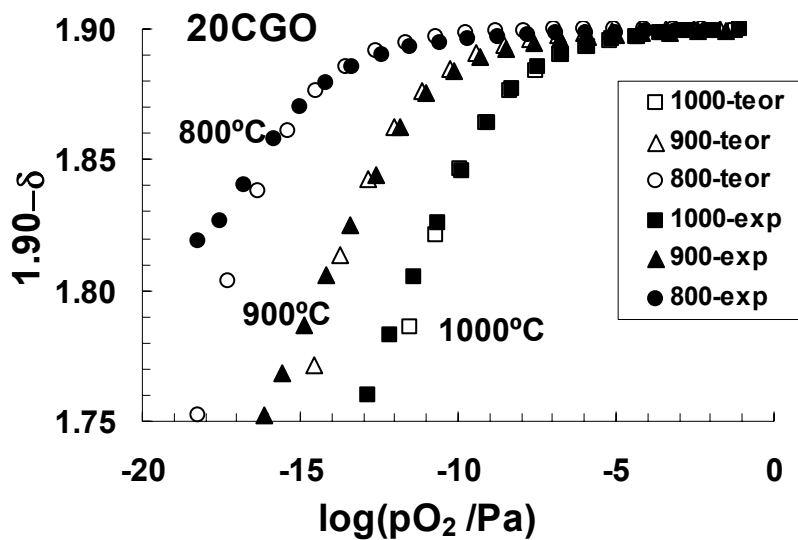
<b>Tabla 5.1.1.</b> Valores de entalpía de reducción (KJ/mol) (Eq.2.1.5) para la solución sólida $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2-\delta}$ , para diferentes dopantes (Ln) y cantidades de los mismos (x).					
<b>x=</b>	<b>0</b>	<b>0.1</b>	<b>0.2</b>	<b>0.3</b>	<b>Dopante/Referencia</b>
<b><math>\Delta H_R</math> (KJ/mol)</b>		415	400	431	<b>Gd/</b> Este trabajo
			383		<b>Sm/</b> Este trabajo
		400	385		<b>Sm/</b> (Kobayashi, 1999)
	395				(Sorensen, 1976)
			350-360		<b>Sm;Gd/</b> (Schenider, 1997)
		417			<b>Ca/</b> (Garnier, 1976; Park, 1988)
		438	385		<b>Gd/</b> (Wang, 1997, 1989)
	482				(Panlener, 1975)
	481				(Bevan, 1964)
			415		<b>Gd/</b> (Kudo, 1976)
454				(Panhans, 1993)	

Para comprobar el grado de acuerdo de los resultados experimentales con los valores teóricos, en la Fig.5.1.7 se representa una comparación de la pérdida de estequiometría obtenida mediante titulación coulombimétrica en una muestra de 20CGO, frente a los resultados obtenidos usando la Eq.5.1.1, con el valor de  $K_R$  extraído de la Fig.5.1.3. Se aprecia un buen acuerdo de los resultados teóricos con los experimentales en la zona de presiones parciales de oxígeno moderadamente reductoras, mientras que para presiones muy reductoras, los valores experimentales se alejan bastante de los resultados teóricos, obtenidos a partir de un modelo de no interacción de defectos (Eq.5.1.1), sobre todo a 800 °C donde dicha interacción puede ser más evidente. Sin embargo, un razonamiento lógico muy superficial puede llevarnos a suponer que la interacción de defectos no produciría una desviación de los resultados como la que se produce en la Fig.5.1.7. Una asociación de defectos del tipo  $(Ln_{Ce} \cdot V_O^{\bullet\bullet})'$  se puede visualizar como un

desplazamiento hacia la derecha en la Eq.2.1.29., según el cual se produce un consumo de las especies  $V_O^{\bullet\bullet}$ :



Esto tiene como consecuencia que la Eq.2.1.5 se desplace hacia la creación de  $V_O^{\bullet\bullet}$  para compensar la carencia producida y mantener así el equilibrio. Por tanto, según este razonamiento, cuando se producen interacciones de defectos del tipo anterior, la pérdida de estequiometría del compuesto debería ser mayor a la predicha por el modelo de no interacción. Sin embargo, como se aprecia en la Fig.5.1.7, sobre todo en las medidas a 800 °C, los valores de pérdida de estequiometría son inferiores a los predichos por el modelo, lo

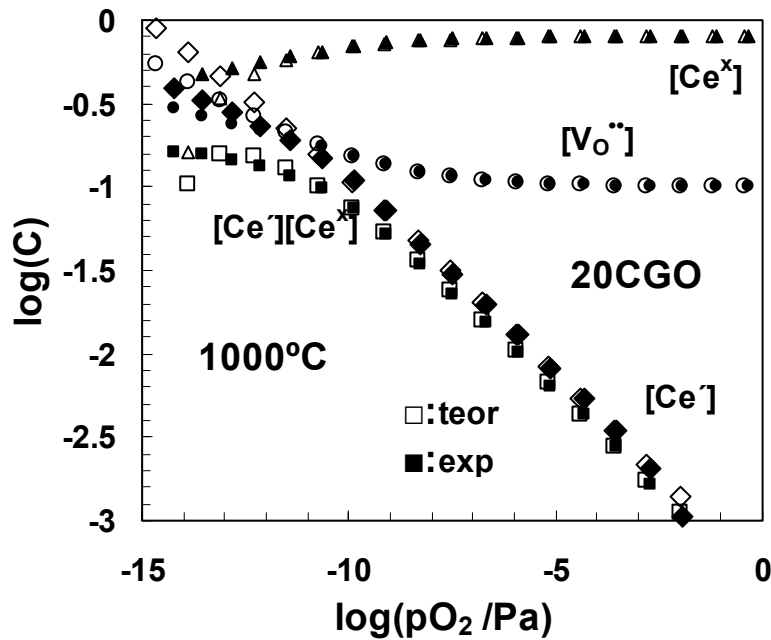


**Fig.5.1.7.** Comparación de los resultados teóricos con los experimentales para la pérdida de estequiometría de una muestra de 20CGO.

que parece señalar más hacia una limitación de tipo experimental que hacia una asociación de defectos como la responsable de la desviación. En este sentido, debemos reconocer que la obtención de valores precisos de pérdida de estequiometría para las temperaturas más bajas y las presiones muy reductoras es una tarea compleja, debido a una cinética más lenta así como a una baja conductividad de la YSZ, que hacen que el proceso de pérdida de oxígeno sea muy lento. Por esta razón, es posible que en las condiciones mencionadas hayamos considerado como estable una situación en la que el material todavía no ha alcanzado el

equilibrio y está perdiendo oxígeno, y por tanto que estemos asignando un valor de pérdida de estequiometría inferior al que realmente tiene.

La química de defectos de este tipo de materiales nos permite relacionar su pérdida de estequiometría con la concentración de las diferentes especies químicas presentes (sección 2.1). Así pues, en la Fig.5.1.8 se representan las concentraciones de las distintas especies químicas susceptibles de cambiar cuando se someten a variaciones en la presión



**Fig.5.1.8.** Representación de la concentración de los diferentes tipos de defectos frente a la presión parcial de oxígeno, para una muestra de 20CGO a 1000 °C. Resultados teóricos (símbolos huecos) y experimentales (símbolos rellenos).

parcial de oxígeno, para una muestra de 20CGO a 1000 °C. Los resultados experimentales se aproximan bastante a los predichos por la Eq.5.1.1 hasta valores de presión parcial de oxígeno del orden de  $10^{-11}$  Pa, mientras que para presiones más reductoras se produce una clara desviación entre los valores predichos y los resultados experimentales (debido, como es lógico, a la desviación ya mencionada en los valores de  $\delta$ ). En la Fig.5.1.8 aparecen representadas las especies portadoras de la carga ( $[Ce_{Ce}^.]$  y  $[Vo^{..}]$ ), así como la concentración de  $Ce^{4+}$  ( $[Ce_{Ce}^x]$ ) y el producto de esta última con la de  $Ce^{3+}$  ( $[Ce_{Ce}^.] \cdot [Ce_{Ce}^x]$ ).

Esta última representación será de interés en la sección siguiente, en la que se analizará la conductividad electrónica de los materiales, por lo que será estudiada posteriormente.

Según los diagramas de concentración de los distintos defectos (Fig.5.1.8), en la región en que la mayoría de las vacantes de oxígeno proceden de la introducción del dopante trivalente, la concentración de los portadores electrónicos es muy inferior a la de los portadores iónicos, por lo que la conductividad iónica dominará sobre la electrónica (Eq.2.1.2) (zona de dominio electrolítico). A medida que el proceso de reducción se va haciendo más importante, van surgiendo cada vez más vacantes iónicas procedentes del mismo, y como consecuencia surgen también más portadores electrónicos (conductividad tipo n). En esta zona de presiones reductoras, la conductividad electrónica puede volverse importante, de manera que el material comienza a comportarse como un conductor mixto. En la zona de dominio electrolítico, la conductividad electrónica tipo p, proveniente de la aparición de huecos electrónicos, puede llegar a ser considerable en comparación con la conductividad electrónica tipo n, pero normalmente es despreciable frente a la conductividad iónica.

## 5.2. Conductividad electrónica tipo-n

La reducción de la presión parcial de oxígeno produce un aumento de la concentración de las especies portadoras de la carga electrónica ( $Ce_{Ce}^{\cdot}$ ) (secciones 2.1 y 5.1), que en principio debe tener como consecuencia un aumento de la conductividad electrónica tipo-n (Blumenthal, 1970, 1974; Tuller, 1977, 1981; Naik, 1978; Cales, 1984). Desde el punto de vista del electrolito, esta componente resulta perjudicial para el proceso de eficiencia de la SOFC, sin embargo, la capacidad de conductor mixto en condiciones reductoras puede resultar altamente beneficiosa para su posible utilización como ánodo (Mogensen, 1994). Así pues, es indispensable tener un conocimiento suficiente de la misma que nos permita evaluar las ventajas y limitaciones de este tipo de materiales como potenciales componentes de las SOFC.

El análisis de la conductividad electrónica tipo-n se realizó mediante medidas de Ion-blocking, a través del método de Hebb-Wagner (Hebb, 1952; Wagner, 1957; Navarro, 1997; Lübke, 1999) descrito en la sección 3.4, y cuya representación esquemática de la celda electroquímica de medidas se mostró en la Fig.3.4.1. Los materiales utilizados fueron preparados mediante el método de liofilización, (sección 3.1), y las medidas se realizaron sobre pastillas cilíndricas densificadas de los compuestos en estudio (densificación ~95% de la densidad teórica) y cuyas superficies fueron pintadas con electrodos simétricos porosos de Pt, para producir un buen contacto eléctrico (sección 3.4). Cada experiencia se realizó incrementando la polarización catódica en el interior de la cámara, disminuyendo así la presión parcial de oxígeno en la misma, desde 50 mV hasta 1200 mV en intervalos de 50 mV y en el rango de temperatura de 700-1000 °C.

En la primera parte de la sección analizaremos el efecto que produce el tipo de dopante trivalente y la cantidad del mismo en las propiedades electrónicas. A continuación se analizará el efecto introducido por la adición de Co como aditivo sinterizante. Una vez conocido el comportamiento electrónico en función de la presión parcial de oxígeno, finalmente estudiaremos cómo se manifiestan estas propiedades cuando el material se encuentra sometido a la presencia de diferentes combustibles.

### 5.2.1. Efecto del tipo y cantidad de dopante trivalente en la conductividad electrónica tipo n.

En la Tabla 5.2.1 se presentan las muestras estudiadas en esta sección 5.2.1, con la notación empleada, las temperaturas de sinterización y el grado de densificación.

<b>Tabla 5.2.1.</b> Composición y notación, así como la temperatura de sinterización y el grado de densificación de las muestras analizadas en la sección 5.2.1.			
<b>Composición</b>	<b>Notación</b>	<b>T<sub>s</sub> (°C)</b>	<b>Densificación (%)</b>
Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>1,95-δ</sub>	10CGO	1600 (10h)	96
Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> O <sub>1,9-δ</sub>	20CGO	1600 (10h)	96
Ce <sub>0,7</sub> Gd <sub>0,3</sub> O <sub>1,85-δ</sub>	30CGO	1600 (10h)	96
Ce <sub>0,9</sub> Sm <sub>0,1</sub> O <sub>1,95-δ</sub>	10CSO	1600 (10h)	94
Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>1,9-δ</sub>	20CSO	1600 (10h)	95
Ce <sub>0,7</sub> Sm <sub>0,3</sub> O <sub>1,85-δ</sub>	30CSO	1600 (10h)	95
Ce <sub>0,8</sub> La <sub>0,2</sub> O <sub>1,9-δ</sub>	20CLO	1600 (10h)	97

#### 5.2.1.1. Efecto del tipo de dopante: 20CGO, 20CSO, 20CLO.

En la Fig.5.2.1 se muestran las curvas típicas de equilibrio I-V obtenidas mediante la técnica de Hebb-Wagner a diferentes temperaturas para una muestra de 20CLO. En principio, se aprecia el comportamiento habitual para los materiales que estamos analizando, en el que la corriente es muy baja en la zona de potenciales catódicos bajos (pO<sub>2</sub> poco reductoras), y a partir de un determinado potencial la corriente electrónica comienza a ser considerable y a aumentar más rápidamente (Navarro, 1997; Lübke, 1999; Shimonosono, 2004). A medida que la temperatura va disminuyendo, este comienzo del aumento de la corriente (“onset”) es desplazado hacia potenciales catódicos más elevados, lo que en definitiva significa que para obtener valores de conductividad relativamente altos debemos ir hacia valores de pO<sub>2</sub> cada vez más bajos.

Este comportamiento genérico es observado en todos los compuestos evaluados, debido a que la naturaleza de la conducción es la misma en cada uno de ellos. El proceso de conducción para una determinada presión parcial de oxígeno necesita una determinada energía de activación, y la conductividad electrónica aumenta con el aumento de la temperatura, debido a la presencia de un mayor número de portadores (Figs.5.1.1-2) y también a un aumento de la movilidad de los mismos (Panhans, 1993; Steele, 2000a).

Para poder ajustar los valores experimentales y obtener la conductividad electrónica a cada temperatura, se suele suponer un determinado comportamiento de la conductividad con la presión parcial de oxígeno (sección 3.4.2), obtenido a partir de aproximaciones en la química de defectos (Tuller, 1981; Marques, 1994a; Navarro, 1997), y de la dependencia de la concentración de portadores con la presión parcial de oxígeno. Sin embargo, la concentración de los portadores electrónicos ( $[Ce_{Ce}']$ ) tiene una dependencia de tipo potencial variable con la presión parcial de oxígeno (secciones 2.1 y 5.1). Esta dependencia en la zona de presiones poco reductoras suele ser del tipo  $[Ce_{Ce}'] \sim pO_2^{-1/4}$ , mientras que para presiones muy reductoras, la dependencia cumple una ley de  $[Ce_{Ce}'] \sim pO_2^{-1/6}$ . Por tanto, la

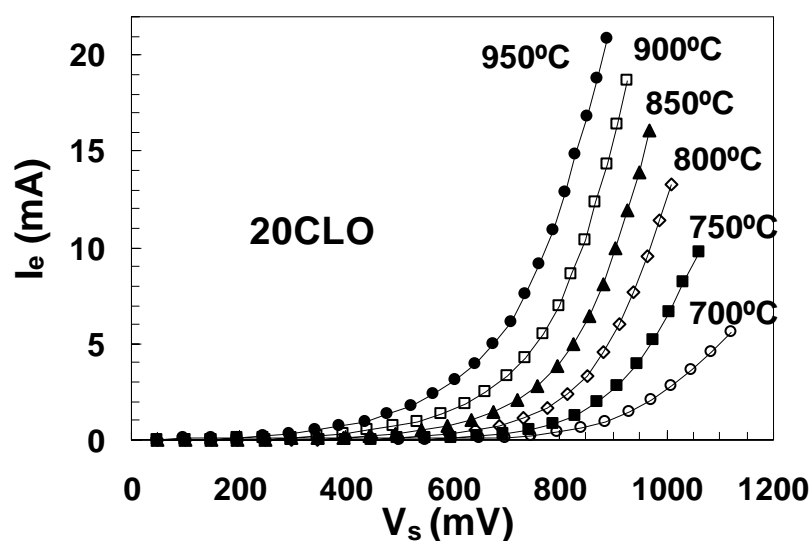


Fig.5.2.1. Curvas típicas de I-V obtenidas por Ion-blocking, para una muestra de 20CLO a diferentes temperaturas.

solución analítica dada por la Eq.3.4.4, en la que se supone una dependencia potencial simple de  $\sigma_e$  con  $pO_2$ , no es válida para explicar el comportamiento cuando se produce una variación del coeficiente  $n$ , y sólo suele cumplirse en pequeños intervalos de  $pO_2$ . Para evitar introducir suposiciones en cuanto al comportamiento de la conductividad con la presión parcial de oxígeno, hemos utilizado la relación genérica dada por la Eq.3.4.2. En la Fig.5.2.2 se muestran los resultados de conductividad en función de la presión parcial de oxígeno en el electrodo bloqueante, para la muestra de 20CLO en el intervalo de 500-950 °C.

En primer lugar, podemos observar que la conductividad disminuye a medida que lo hace la temperatura, como ya habíamos apreciado en las curvas de equilibrio I-V. Por otro lado, en cada temperatura se produce un aumento de la conductividad con la disminución de

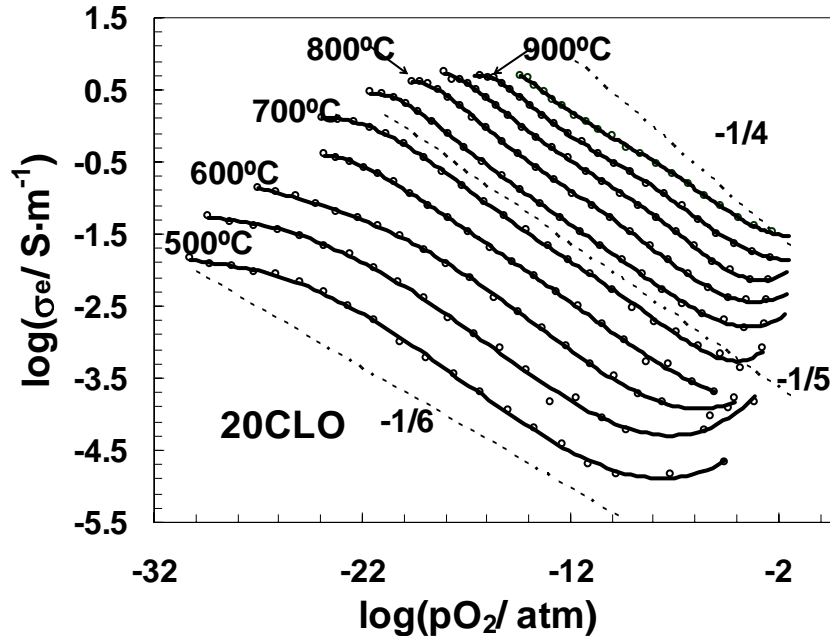


Fig.5.2.2. Conductividad electrónica para 20CLO a partir de las medidas de ion-blocking.

la presión parcial de oxígeno, como era de esperar debido a una mayor generación de portadores electrónicos  $Ce_{Ce}^{\cdot}$  procedentes de la reducción del  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$ . Asimismo, las curvas log-log presentan un comportamiento aproximadamente lineal que dista mucho de tener una pendiente de  $-1/4$ , estando muy próxima a  $-1/5$  en las zonas no muy reductoras.

En general, para los diferentes compuestos, las medidas muestran unos resultados en los que las pendientes no tienen un comportamiento fijo con la presión parcial de oxígeno, estando los valores de los coeficientes entre los valores limitantes predichos ( $-1/4$  y  $-1/6$ ). Esta circunstancia reafirma la metodología seguida en nuestro tratamiento, en la que se ha evitado introducir suposiciones en cuanto a la dependencia de  $\sigma_e$  con  $pO_2$ .

Por otro lado, en la Fig.5.2.2 vemos que a presiones parciales de oxígeno muy bajas, el comportamiento sufre una clara desviación, y los valores presentan pendientes incluso inferiores a las predichas de  $-1/6$ , con el aspecto de tender a alcanzar un máximo, o bien un valor limitante a partir del cual se mantengan constantes. La posible explicación puede



provenir de la química de defectos del material, en la que se supone que el proceso de conducción electrónica tiene lugar por medio de un proceso de “salto” (“hopping”) de los electrones, desde el  $Ce^{3+}$  hacia el  $Ce^{4+}$ . Este mecanismo, indica que en un primer momento la conductividad electrónica debe ir aumentando a medida que se van generando más especies de  $Ce^{3+}$  (cuando  $pO_2$  disminuye). Sin embargo, el propio proceso requiere de la existencia de las dos especies químicas cargadas para que se produzca el salto de una a otra, por lo que la conductividad electrónica debe ser proporcional al producto de los dos tipos de concentraciones y no sólo a la concentración de una de ellas, según:

$$\sigma_{hop} \propto e\mu_{hop} [Ce_{Ce}^{\cdot}][Ce_{Ce}^{\times}] \quad \text{Eq.5.2.1}$$

Navarro *et al.* (Navarro, 1997) predijeron un comportamiento de este tipo y estimaron la dependencia de la conductividad en función de la presión parcial de oxígeno para las muestras de ceria dopada con cationes trivalentes. Un ejemplo del ajuste obtenido siguiendo este modelo aparece representado en este trabajo (Fig.5.1.8) para el producto de concentraciones de Ce en sus dos estados de oxidación,  $[Ce_{Ce}^{\cdot}][Ce_{Ce}^{\times}]$ . En ella se observa un aumento del producto de concentraciones con la  $pO_2$  siguiendo un comportamiento de  $-1/4$  en las zonas de presiones parciales de oxígeno poco reductoras. Continuando hacia presiones más reductoras, se observan desviaciones del comportamiento de  $-1/4$ , alcanzando un máximo cuando la concentración de los defectos de  $Ce^{3+}$  y de  $Ce^{4+}$  son del 50% cada una. A partir de ahí, la conductividad debe disminuir con la disminución de la presión parcial de oxígeno, ya que el exceso de las especies de  $Ce^{3+}$  produce la disminución de las especies de  $Ce^{4+}$ . Sin embargo, en la Fig.5.2.2, para el valor de  $pO_2$  en el que tenemos el máximo de conductividad electrónica a una determinada temperatura, la concentración de  $Ce^{3+}$  surgida por la creación de vacantes de oxígeno dista mucho de haber alcanzado el 50% de la concentración de Ce total. Por tanto, lo más probable es que las desviaciones apreciadas en las curvas de conductividad electrónica sean debidas a un problema cinético (es posible que las muestras no estén del todo estabilizadas para las presiones más reductoras), y no al valor máximo del producto  $[Ce_{Ce}^{\cdot}][Ce_{Ce}^{\times}]$ .

Otro aspecto a destacar de las curvas de conductividad electrónica mostradas en la Fig.5.2.2 es la inversión que sufren los comportamientos con la presión parcial de oxígeno para las zonas ligeramente oxidantes. En esas condiciones, la conductividad aumenta con de la presión parcial de oxígeno, lo que en este tipo de materiales corresponde con la existencia de conductividad electrónica tipo-p (sección 2.1), cuya componente es sólo apreciable para los valores de  $pO_2$  más altos. Aunque las curvas muestran evidencias de este tipo de conductividad electrónica para valores ligeramente oxidantes de  $pO_2$ , la técnica empleada tiene sus limitaciones en la determinación cuantitativa del valor real. Debido a esto, los valores que obtendremos a lo largo de esta sección 5.2 para la conductividad electrónica tipo-p serán estimaciones de los valores reales.

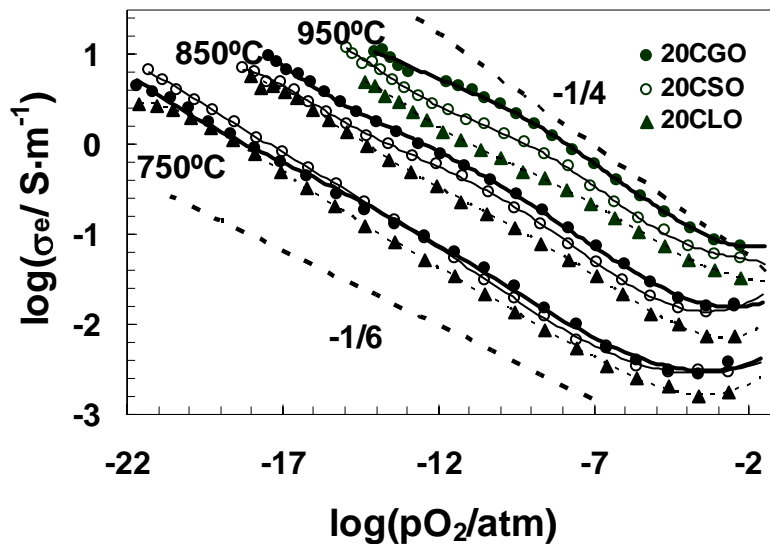


Fig.5.2.3. Conductividad electrónica para 20CGO, 20CSO y 20CLO.

En la Fig.5.2.3 se muestra una comparativa de la conductividad electrónica como función de la presión parcial de oxígeno para las muestras de 20CGO, 20CSO y 20CLO. El comportamiento que siguen todas ellas es similar al indicado anteriormente, con una clara desviación del comportamiento de  $-1/4$  desde que reducimos apreciablemente la presión parcial de oxígeno. Los valores de conductividad electrónica más elevados son los obtenidos en la muestra de 20CGO, seguidos por los de 20CSO y los de 20CLO, lo que confirma un descenso de la conductividad electrónica a medida que el radio iónico del catión dopante aumenta (Tabla 4.2.4). La conductividad electrónica se genera por el aumento de

concentración de  $Ce^{3+}$  en la estructura cristalina, a medida que desciende la presión parcial de oxígeno. Este proceso, en el que el  $Ce^{3+}$  ocupa el lugar del  $Ce^{4+}$ , produce un aumento del radio iónico del catión introducido, que tiene como consecuencia un aumento en la tensión de la estructura cristalina. Al aumentar el radio iónico del catión empleado como dopante trivalente ( $Gd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ), la tensión inicial a la que está sometido el compuesto es más alta, por lo que es de esperar que el proceso de reducción se vea perjudicado, y como consecuencia la generación de conductividad electrónica se verá ligeramente frenada. Este tipo de comportamiento está en buen acuerdo con los resultados obtenidos para los cambios de estequiometría de 20CSO y 20CGO (sección 5.1), en los que se confirmaba una mayor reducibilidad de la muestra de 20CGO en comparación con la de 20CSO (Yahiro, 1989; Wang, 1997, 1998; Kobayashi, 1999). Hemos llegado a unas conclusiones similares, en cuanto a la reducibilidad en función del radio iónico, a partir de dos técnicas de medida totalmente independientes, confirmando este resultado una mayor confianza a nuestra hipótesis inicial.

#### **5.2.1.2. Efecto de la cantidad de dopante: CGO (10, 20 y 30 %Gd) y CSO (10, 20, y 30 % Sm).**

En la Fig.5.2.4 se presentan los valores de conductividad electrónica obtenidos para las muestras de ceria dopadas con distintas cantidades de dopante trivalente ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) para los casos de Gd y Sm. En principio, es apreciable que la conductividad electrónica aumenta cuando la cantidad de dopante trivalente disminuye. Este mismo comportamiento se observó en el estudio de pérdida de estequiometría de las muestras dopadas con Gd (sección 5.1), donde los compuestos con menor cantidad de dopante trivalente mostraron una mayor facilidad para crear vacantes de oxígeno (Fig.5.1.1) a una determinada presión y temperatura. Esto tiene como consecuencia un aumento en la creación de las especies reducidas  $Ce^{3+}$ , que produce un aumento en la conductividad electrónica debido al aumento del número de portadores. En este sentido, Navarro *et al.* (Navarro, 1997) obtuvieron unos resultados en los que se aprecia que la conductividad electrónica es superior en 10CGO que en 20CGO, a partir de medidas de Ion-blocking y de Espectroscopía de Impedancia en reoxidación. Es de destacar que los resultados de conductividad mostrados en la Fig.5.2.4 muestran comportamientos similares para las muestras dopadas con Gd y con Sm,

confirmando de esta manera el comportamiento obtenido para la pérdida de estequiometría, a partir de resultados totalmente independientes.

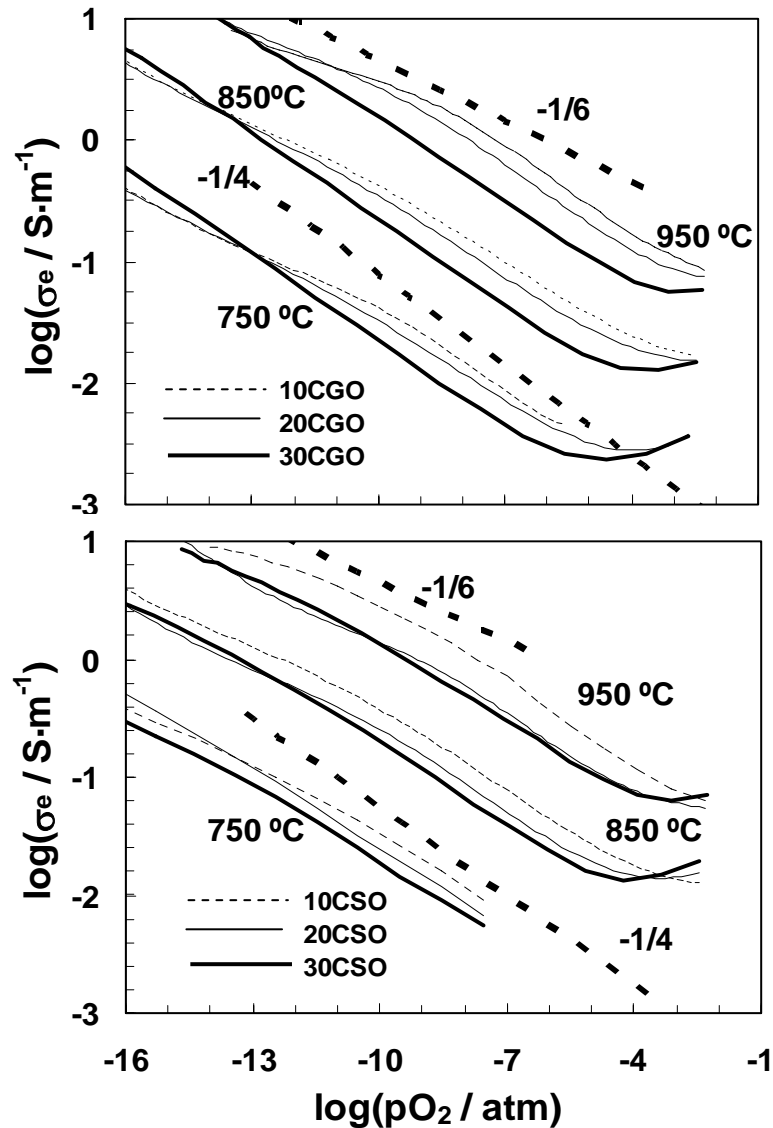


Fig.5.2.4. Conductividad electrónica en función  $p_{\text{O}_2}$  para CGO y CSO.

En la zona de presiones parciales de oxígeno poco reductoras, el comportamiento log-log de la conductividad con la presión parcial de oxígeno se aproxima mucho al comportamiento teórico con una pendiente de  $-1/4$ , mientras que para las presiones más reductoras el comportamiento es más próximo al de una pendiente de  $-1/6$  (también

predicho por la química de defectos para la  $[Ce_{Ce}']$ . Además, es de destacar que el comportamiento de pendiente  $-1/4$  en las muestras del 30% de dopante se extiende hacia presiones más reductoras que en las muestras de 10% y 20%. La mayor cantidad de dopante

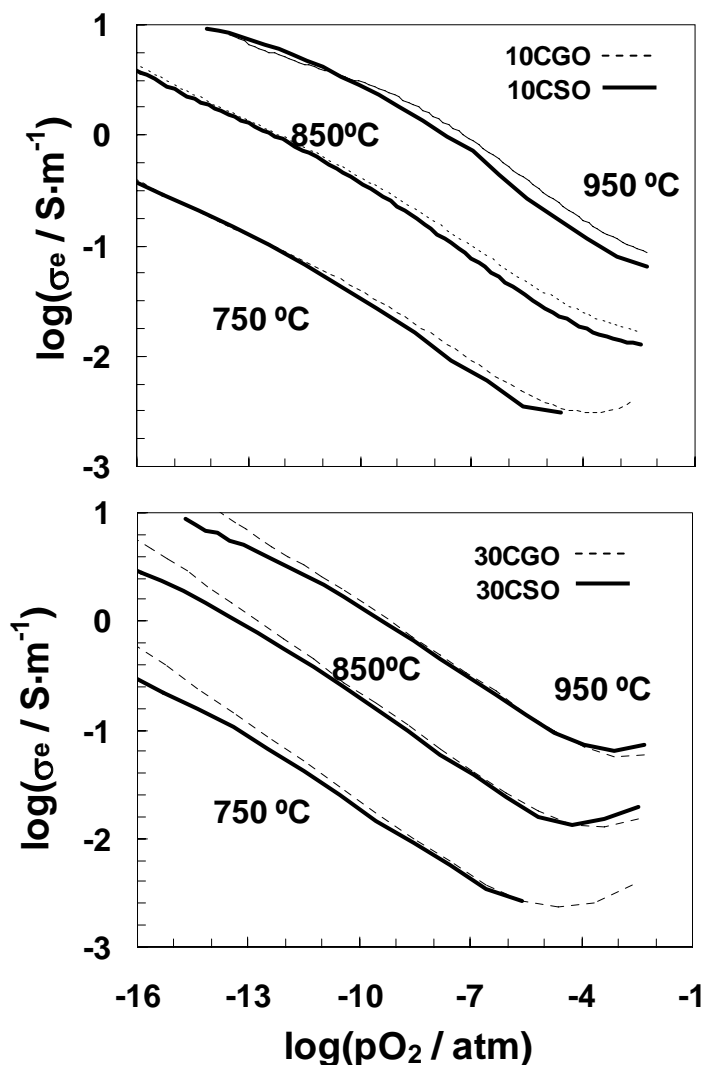


Fig.5.2.5. Conductividad electrónica de 10CGO y 10CSO; y 30CGO y 30CSO.

trivalente inicial ( $x$ ) produce una mayor concentración de vacantes de oxígeno ( $x/2$ ); como consecuencia, al reducir la  $pO_2$  dicha concentración inicial de vacantes predominará durante más tiempo sobre las vacantes generadas en el proceso de reducción ( $\delta$ ) (Eq.2.1.13). Debido a esto, la concentración de electrones producidos seguirá un comportamiento de  $-1/4$  hasta que las vacantes sean dominadas por el cambio de estequiometría (sección 2.1). Por tanto,

en el material con una mayor concentración de dopante trivalente es de esperar que el cambio de pendiente (desde  $-1/4$  hacia  $-1/6$ ) se produzca a valores de  $pO_2$  más bajos, lo que puede dar lugar a que la conductividad electrónica del mismo se vuelva superior a la de los compuestos con menor cantidad de dopante trivalente (Fig.5.2.4).

En la Fig.5.2.5 se representa la comparación entre las muestras con Sm y Gd para los contenidos de 10% y 30% de dopante trivalente.

<b>Tabla 5.2.2.</b> Conductividades y energías de activación a diferentes valores de T y $pO_2$					
<b>Muestra</b>	<b>T(°C)</b>	<b><math>\sigma_n(S \cdot m^{-1})</math> <math>pO_2=10^{-10}</math> atm</b>	<b><math>E_a(eV)</math> <math>pO_2=10^{-10}</math> atm</b>	<b><math>\sigma_n(S \cdot m^{-1})</math> <math>pO_2=10^{-15}</math> atm</b>	<b><math>E_a(eV)</math> <math>pO_2=10^{-15}</math> atm</b>
10CGO	1000	-	2.36	-	2.35
	900	$10.02 \times 10^{-1}$		7.44	
	800	$12.65 \times 10^{-2}$		$11.01 \times 10^{-1}$	
	700	$10.53 \times 10^{-3}$		$6.92 \times 10^{-2}$	
20CGO	1000	5.97	2.41	53.08	2.48
	900	$8.49 \times 10^{-1}$		8.09	
	800	$9.94 \times 10^{-2}$		$9.89 \times 10^{-1}$	
	700	$8.91 \times 10^{-3}$		$6.25 \times 10^{-2}$	
30CGO	1000	3.06	2.30	35.41	2.22
	900	$6.15 \times 10^{-1}$		8.63	
	800	$7.64 \times 10^{-2}$		$11.04 \times 10^{-1}$	
	700	-		-	
10CSO	1000	6.19	2.41	50.28	2.44
	900	$8.71 \times 10^{-1}$		7.22	
	800	$11.35 \times 10^{-2}$		$9.95 \times 10^{-1}$	
	700	$9.34 \times 10^{-3}$		$6.72 \times 10^{-2}$	
20CSO	1000	2.71	2.18	20.92	2.04
	900	$5.15 \times 10^{-1}$		4.48	
	800	$8.60 \times 10^{-2}$		$8.19 \times 10^{-1}$	
	700	$7.44 \times 10^{-3}$		$8.54 \times 10^{-2}$	
30CSO	1000	2.84	2.32	21.18	2.38
	900	$4.84 \times 10^{-1}$		5.15	
	800	$6.51 \times 10^{-2}$		$5.78 \times 10^{-1}$	
	700	$5.44 \times 10^{-3}$		$3.80 \times 10^{-2}$	
20CLO	1000	1.54	2.12	15.61	2.06
	900	$3.29 \times 10^{-1}$		3.15	
	800	$5.01 \times 10^{-2}$		$5.76 \times 10^{-1}$	
	700	$5.29 \times 10^{-3}$		$5.35 \times 10^{-2}$	

La muestra de 20CGO presentaba una conductividad superior a la de 20CSO (Fig.5.2.3), como también ocurre con las muestras de 10% y 30% de dopante (Fig.5.2.5) en

las que la muestra de Gd es más conductora que la de Sm. Sin embargo, la diferencia en las conductividades es ahora claramente inferior a la obtenida para las muestras con 20% de dopante trivalente, debido posiblemente a un apreciable error de precisión de la técnica. No obstante, los resultados vuelven a indicar una ligera mayor facilidad de reducción en los compuestos de Gd que en los de Sm (Yahiro, 1989; Wang, 1997, 1998; Kobayashi, 1999).

La energía de activación de la conductividad electrónica por “hopping” se obtuvo a partir de la representación de Arrhenius (Tuller, 1977; Steele, 2000a; Mogensen, 2000):

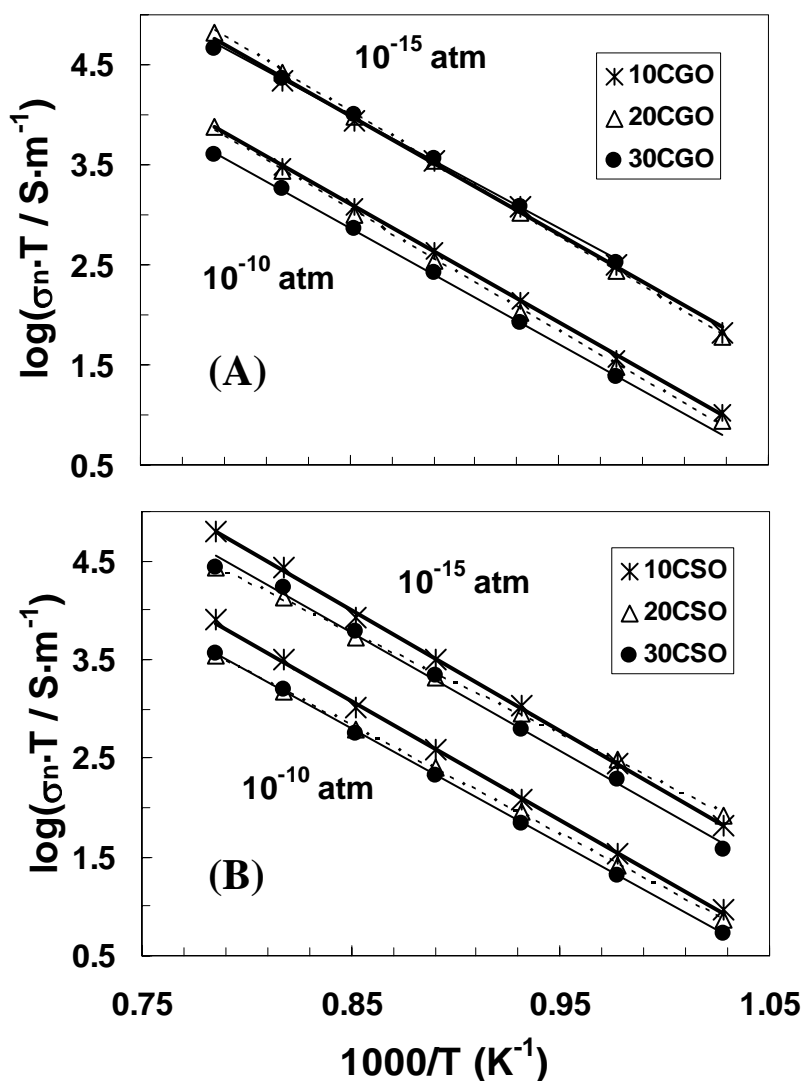


Fig.5.2.6. Representación de Arrhenius de la conductividad electrónica obtenida para los valores de presión parcial de oxígeno de  $10^{-10}$  y  $10^{-15}$  atm, para 10CGO, 20CGO y 30CGO (A), y 10CSO, 20CSO y 30CSO (B).

$$\sigma_e = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

donde  $E_a = \Delta H_R/2 + \Delta H_e$ , siendo  $\Delta H_R$  la entalpía de reducción de la Eq.2.1.5 y  $\Delta H_e$  la entalpía de migración de los electrones (Steele, 2000a).

**Tabla.5.2.3.** Conductividad electrónica tipo n en las condiciones de  $pO_2=1$  atm, para algunos de los compuestos estudiados y algunas referencias bibliográficas.

Muestra	T(°C)	$\sigma_e^0$ (S/m) ( $pO_2 \sim 1$ atm)	Referencia
20CGO	1000	$3.80 \times 10^{-2}$	Este trabajo (Xiong, 2004) (Navarro, 1997)
		$3.20 \times 10^{-2}$	
	900	$2.0 \times 10^{-2}$	Este trabajo (Xiong, 2004) (Navarro, 1997)
		$4.38 \times 10^{-3}$	
		$5.33 \times 10^{-3}$	
		$4.72 \times 10^{-4}$	
800	$6.08 \times 10^{-4}$	Este trabajo (Xiong, 2004) (Navarro, 1997)	
	$2.9 \times 10^{-4}$		
20CSO	1000	$1.62 \times 10^{-2}$	Este trabajo (Xiong, 2004)
		$3.02 \times 10^{-2}$	
	900	$2.42 \times 10^{-3}$	Este trabajo (Xiong, 2004) (Navarro, 1997)
		$4.98 \times 10^{-3}$	
		$3.08 \times 10^{-4}$	
		$5.87 \times 10^{-4}$	
800	$3.08 \times 10^{-4}$	Este trabajo (Xiong, 2004)	
	$5.87 \times 10^{-4}$		

En la Fig.5.2.6 se muestran los resultados de conductividad para los valores de  $pO_2$  de  $10^{-10}$  y  $10^{-15}$  atm, y se aprecia que cada compuesto presenta pendientes muy próximas en los diferentes valores de  $pO_2$  estudiados, lo que sugiere que poseen valores similares de energía de activación electrónica a diferentes presiones parciales de oxígeno, como se puede confirmar en la Tabla 5.2.2.

Por otro lado, en las Tablas 5.2.3 y 5.2.4 se presentan algunos valores de conductividades electrónicas y energías de activación obtenidas en las condiciones de  $pO_2=1$  atm, para algunos resultados de este trabajo y algunas referencias bibliográficas. Puede observarse (Tabla 5.2.3) que los resultados de conductividad se encuentran razonablemente próximos a los previamente publicados, teniendo en consideración que su obtención ha tenido lugar a través de un proceso de extrapolación, que puede ser el responsable de la dispersión existente (El ajuste se ha realizado a partir de la Eq.3.4.4 con  $n=4$ , para la zona de presiones muy poco reductoras).



Tabla. 5.2.4. Energía de activación de la conductividad electrónica por "hopping" en las condiciones de $pO_2=1$ atm, para algunas de muestras.		
Muestra	$E_{a-hop}(eV)$ ( $pO_2 \sim 1$ atm)	Referencia
10CGO	2.76	Este trabajo
20CGO	2.65	Este trabajo
	2.59	(Lübke, 1998)
	2.33	(Xiong, 2004)
20CGO	2.24	(Steele, 2000a)
	2.47	Este trabajo
30CGO	2.47	Este trabajo
10CSO	2.67	Este trabajo
20CSO	2.40	Este trabajo
	2.22	(Xiong, 2004)
30CSO	2.47	Este trabajo
20CLO	2.15	Este trabajo
	2.24	(Xiong, 2004)

A su vez los valores de energías de activación (Tabla 5.2.4), han sido obtenidos a partir de los resultados de conductividad, por lo que es razonable que entre ellos exista también una ligera dispersión, y que no se puedan sacar demasiadas conclusiones de los mismos por verse expuestos a un margen de incertidumbre relativamente grande. Aun así, se

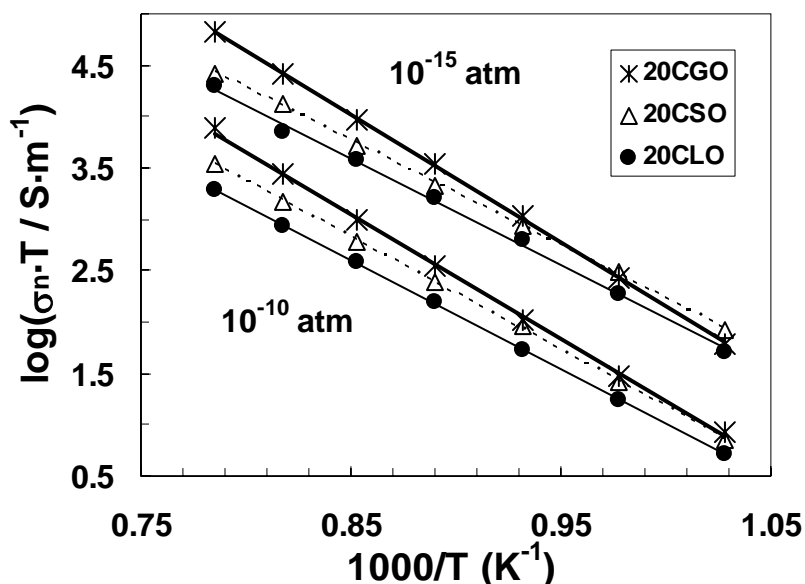


Fig.5.2.7. Conductividad electrónica frente a la temperatura para 20CGO, 20CSO y 20CLO, a los valores de  $pO_2$  de  $10^{-10}$  y  $10^{-15}$  atm.

aprecia que existe una cierta tendencia a unos valores superiores de energía de activación en las condiciones de presión oxidantes ( $pO_2=1$  atm), respecto a las condiciones reductoras. Todos los valores obtenidos se encuentran dentro del orden de magnitud lógico de los procesos de conducción de este tipo, en los que el valor de energía de activación se debe a la contribución de una componente de reducción ( $\Delta H_R/2$ ) y otra componente de movilidad ( $\Delta H_e$ ) (Steele, 2000a).

La comparación entre los resultados de conductividad electrónica para las muestras de 20CGO, 20CSO y 20CLO se presenta en la Fig.5.2.7, para los valores de  $pO_2$  de  $10^{-10}$  y  $10^{-15}$  atm. Se reproduce el comportamiento apreciado anteriormente en la Fig.5.2.3, según el cual los valores de conductividad electrónica sufren un aumento a medida que el radio iónico del catión dopante disminuye (desde  $La^{3+}$  hasta  $Gd^{3+}$ ) (Fig.5.2.7).

### 5.2.1.3. Movilidad de los portadores de carga electrónica.

En la sección 2.1 vimos que la química de defectos de los materiales nos relacionaba la conductividad electrónica de los mismos con la concentración de los portadores electrónicos (Eq.2.1.16) a través de la movilidad que éstos presentan. Así pues, a través de los resultados de cambio de estequiometría, obtenidos mediante Titulación Coulombimétrica (sección 5.1), y de los valores de conductividad electrónica a partir de Ion-Blocking (sección actual), podemos obtener una estimación de la movilidad que presentan los portadores electrónicos (“polarones”) en función de la presión parcial de oxígeno, según la expresión:

$$\mu_n(pO_2, T) = \frac{\sigma_n(pO_2, T)}{2e \frac{4}{v_0} \delta(pO_2, T)} \quad \text{Eq.5.2.2}$$

En la Fig.5.2.8 se presentan los resultados obtenidos para la movilidad en función de la pérdida de estequiometría en la muestra de 20CGO a diferentes temperaturas, donde puede apreciarse en primer lugar, que hay una disminución de la movilidad de los portadores a medida que la temperatura disminuye, como era de esperar en estos procesos de conducción térmicamente activados (Tuller, 1977; Mogensen, 2000). Por otro lado, al realizar el estudio en función de la pérdida de estequiometría obtenemos unos resultados en los que la movilidad de los polarones disminuye a medida que la pérdida de estequiometría

aumenta. Este resultado ya fue obtenido por algunos autores para los materiales a base de ceria (Tuller, 1977; Naik, 1979; Mogensen, 1994; Abrantes, 2003a) y en principio podría hacer pensar en una mayor asociación de defectos a medida que la pérdida de estequiometría aumenta, y que haría disminuir la movilidad de los portadores (Kilner, 1982b; Steele, 2000a). Sin embargo, este aspecto necesita de un estudio algo más profundo, ya que la asociación de los defectos del tipo  $(V_O^{\bullet\bullet}\cdot Ce_{Ce}^{\prime})^{\bullet}$  no parece demasiado evidente, debido a la mayor movilidad que presentan las especies de  $Ce_{Ce}^{\prime}$  en comparación con las de  $Gd_{Ce}^{\prime}$  y  $Sm_{Ce}^{\prime}$ .

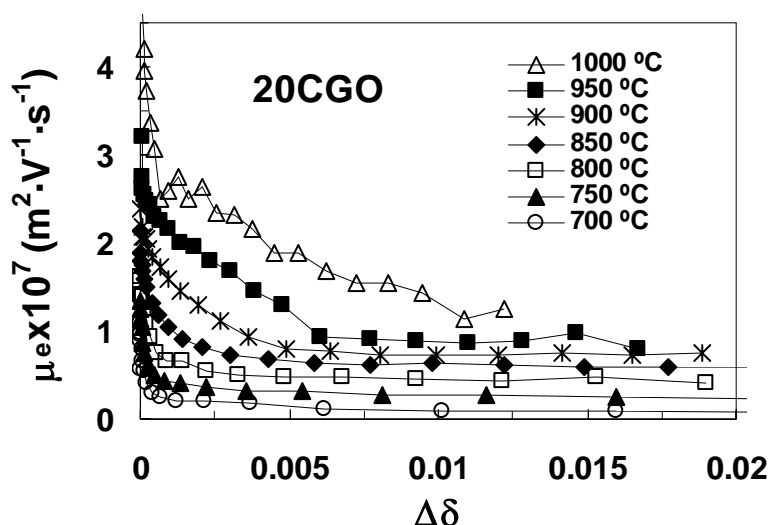


Fig.5.2.8. Movilidad de los portadores electrónicos para 20CGO.

Por otro lado, en la Fig.5.2.9 se muestra una comparación entre los valores de movilidad electrónica en función de la pérdida de estequiometría para las muestras de 10CGO, 20CGO y 30CGO a la temperatura de 850 °C, donde se observa para todos los compuestos que  $\mu_{hop}$  disminuye al aumentar  $\delta$ , como ya se había observado para la muestra de 20CGO. Además, de manera un tanto sorprendente, la movilidad sufre un claro descenso a medida que la cantidad de dopante trivalente disminuye. Esto en principio podría ser explicado en términos de que cuanto mayor cantidad de dopante trivalente tenga el compuesto ( $x=0.3$ ), la asociación de defectos del tipo  $(V_O^{\bullet\bullet}\cdot Gd_{Ce}^{\prime})^{\bullet}$  es mayor (como ya pudimos apreciar en la sección 4.1), y como consecuencia podría ocurrir que la asociación del tipo  $(V_O^{\bullet\bullet}\cdot Ce_{Ce}^{\prime})^{\bullet}$  se viese desfavorecida. Es de destacar que la asociación de las vacantes iónicas con las especies trivalentes debe ser más favorable con las especies  $Gd_{Ce}^{\prime}$  que con

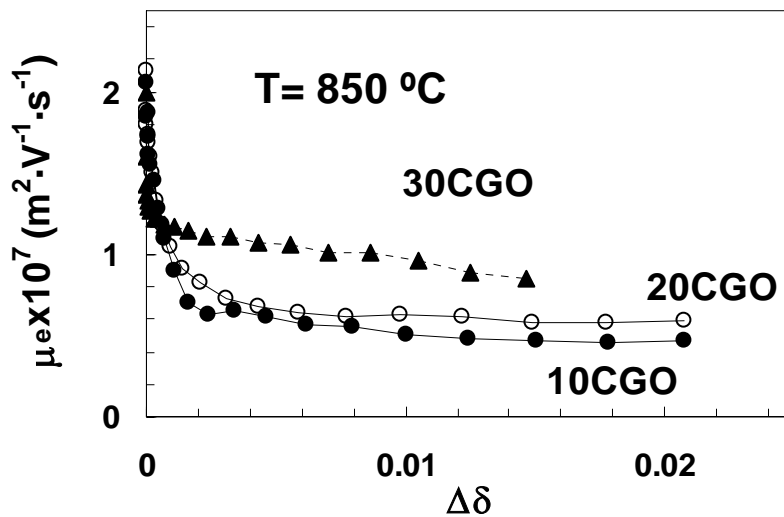


Fig.5.2.9. Movilidad de los portadores electrónicos a 850 °C para 10CGO, 20CGO y 30CGO.

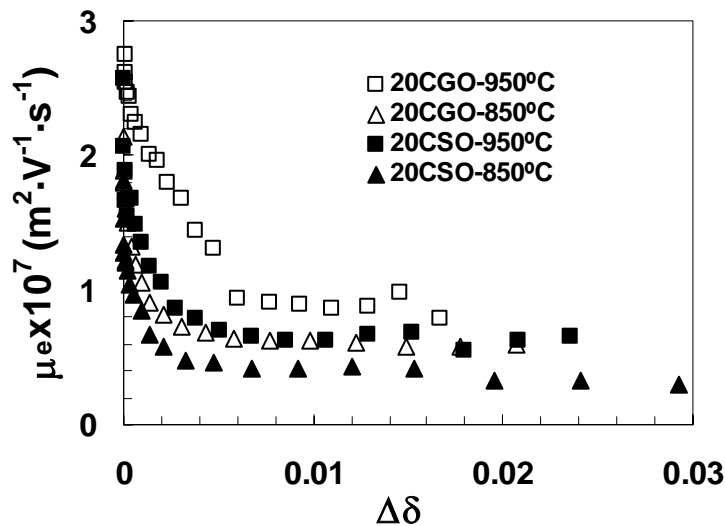


Fig.5.2.10. Movilidad de los portadores electrónicos para las muestras de 20CGO y 20CSO.

las especies  $Ce_{Ce'}$ , debido a la mayor movilidad que presentan estas últimas. Esta menor asociación de los portadores iónicos con los electrónicos podría hacer que la movilidad de estos últimos aumentase en los compuestos de mayor cantidad de dopante ( $Gd^{3+}$ ).

En la Fig.5.2.10 se muestra la movilidad de los portadores electrónicos para los compuestos de 20CGO y 20CSO a las temperaturas de 850 y 950 °C, donde se observa que  $\mu_{hop}$  es claramente superior en el compuesto de 20CGO que en el compuesto de 20CSO. Usando el mismo razonamiento anterior, los resultados de conductividad iónica sugirieron

que la asociación ( $Gd_{Ce'}V_O''$ ) era más favorable que la asociación ( $Sm_{Ce'}V_O''$ ), lo que podría desfavorecer la formación de ( $Ce_{Ce'}V_O''$ ) y aumentar la movilidad electrónica en el caso del Gd. Por otro lado, Tuller *et al.* (Tuller, 1977) encontraron valores de movilidad electrónica muy superiores para el compuesto de  $CeO_2$  sin dopar que los valores obtenidos por nosotros para los compuestos dopados.

<b>Tabla. 5.2.5. Movilidad electrónica</b>			
<b>Muestra</b>	$\mu_{hop}(cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1})$ (T=1000 °C) ( $pO_2 \sim 10^{-12}$ atm)	$\mu_{hop}(cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1})$ (T=800 °C) ( $pO_2 \sim 10^{-16}$ atm)	<b>Referencia</b>
10CGO	1.0x10 <sup>-3</sup> 3.8x10 <sup>-3</sup> 5.14 x10 <sup>-3</sup>	0.45x10 <sup>-3</sup> 2.9x10 <sup>-3</sup> 1.41 x10 <sup>-3</sup>	Este trabajo (Steele, 2000a) (Wang, 2000)
20CGO	1.3x10 <sup>-3</sup> 3x10 <sup>-3</sup> 2.91 x10 <sup>-3</sup>	0.5 x10 <sup>-3</sup> 2.4x10 <sup>-3</sup> 1.34 x10 <sup>-3</sup>	Este trabajo (Steele, 2000a) (Wang, 2000)
30CGO	1.0x10 <sup>-3</sup>	0.97x10 <sup>-3</sup>	Este trabajo
20CSO	0.84x10 <sup>-3</sup>	0.39x10 <sup>-3</sup>	Este trabajo
CeO <sub>2</sub>	8x10 <sup>-3</sup>	4x10 <sup>-3</sup> (725 °C) 6.1x10 <sup>-3</sup>	(Tuller, 1977) (Panahans, 1993)

En la Tabla 5.2.5 se presentan algunos valores de movilidad obtenidos para las muestras de nuestro trabajo, comparados con algunos datos de la bibliografía. Los resultados obtenidos en nuestro trabajo son claramente inferiores a los extraídos de la bibliografía, y al mismo tiempo, todos los correspondientes a la ceria dopada con Gd son claramente inferiores a los de la ceria pura. La confirmación de estos resultados podría ser de gran importancia para la elección de estos materiales como electrolitos en las SOFC, ya que uno de los criterios fundamentales es el de disminuir al máximo la conductividad electrónica, tanto por una menor reducibilidad, como por un descenso de la movilidad de sus portadores.

Debemos resaltar que el estudio de la movilidad de los portadores electrónicos necesita un análisis más profundo para poder llegar a conclusiones más concretas. En nuestro estudio los resultados provienen de la combinación de dos técnicas independientes que pueden propagar sus errores experimentales hasta llevarnos a conclusiones erróneas, sobre todo porque las diferencias entre los resultados de unos y otros son tal vez muy sutiles.

### 5.2.2. Efecto del Co en la conductividad electrónica tipo n.

La mayoría de los estudios encontrados en la bibliografía para muestras dopadas con Co, se centran básicamente en el estudio de las propiedades de conducción iónica, de manera que no son abundantes los estudios de las propiedades de transporte en condiciones reductoras. Por otro lado, en muchas ocasiones los estudios de las propiedades electrónicas se han basado en el análisis de la conductividad total obtenida mediante la espectroscopía de impedancias en condiciones de reoxidación desde ambientes reducidos (Mogensen, 1994; Kleinlogel, 2000a, 2000b; Suzuki, 2002; Lewis, 2002). Este tipo de estudios no permite discriminar la componente electrónica de la iónica, lo que puede llevar a grandes errores de interpretación, sobre todo frente a una posible variación simultánea de las conductividades iónica y electrónica. Debido a todo esto, no se tiene demasiada información respecto al efecto que el Co produce cuando el material es sometido a condiciones de baja presión parcial de oxígeno. La gran importancia que presenta el conocimiento de este tipo de propiedades, hace indispensable dedicar más esfuerzos a este tipo de investigación que nos permitan llegar a resultados concluyentes, no sólo en cuanto a la variación de la

<b>Tabla 5.2.6.</b> Composición, notación, temperatura, tiempo de sinterización y grado de densificación de las muestras analizadas en esta sección 5.2.2.			
<b>Composición</b>	<b>Notación</b>	<b>T<sub>s</sub> (°C)</b>	<b>Densificación (%)</b>
Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>1.95-δ</sub> +2%Co	10CGO2Co	1150 (10h)	95
Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>1.90-δ</sub> +2%Co	20CGO2Co	1150 (10h)	98
Ce <sub>0.7</sub> Gd <sub>0.3</sub> O <sub>1.85-δ</sub> +2%Co	30CGO2Co	1150 (10h)	96
Ce <sub>0.9</sub> Sm <sub>0.1</sub> O <sub>1.95-δ</sub> +2%Co	10CSO2Co	1150 (10h)	95
Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>1.90-δ</sub> +2%Co	20CSO2Co	1150 (10h)	94
Ce <sub>0.7</sub> Sm <sub>0.3</sub> O <sub>1.85-δ</sub> +2%Co	30CSO2Co	1150 (10h)	94

conductividad electrónica y/o reducibilidad del material con Co, sino también en cuanto al posible efecto de degradación de las propiedades cuando los compuestos se encuentran en ambientes reductores durante períodos largos de tiempo. En la Tabla 5.2.6 se presenta la notación de las muestras con Co que vamos a analizar, así como la temperatura de sinterización y el grado de densificación de las mismas.

### 5.2.2.1. Efecto del Co sobre los compuestos dopados con Gd.

En la Fig.5.2.11 se muestran los resultados de conductividad electrónica en función de la presión parcial de oxígeno para las muestras de ceria-gadolinia con y sin el aditivo de Co. Como se puede observar, se produce una disminución de la conductividad electrónica con la introducción del Co en todas las muestras estudiadas de CGO (Fagg, 2003; Pérez-Coll, 2005a). Sin embargo, en algunos casos y para presiones muy reductoras, el comportamiento sufre grandes alteraciones, mostrando en ocasiones una conductividad mayor para las muestras con Co. Por otro lado, la disminución en la conductividad electrónica es mucho más apreciable a medida que la cantidad de Gd disminuye, pudiéndose comprobar que los compuestos con un 30% de Gd presentan unos valores muy próximos para las muestras con y sin Co.

En el capítulo 4 habíamos comprobado que la adición de Co producía un aumento de la conductividad iónica, principalmente debido a la mejora de las propiedades de conducción asociadas al límite de grano. Por otro lado, en la zona de presiones poco reductoras (Fig.5.2.11), se aprecia la contribución de la componente electrónica tipo-p, sugiriendo que en la zona de presión ambiental dicha componente es superior a la componente tipo-n, y que es la que domina en la conductividad electrónica. Para poder separar los dos tipos de contribuciones en las condiciones moderadamente oxidantes, los resultados experimentales de I-V fueron ajustados a una expresión del tipo de la Eq.3.4.4 con  $n=4$ , esto es:

$$I_e = \frac{ART}{FL} \left\{ \sigma_n^* \left[ \exp\left(\frac{FV_0}{RT}\right) - 1 \right] + \sigma_p^* \left[ 1 - \exp\left(-\frac{FV_0}{RT}\right) \right] \right\} \quad \text{Eq.5.2.3}$$

Es de destacar que el comportamiento en el que la conductividades tipo-n y tipo-p cumplen una dependencia del tipo  $\sigma_n \sim pO_2^{-1/4}$  y  $\sigma_p \sim pO_2^{1/4}$  (y por tanto con la Eq.5.2.3) sólo se cumple para los valores de  $pO_2$  poco reductoras, lo que ha restringido los cálculos a valores relativamente bajos de potencial en la celda. En la Fig.5.2.12 se presenta un ejemplo de las curvas I-V obtenidas por Ion-blocking, (A), para una muestra de 20CGO2Co, donde se ha realizado el ajuste a la Eq.5.2.3, y donde también se representa el valor de conductividad electrónica correspondiente, (B), tras la derivación de la corriente sobre el voltaje según (sección 3.4):

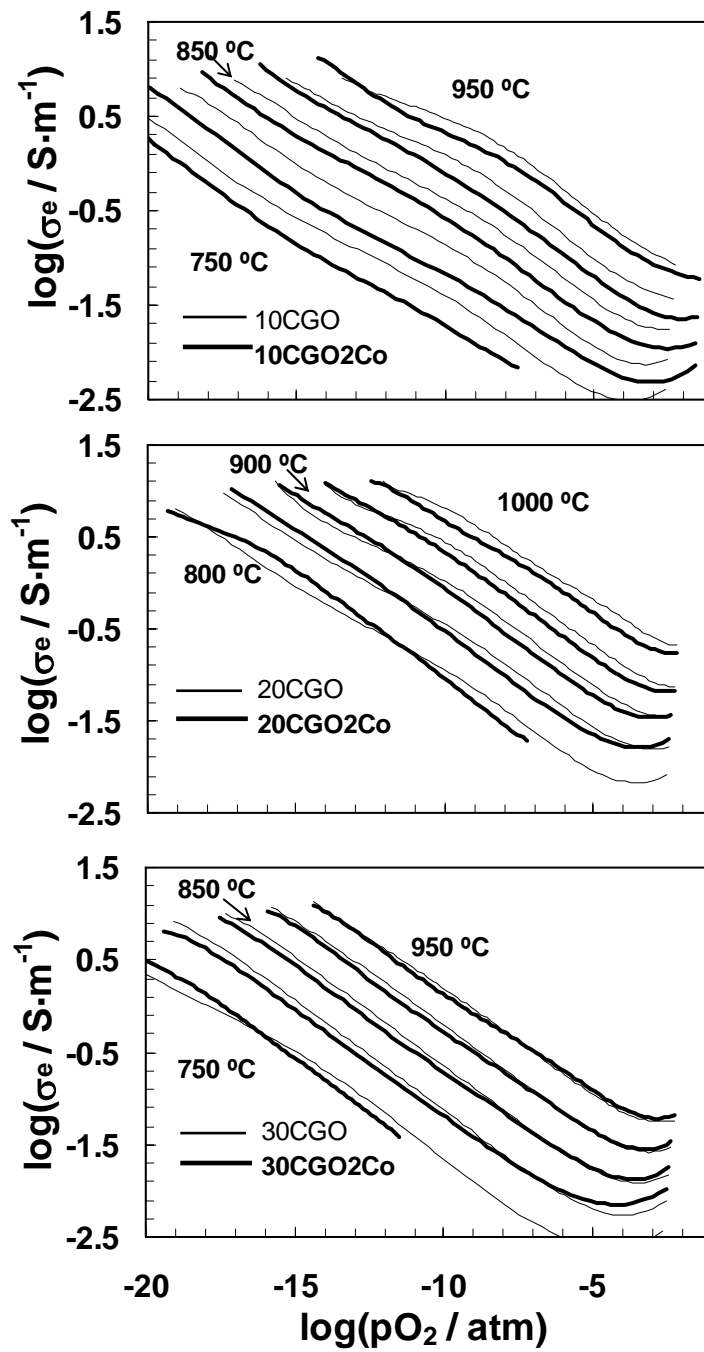


Fig.5.2.11. Conductividad electrónica de 10CGO, 20CGO y 30CGO, con y sin Co.



$$\sigma_e = \frac{L}{A} \frac{dI_e}{dV_0} \tag{Eq.5.2.4}$$

En el cuadro de la Fig.5.2.12-(A) se aprecia que en la zona de presiones parciales de oxígeno poco reductoras los resultados experimentales se ajustan bien a la ley de potencia con n=4 (Eq.5.2.3). Además, los valores calculados han sido extrapolados a presiones

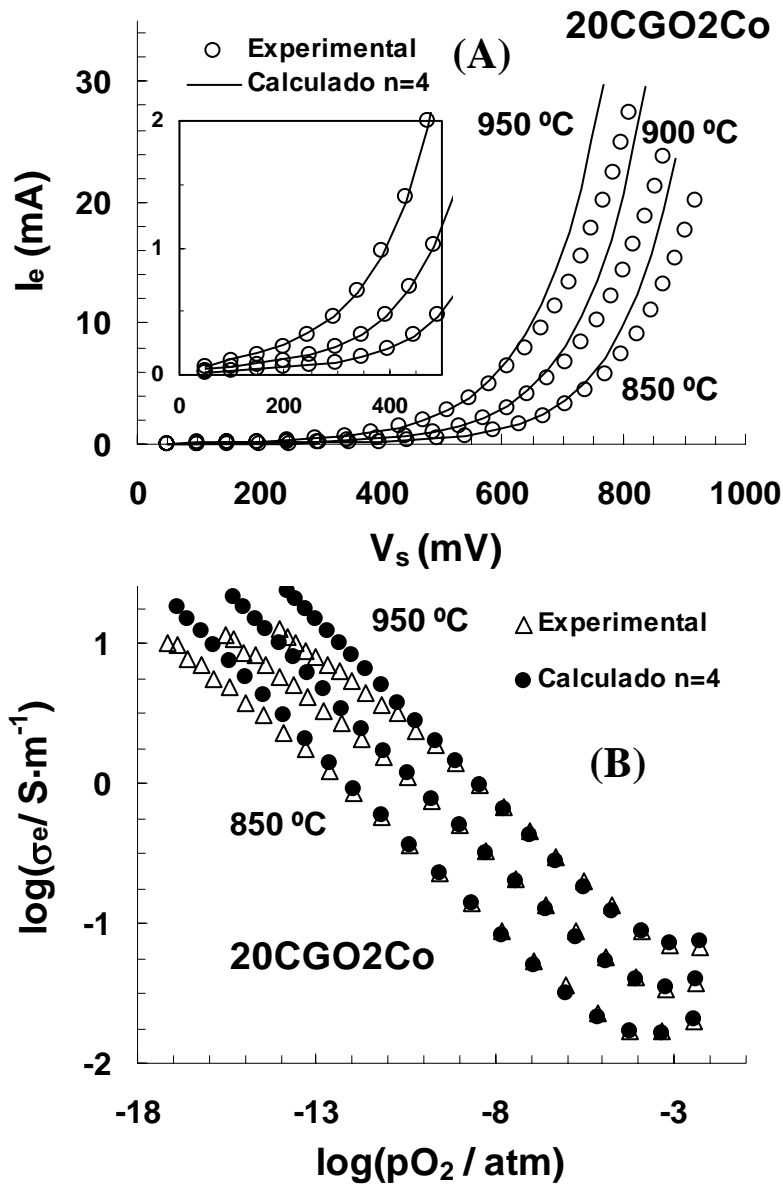


Fig.5.2.12. Valores experimentales y ajustados (n=4) para medidas de Ion-blocking de 20CGO2Co.

parciales de oxígeno relativamente bajas, corroborando también que el comportamiento experimental se aleja de ese tipo de dependencia cuando la presión parcial de oxígeno es lo suficientemente reductora.

Así pues, con el ajuste de los resultados experimentales de I-V, usando la Eq.5.2.3 en la región de potenciales poco reductores, hemos obtenido los valores de conductividad electrónica tipo-n y tipo-p, en las condiciones del electrodo de referencia ( $pO_2^*=0.21$  atm). A continuación, la Eq.3.4.1 nos permite extrapolar los correspondientes valores a las condiciones de presión parcial de oxígeno de  $pO_2=1$  atm ( $\sigma_n^0$  y  $\sigma_p^0$ , respectivamente). En la Fig.5.2.13 se muestran las representaciones de Arrhenius correspondientes, con estos dos tipos de conductividad electrónica en las condiciones de presión ya citadas.

Los resultados obtenidos confirman una disminución de la conductividad electrónica tipo-n con la introducción del Co, sobre todo para las muestras con menor cantidad de dopante trivalente ( $x=0.1, 0.2$ ). Por otro lado, la obtención de la conductividad electrónica tipo-p en este tipo de técnica es menos fiable, y sus valores mostrados en la Fig.5.2.13 representan solamente una estimación de los mismos. En ellos se puede intuir un aumento de la conductividad tipo-p con la introducción de Co (al menos para  $x=0.1, 0.2$ ), lo que también está de acuerdo con los resultados de conductividad tipo n, ya que la concentración de huecos debe aumentar con la disminución de la concentración de electrones (Fagg, 2003; Pérez-Coll, 2005a).

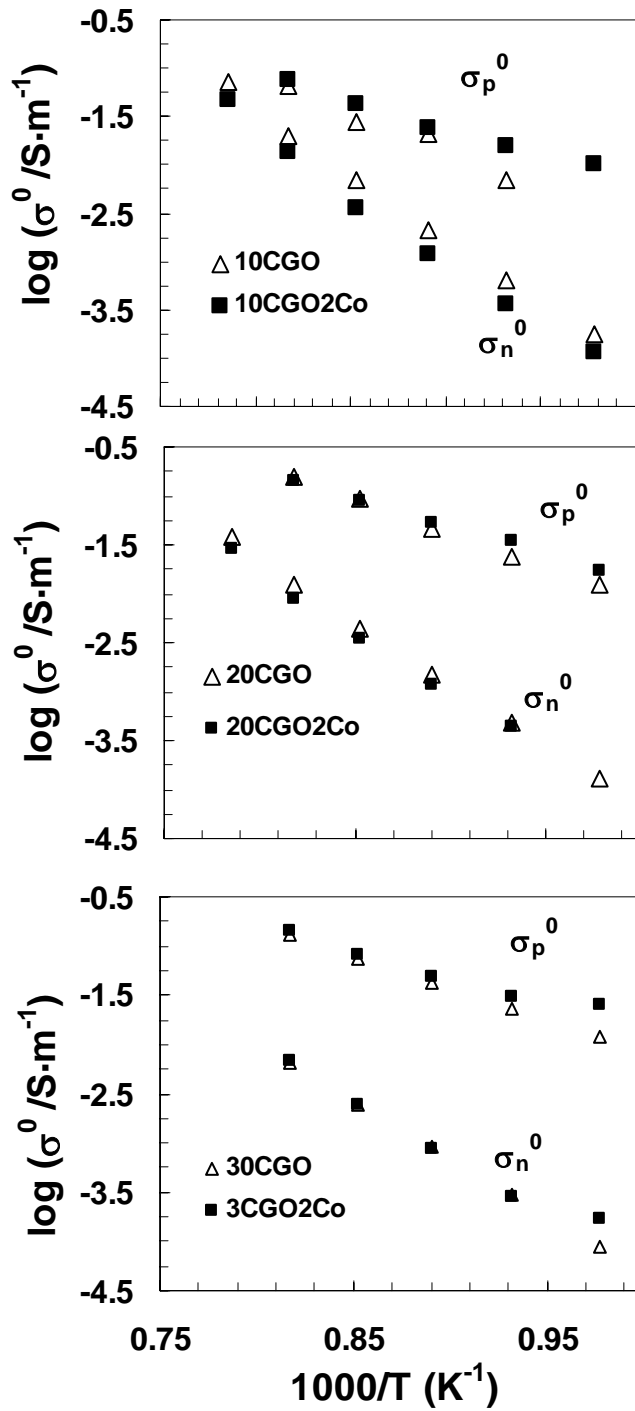
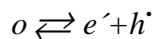


Fig.5.2.13. Representación de Arrhenius de la conductividades tipo-n y tipo-p para  $p\text{O}_2=1 \text{ atm}$ , para CGO con y sin Co.

### 5.2.2.2. Efecto del Co sobre los compuestos dopados con Sm.

El efecto de la adición de Co en las propiedades electrónicas de las muestras de ceria-samarina mostró comportamientos diferentes a los obtenidos para las muestras de ceria-gadolinia, como puede apreciarse en los resultados mostrados en la Fig.5.2.14, donde podemos comprobar que las muestras con Co parecen poseer de manera genérica unos valores de conductividad electrónica tipo n superiores a los de las muestras sin Co, algo totalmente opuesto a los resultados obtenidos anteriormente, y que de alguna manera hacen suponer una interacción entre el Co y el Sm que produce este cambio de comportamiento.

En la sección 5.3 realizaremos un análisis complementario de los resultados aquí obtenidos, por medio del estudio de la permeabilidad electroquímica de  $O^{2-}$ , a través de la cual podremos examinar la conductividad electrónica tipo-p. A través del conocimiento de este parámetro trataremos de explicar no sólo el comportamiento de transporte electrónico por huecos, sino además extenderemos el análisis sobre los resultados aquí obtenidos para la conductividad tipo n. En principio, según el razonamiento empleado anteriormente, ahora sería de esperar que las muestras de CSO sufriesen una disminución de la conductividad electrónica tipo p al introducir el aditivo de Co, debido al equilibrio que debe producirse entre la creación de electrones y huecos, según:



$$K_o = [e'] \cdot [h']$$

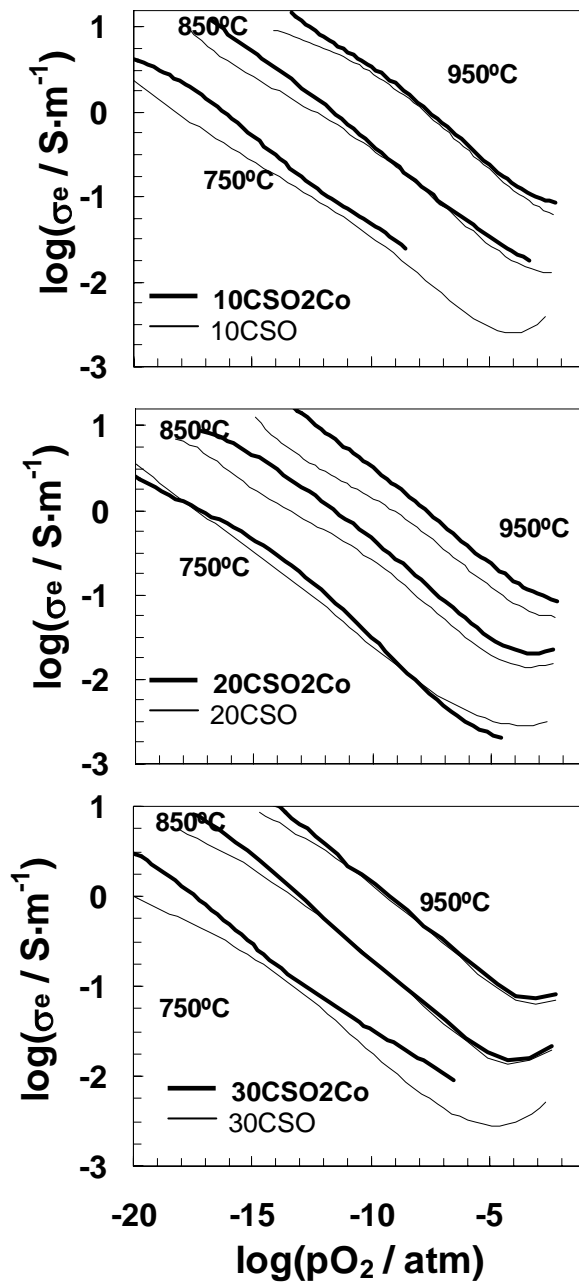


Fig.5.2.14. Conductividad electrónica para las muestras de CSO con y sin Co.

### 5.2.2.3. Efecto de la temperatura de sinterización en la conductividad electrónica tipo-n de las muestras con el aditivo de Co.

La temperatura de sinterización de las muestras dopadas con Co juega un papel fundamental en las propiedades iónicas de las mismas (sección 4.3), de manera que su conductividad disminuye a medida que la temperatura de sinterización aumenta. Este comportamiento fue asociado a la introducción del Co en el interior de la estructura, eliminándose así de la frontera de grano, y disminuyendo por tanto su efecto beneficioso en la misma.

En esta sección vamos a analizar el efecto que produce la temperatura de sinterización en la conductividad electrónica de las muestras dopadas con Co. Para minimizar los efectos procedentes de la preparativa, y para confirmar los resultados anteriores obtenidos en las muestras liofilizadas de CGO, el estudio se realizó sobre muestras obtenidas a partir de polvo de 20CGO comercial, suministrado por la empresa Rhodia GmbH (Frankfurt, Alemania). En la Tabla 5.2.7 se presenta un resumen de las temperaturas de sinterización y la densificación de las muestras examinadas.

<b>Tabla 5.2.7.</b> Muestras estudiadas en función de la temperatura de sinterización.			
<b>Muestra</b>	<b>Producto inicial</b>	<b>T<sub>s</sub> (°C)</b>	<b>Densific (%)</b>
20CGORH	Comercial (Rhodia)	1500 (10h)	94
20CGO2Co1150RH	Comercial (Rhodia)	1150 (10h)	94
20CGO2Co1500RH	Comercial (Rhodia)	1500 (10h)	92

En la Fig.5.2.15 se observa el desplazamiento hacia potenciales catódicos mayores del “onset” de la corriente electrónica, en las muestras dopadas con Co respecto a las muestras sin Co (Fagg, 2003). Por otro lado, es apreciable que la corriente electrónica se desplaza a su vez hacia potenciales catódicos más altos para la muestra con Co sinterizada a temperatura más baja (Pérez-Coll, 2004). Un análisis más correcto del comportamiento electrónico se puede realizar a través de los resultados de conductividad obtenidos mediante la Eq.5.2.4 (Fig.5.2.16). Se confirma que la conductividad electrónica tipo-n de las muestras de 20CGO2Co es inferior a la obtenida para la muestra de 20CGO. A su vez, esta disminución es menos pronunciada cuando las muestras con Co son sinterizadas a temperaturas elevadas (p.ej. 1500 °C), probablemente debido a la eliminación de parte del

Co de la frontera de grano, o incluso debido a una introducción del mismo en el interior del grano. Esto sugiere que la redistribución del Co en el límite de grano puede ser fundamental para las propiedades electrónicas. Los resultados revelan un comportamiento opuesto de la conductividad electrónica tipo-n en condiciones reductoras con respecto a la conductividad iónica en condiciones oxidantes, ya que en estos últimos la conductividad iónica aumenta a

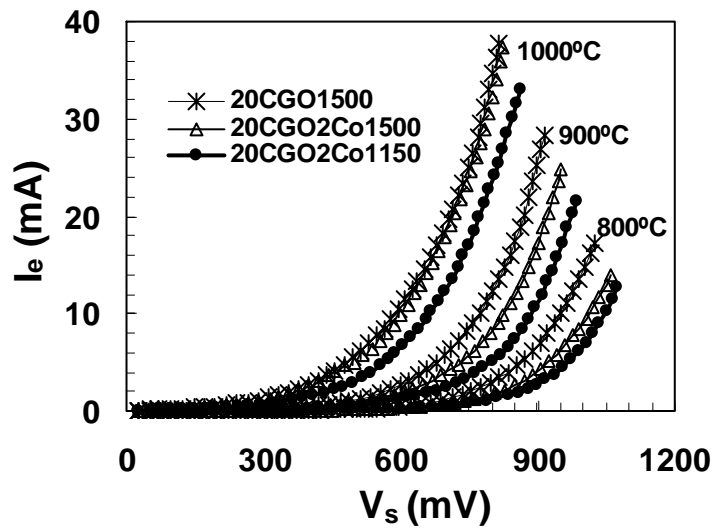


Fig.5.2.15. Representación de las curvas de equilibrio  $I_e$ - $V_s$  de Ion-blocking para 20CGO sinterizada a 1500 °C, y 20CGO2Co sinterizada a 1150 y 1500 °C.

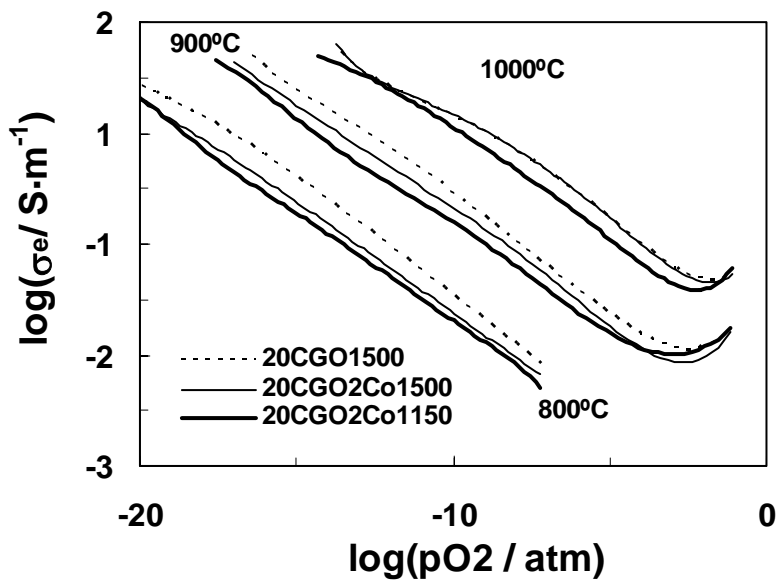


Fig.5.2.16. Conductividad electrónica para las muestras de 20CGO y 20CGO2Co.

medida que la temperatura de sinterización disminuye, afectados mayoritariamente por la contribución del límite de grano (sección 4.3). En la Fig.5.2.17 se presentan los diagramas de Arrhenius de las conductividades electrónicas tipo-n y tipo-p para las condiciones oxidantes de  $pO_2 = 1$  atm (Eq.5.2.3). Aunque la conductividad electrónica tipo-p obtenida por este método es sólo estimativa, se aprecia la tendencia de un aumento de dicha conductividad al introducir el aditivo de Co, al menos para la muestra sinterizada a menor temperatura.

La técnica de Ion-blocking no permite la separación de las contribuciones de grano y límite de grano, sin embargo los resultados de conductividad iónica en los que el Co afectaba mayoritariamente a las propiedades del límite de grano sugieren una distribución mayoritaria de dicho aditivo a lo largo del mismo. Combinando esto último con los resultados obtenidos para la conductividad electrónica, puede asumirse que existe una contribución importante del límite de grano en el proceso asociado a la conducción electrónica.

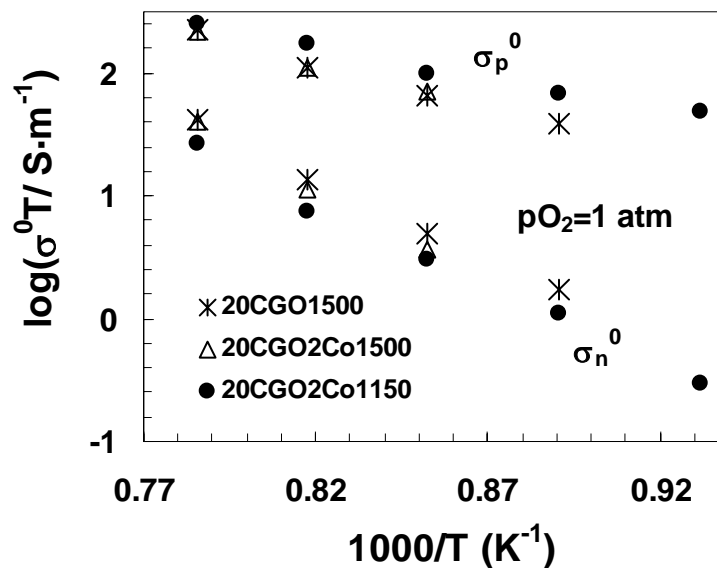


Fig.5.2.17. Representación de Arrhenius de  $\sigma_n^0$  y  $\sigma_p^0$  ( $pO_2=1$  atm) para 20CGO 20CGO2Co.



### 5.2.3. Estudio de las propiedades electrónicas en las condiciones de operación de las SOFC.

Debido a la capacidad de conducción mixta que presentan nuestros materiales, su potencialidad como ánodos en las SOFCs es también un factor fundamental en los estudios que sobre ellos se deben realizar. En esta sección vamos a intentar relacionar los resultados obtenidos anteriormente con las condiciones de operación típicas de las SOFCs cuando el material es utilizado como ánodo de las mismas, para tener un conocimiento más adecuado de sus propiedades de transporte cuando se encuentran operando en las Pilas de Combustible. Para ello, realizaremos el análisis de las propiedades de transporte electrónico cuando se encuentran bajo la presencia de los combustibles generalmente utilizados en las SOFCs, como el  $H_2$  o el  $CH_4$ . En la sección 2.4 se realizó el desarrollo de las expresiones termodinámicas que relacionan la presión parcial de oxígeno con las presiones parciales de las diferentes especies presentes, cuando se utilizan los combustibles ya citados.

#### 5.2.3.1. Utilización de hidrógeno como combustible.

En la Fig.5.2.18 se representa la conductividad electrónica de una muestra de 20CGO en función de la conversión de hidrógeno, para el rango de 700-1000 °C y suponiendo condiciones ideales en las que la polarización anódica sea cero. En primer lugar, vemos que la conductividad electrónica varía en función de la conversión de hidrógeno que se produzca, lo que indica que en las situaciones extremas la presión parcial de oxígeno a lo largo de la superficie del material sometido al combustible puede variar apreciablemente. Un aumento en la conversión de hidrógeno se traduce en una disminución en  $pH_2$ , y en un aumento de  $pH_2O$ , que obliga a un aumento de  $pO_2$  para mantener el equilibrio según las Eqs. 5.2.5-6 (sección 2.4).



$$K = \frac{(pH_2O)^2}{pO_2 \cdot (pH_2)^2} \quad \text{Eq.5.2.6}$$

Por tanto, para una alta conversión de hidrógeno, el ambiente será ligeramente menos reductor que en las zonas de baja conversión, y como consecuencia el material presentará una conductividad electrónica más baja para alta conversión de hidrógeno. Esto

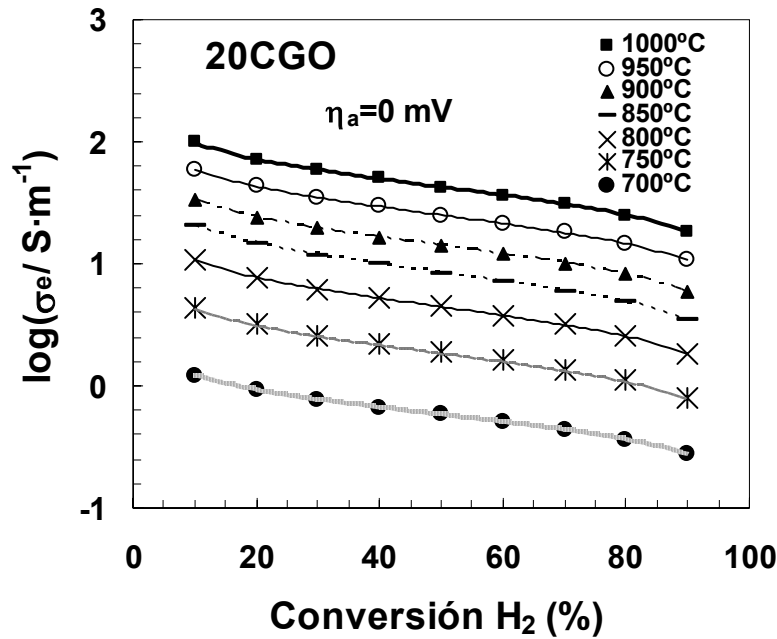


Fig.5.2.18. Conductividad electrónica frente a la conversión de H<sub>2</sub> para 20CGO, suponiendo condiciones de polarización anódica nula.

hace que el material presente diferentes propiedades de conducción a lo largo de la superficie, ya que en las proximidades de la entrada del combustible la conversión será baja, mientras que a la salida del mismo la conversión será más alta (Fig.5.2.19).

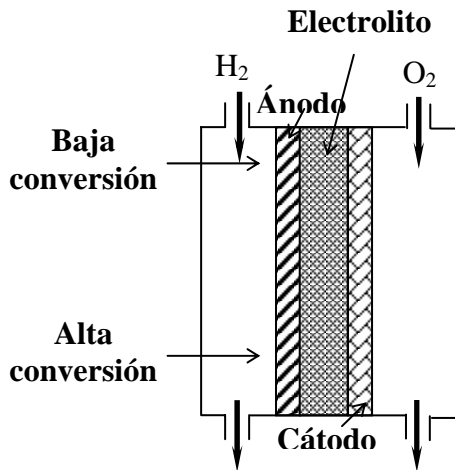


Fig.5.2.19. Esquema representativo de una celda en una SOFC en el que se aprecian los puntos con diferente grado de conversión del combustible.

Como consecuencia de una mayor conducción electrónica en la zona de baja conversión, la densidad de corriente sufre un claro aumento, que tiene como consecuencia una mayor disipación de calor. Estos problemas térmicos pueden complicar el proceso de gestión de la celda, debido a que pueden producirse distintos puntos a lo largo de la misma en los que el desarrollo del trabajo es diferente.

Por otro lado, en los procesos reales se produce un efecto de polarización anódica que desvía las condiciones de trabajo de las marcadas por el equilibrio. Esto hace que las

propiedades de conducción también varíen, pudiéndose producir cambios apreciables en los valores de conductividad. En la Fig.5.2.20 se muestra el efecto que tiene la polarización anódica en la conductividad electrónica en el material de 20CGO a 800 °C, cuando ésta varía desde las condiciones ideales de no polarización ( $\eta_a=0$  mV) hasta valores de 50, 75 y 100 mV. Puede apreciarse la importancia que desempeña el proceso de polarización anódica, produciendo un claro descenso de la conductividad electrónica cuando la polarización es apreciable. Como se deduce de la Eq.2.4.5, la polarización en el ánodo tiene como consecuencia que la presión parcial de oxígeno a la que se ve sometido el material sea ligeramente menos reductora de lo que sería en condiciones ideales. Como consecuencia de esto, para un determinado valor de conversión de hidrógeno, la conductividad electrónica será más pequeña cuanto mayor sea el grado de polarización anódica. Así pues, los problemas de polarización se revelan también como fundamentales para un correcto desempeño del trabajo de las pilas que utilizan este tipo de materiales como ánodo.

A modo de ejemplo, en la Fig.5.2.21 se muestra una comparación entre los resultados de conductividad electrónica para los materiales de 20CGO y 20CSO, como función de la conversión de hidrógeno, para las temperaturas de 1000, 900 y 800 °C, con una polarización anódica de 50 mV. Evidentemente, los resultados reproducen el análisis realizado anteriormente, en el que la conductividad electrónica de 20CGO era superior a la de 20CSO.

### **5.2.3.2. Utilización de metano como combustible**

El metano es uno de los principales combustibles con potencialidades de utilización en las SOFC. Debido a que en la práctica es necesario realizar el reformado del combustible para poder ser utilizado, se forman en el sistema diferentes especies químicas cuyas composiciones vienen descritas a través de las relaciones termodinámicas detalladas en la sección 2.4.2. La resolución del sistema de ecuaciones allí detallado (Frade, 2004) nos lleva a conocer las concentraciones de cada especie en función de la presión parcial de oxígeno. En esta sección consideraremos además gases húmedos en la entrada ( $w_0=H_2O:CH_4$ ) para disminuir la agresividad del combustible.

La resolución del sistema de ecuaciones (sección 2.4.2) para la concentración de las distintas especies, nos indica que al aumentar la  $pO_2$  también aumenta la concentración de las especies totalmente oxidadas ( $pH_2O$  y  $pCO_2$ ), debido a un mayor grado de conversión del combustible ( $\alpha$ ). En la Fig.5.2.22 se muestra la curva de distribución de especies en función de la  $pO_2$ , obtenida por Frade *et al.* (Frade, 2004).

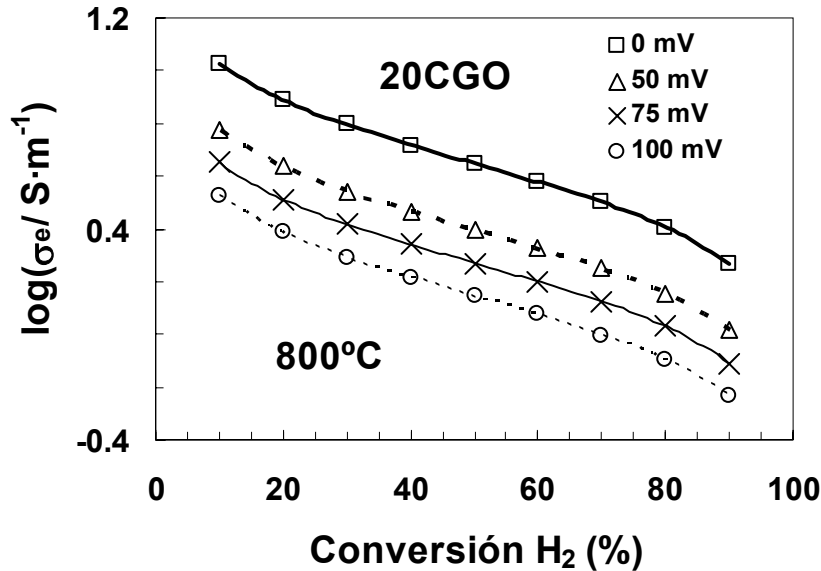


Fig.5.2.20. Conductividad electrónica frente a la conversión de  $H_2$ , para diferentes valores de sobrepotencial en una muestra de 20CGO a 800°C.

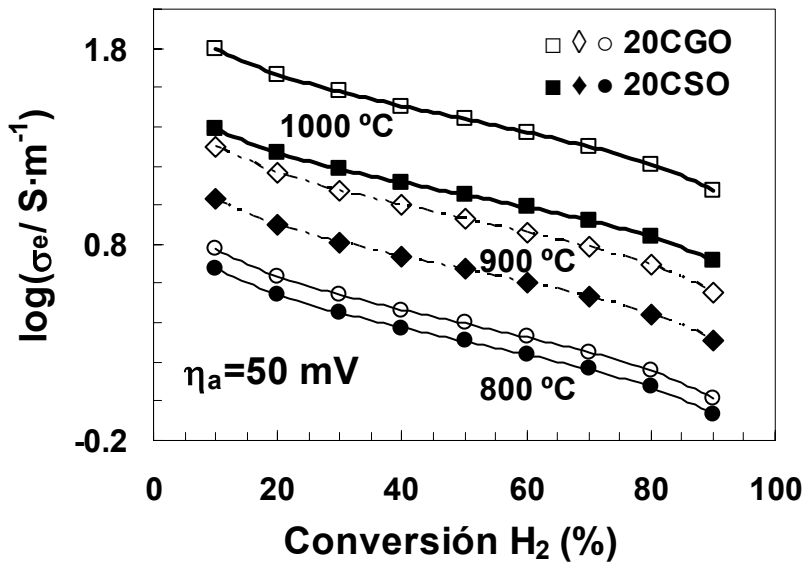


Fig.5.2.21. Comparación de la conductividad electrónica de 20CGO y 20CSO suponiendo una polarización anódica de 50 mV.

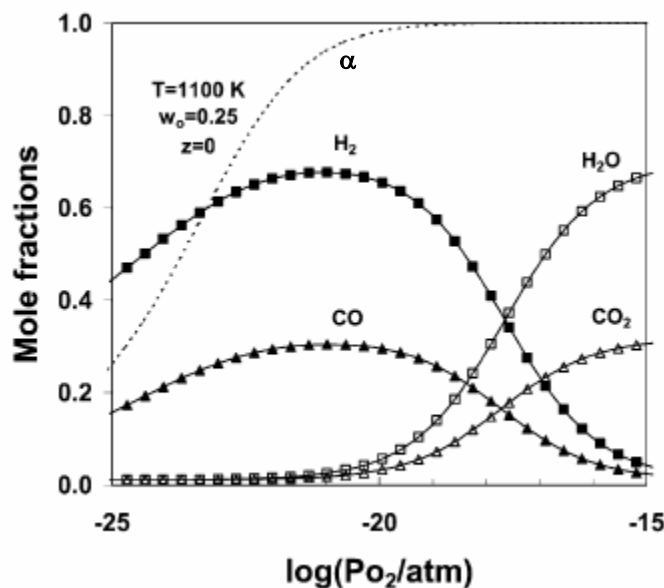


Fig.5.2.22. Curva de distribución de especies en función de pO<sub>2</sub> cuando se utiliza como combustible el CH<sub>4</sub> (Frade, 2004).

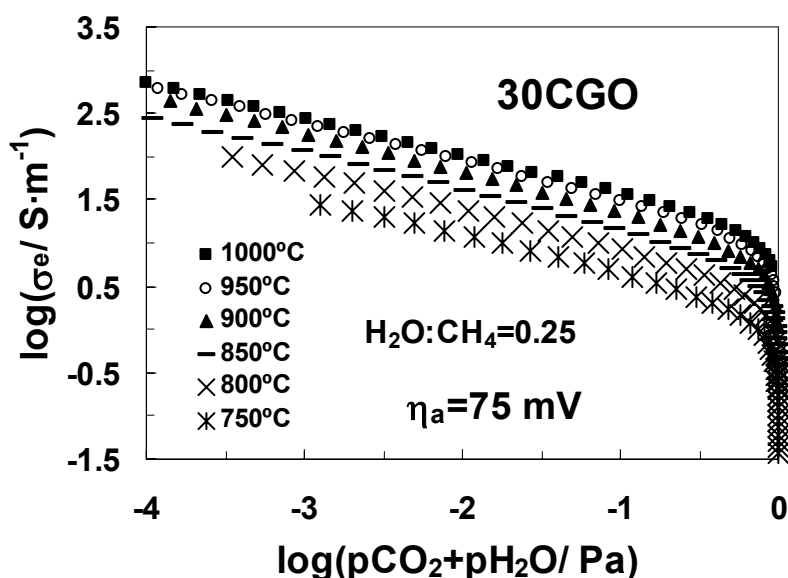


Fig.5.2.23. Conductividad electrónica en función de la concentración de las especies totalmente oxidadas (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O) cuando se usa CH<sub>4</sub> como combustible, con una razón inicial de H<sub>2</sub>O:CH<sub>4</sub>=0.25 y una polarización anódica de 75 mV, para una muestra de 30CGO

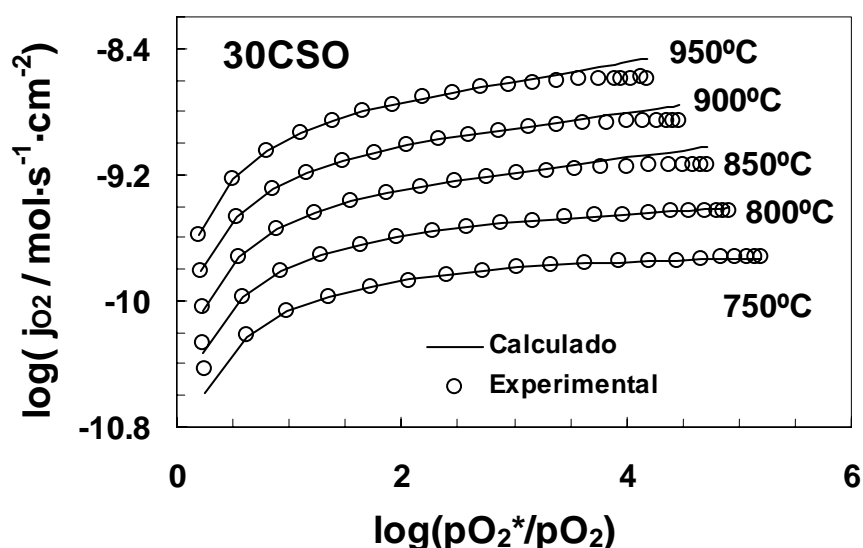
En la Fig.5.2.23 se muestra el efecto de la conductividad electrónica de una pastilla de 30CGO frente a la presión parcial de las especies totalmente oxidadas en el sistema, es decir, H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. Hemos supuesto una relación inicial de H<sub>2</sub>O:CH<sub>4</sub>=0.25 y un sobrepotencial anódico de η<sub>a</sub>=75 mV. Debido al aumento de la conversión de CH<sub>4</sub>, y como

consecuencia del aumento de las presiones parciales  $p_{H_2O}$  y  $p_{CO_2}$ , con el aumento de  $p_{O_2}$  (Fig.5.2.22), la conductividad electrónica mostrada en la Fig.5.2.23 sufre un claro descenso a medida que  $(p_{H_2O}+p_{CO_2})$  aumenta. Nuevamente, esto nos indica que los diferentes puntos de conversión del combustible a lo largo de la superficie anódica, pueden dar lugar a importantes problemas derivados de las grandes diferencias en conductividad, que tienen como consecuencia diferencias en la disipación del calor a lo largo de la misma.

### 5.3. Conductividad electrónica tipo-p

La conductividad electrónica de los materiales a base de ceria en condiciones oxidantes es mayoritariamente de tipo p, debido a un predominio en la conducción por “huecos electrónicos” (Van Handel, 1974; Baker, 1977; Panhans, 1993). Sin embargo, en condiciones de presión atmosférica, esta contribución es totalmente despreciable frente a la contribución iónica, por lo que no afecta prácticamente a la conductividad total. No obstante, en esta sección vamos a realizar un estudio de las propiedades de transporte electrónicas tipo p, para relacionarlas con las propiedades electrónicas tipo n, y obtener un conocimiento más completo del comportamiento de nuestros materiales.

Para ello hemos realizado medidas de permeabilidad de oxígeno, utilizando la metodología descrita en la sección 3.5 y por medio de la celda electroquímica esquematizada en la Fig.3.5.1. Este tipo de experiencia se basa en la medida de la corriente de permeabilidad que circula por la muestra, en condiciones de equilibrio, y debida a una



**Fig.5.3.1.** Flujo de oxígeno a través de una muestra de 30CSO, cuando es sometida a una diferencia de presiones parciales de oxígeno ( $p_{O_2}^*$  y  $p_{O_2}$ ).

diferencia de presiones parciales de oxígeno y al carácter de conductor mixto del material. El estudio se realizó sobre pastillas cilíndricas sinterizadas a alta temperatura, con una densificación del orden del 95%, y con unos valores de espesor y diámetro del orden de 1-2 mm y 7-8 mm, respectivamente. El proceso de reducción de la presión parcial de oxígeno se

realizó mediante la aplicación de diferentes potenciales catódicos en el interior de la celda, en el rango de 20-300 mV, con intervalos de 20 mV, y entre 750-950 °C.

En la Fig.5.3.1 se muestran las curvas de flujo de oxígeno a través de una muestra de 30CSO en las condiciones de medida mencionadas, y obtenidas utilizando la Eq.3.5.13. Se aprecia un claro aumento de la permeabilidad electroquímica de O<sub>2</sub> con el aumento de la temperatura, que se corresponde con un aumento de la conductividad electrónica, debido a que estos mecanismos de conducción electroquímica por “saltos” necesitan ser térmicamente activados. Además, se aprecia que el flujo de oxígeno sufre un gran aumento para las presiones poco reductoras, y a medida que la presión de oxígeno sigue disminuyendo tiende a un valor de saturación.

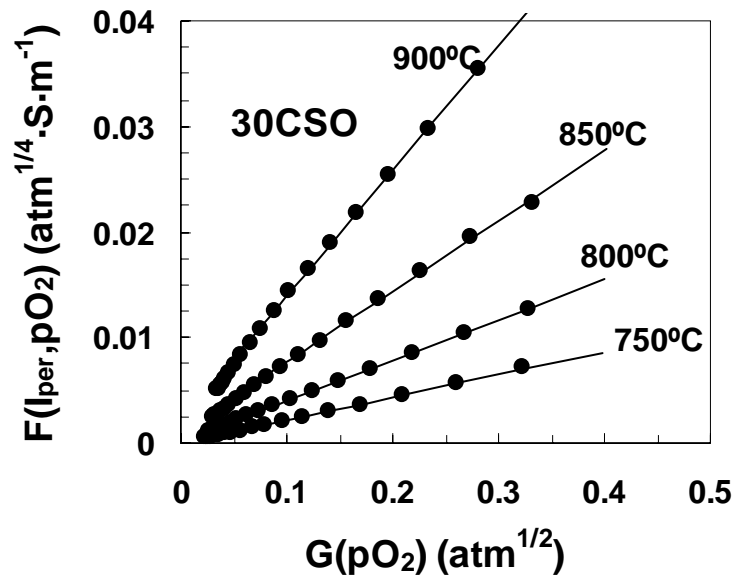


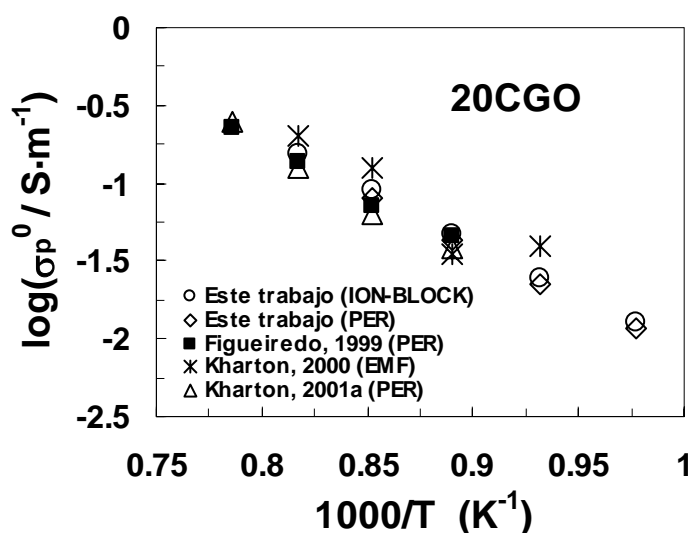
Fig.5.3.2. Representación alternativa (Eq.3.5.10-11) de la permeabilidad de oxígeno para una muestra de 30CSO (resultados experimentales (●) y los valores ajustados (—)).

Para obtener una estimación de la conductividad electrónica tipo p a las condiciones de  $p_{O_2}=1$  atm, los datos experimentales de permeabilidad fueron ajustados utilizando las Eqs.3.5.10-11 y se muestran en una representación alternativa en la Fig.5.3.2, para la muestra de 30CSO. El ajuste de los datos experimentales se ha basado en la suposición de que el comportamiento de las conductividades electrónicas es del tipo  $\sigma_n \sim p_{O_2}^{-1/4}$  y  $\sigma_p \sim p_{O_2}^{1/4}$ , que no será válido si disminuimos la  $p_{O_2}$  considerablemente. Por esta razón, los valores experimentales usados en el ajuste estuvieron en el rango de  $p_{O_2}$  relativamente oxidante de



$10^{-3}$ -0.21 atm. En la Fig.5.3.2 las presiones más oxidantes son las que se encuentran más alejadas del origen, donde los resultados experimentales (puntos) se ajustan bien con la ecuación teórica (línea continua), produciéndose una desviación del comportamiento lineal para las presiones más reductoras, que es consecuencia del alejamiento del comportamiento  $\pm 1/4$  para las conductividades electrónicas (sección 2.1).

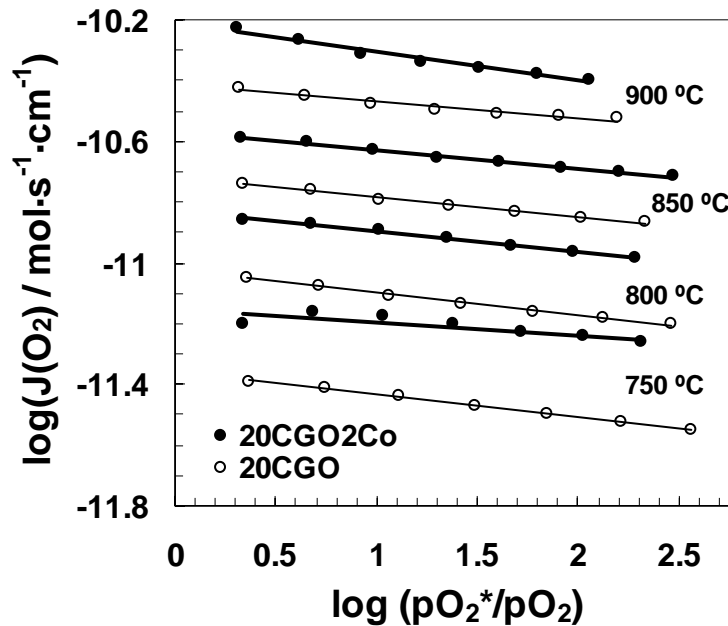
De los parámetros de ajuste, se obtienen los valores “calculados” para el flujo de oxígeno, que se muestran comparativamente (línea continua) con los resultados experimentales en la Fig. 5.3.1 para la muestra de 30CSO. Se observa un buen ajuste para valores de  $pO_2$  relativamente altos, y una cierta desviación para presiones algo más reductoras.



**Fig.5.3.3.** Resultados experimentales de  $\sigma_p^0$  ( $pO_2=1$  atm) para 20CGO a partir de la permeabilidad electroquímica y del método de Hebb-Wagner, comparados con resultados extraídos de la bibliografía.

En la Fig.5.3.3 se ha representado la ecuación de Arrhenius de la conductividad electrónica tipo p en las condiciones de  $pO_2=1$  atm, para el compuesto de 20CGO. Además, se han incluido algunos resultados extraídos de la bibliografía, así como los valores de  $\sigma_p^0$  que hemos obtenido a través de la técnica de Ion-blocking. En este último caso, hemos empleado un razonamiento similar al actual, en el que se ha supuesto el comportamiento de  $\pm 1/4$  para las dependencias de las conductividades electrónicas con la presión parcial de oxígeno en las condiciones ligeramente oxidantes (Eqs. 3.4.1 y 3.4.4 con  $n=4$ ).

Es de destacar que los datos representados se han obtenido a través de diferentes técnicas, por lo que el buen acuerdo existente entre todos ellos confiere una cierta validación a las técnicas empleadas en nuestro trabajo. Por un lado, Kharton *et al.* (Kharton, 2001a) obtuvieron sus resultados utilizando la técnica de EMF modificada con un gradiente de presiones parciales de oxígeno de 1 atm/0.21 atm; mientras que otros autores (Figueiredo, 1999; Kharton, 2000, 2001a) realizaron medidas de permeabilidad electroquímica de oxígeno para la obtención del parámetro  $\sigma_p^0$ .



**Fig.5.3.4.** Permeabilidad específica de oxígeno para 20CGO y 20CGO2Co en función de la presión parcial de oxígeno del interior de la cámara ( $pO_2$ ) y para diferentes temperaturas.

Los resultados obtenidos en este trabajo a través de ion-blocking y de permeabilidad de oxígeno son bastante similares, produciéndose una cierta desviación en algunas de las muestras analizadas, debido posiblemente a la ausencia de suficientes valores en la zona relativamente oxidante, durante el ajuste de las medidas de ion-blocking. Por esta razón, en el análisis posterior nos centraremos en los resultados obtenidos por medio de permeabilidad electroquímica de oxígeno.

La permeabilidad específica (Eq.3.5.14) resulta una magnitud muy apropiada para representar este tipo de procesos, ya que es independiente del espesor de la membrana utilizada cuando no se producen limitaciones de tipo superficial en el intercambio de

oxígeno. Kharton *et al.* (Kharton, 2000) obtuvieron valores de  $J(O_2)$  para 20CGO independientes del espesor de la membrana y de la utilización o no de electrodos de Pt en la misma, concluyendo así que el flujo de oxígeno por permeabilidad en ese material está limitado por la conductividad electrónica (contribución minoritaria de la conductividad). En la Fig.5.3.4 se representa una comparación de la permeabilidad específica de oxígeno para las muestras de 20CGO y 20CGO2Co, en función de la presión parcial de oxígeno del interior de la cámara, para diferentes temperaturas. Se aprecia claramente que la permeabilidad específica de la muestra de 20CGO2Co es superior a la de la muestra de 20CGO, y debido a que la contribución electrónica es la que domina este proceso, sugiere

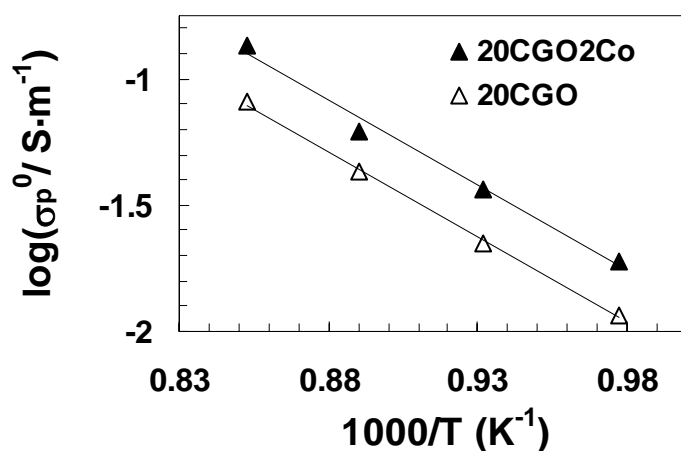
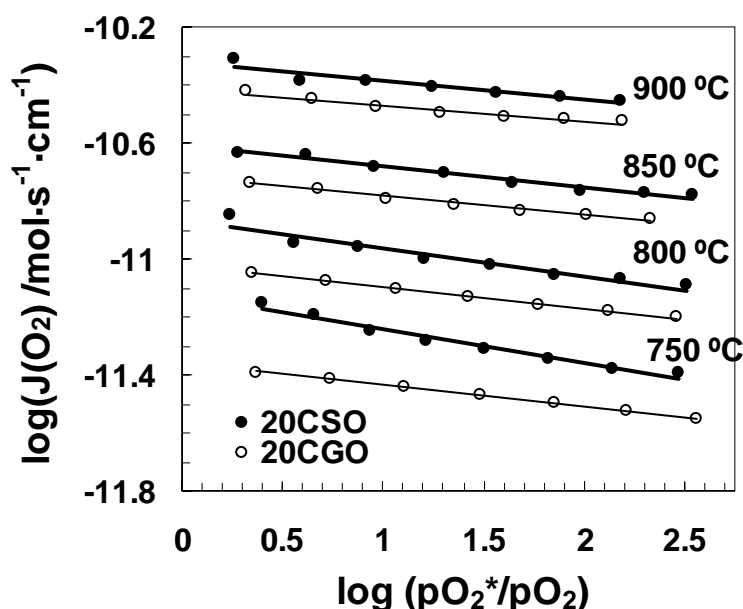


Fig.5.3.5. Conductividad electrónica tipo p ( $p_{O_2}=1$  atm) para 20CGO y 20CGO2Co.

una mayor conductividad electrónica tipo p para la muestra con Co en las condiciones moderadamente oxidantes (Fagg, 2003). Para confirmarlo, hemos realizado el ajuste de los datos experimentales con la Eq.3.5.10, obteniendo a través de sus parámetros de ajuste la representación de  $\sigma_p^0$  mostrada en la Fig.5.3.5. En efecto, se confirma una conductividad electrónica tipo p (para  $p_{O_2}=1$  atm) superior en la muestra dopada con Co, como era de esperar a partir de la gráfica anterior. Además, en el análisis realizado en el estudio de la conductividad electrónica mediante Ion-blocking ya se podía prever que esto iba a ocurrir. Allí habíamos obtenido unos resultados de conductividad electrónica tipo n inferiores para las muestras con Co, y se sugerían unos valores superiores para la conductividad tipo p en las mismas (Fagg, 2003; Pérez-Coll, 2005a).

Por tanto, ahora acabamos de confirmar lo que anteriormente habíamos sugerido, y es que el papel que la adición de Co juega en las muestras de CGO puede contribuir a aumentar el dominio electrolítico en condiciones reductoras, debido a que su contribución se manifiesta en un aumento de la conductividad electrónica tipo p (importante solamente en condiciones oxidantes) y en una disminución de la conductividad electrónica tipo n (mayoritaria en condiciones reductoras).

En la Fig.5.3.6 se confirma que las muestras de 20CSO presentan un flujo de oxígeno superior al de las muestras de 20CGO, debido al aumento de la conductividad tipo p en las primeras, que vuelve a confirmar los resultados obtenidos mediante Ion-blocking, en los que la conductividad electrónica tipo n era superior en las muestras de Gd. Xiong *et al.* (Xiong, 2004) también obtuvieron unos valores de conductividad electrónica tipo p ligeramente superiores para las muestras de 20CSO que para las de 20CGO.



**Fig.5.3.6.** Permeabilidad específica de oxígeno para las muestras de 20CGO y 20CSO.

El equilibrio entre electrones y huecos implica que el aumento en la creación de estos últimos tenga como consecuencia una disminución en los primeros, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos mediante ion-blocking y permeabilidad. Todo esto nos sugiere que el Sm como dopante del  $\text{CeO}_2$  resultaría más adecuado que el Gd en su

utilización como electrolito de las SOFC, ya que contribuye a extender el dominio electrolítico hacia presiones más reductoras. De manera análoga y confirmando este

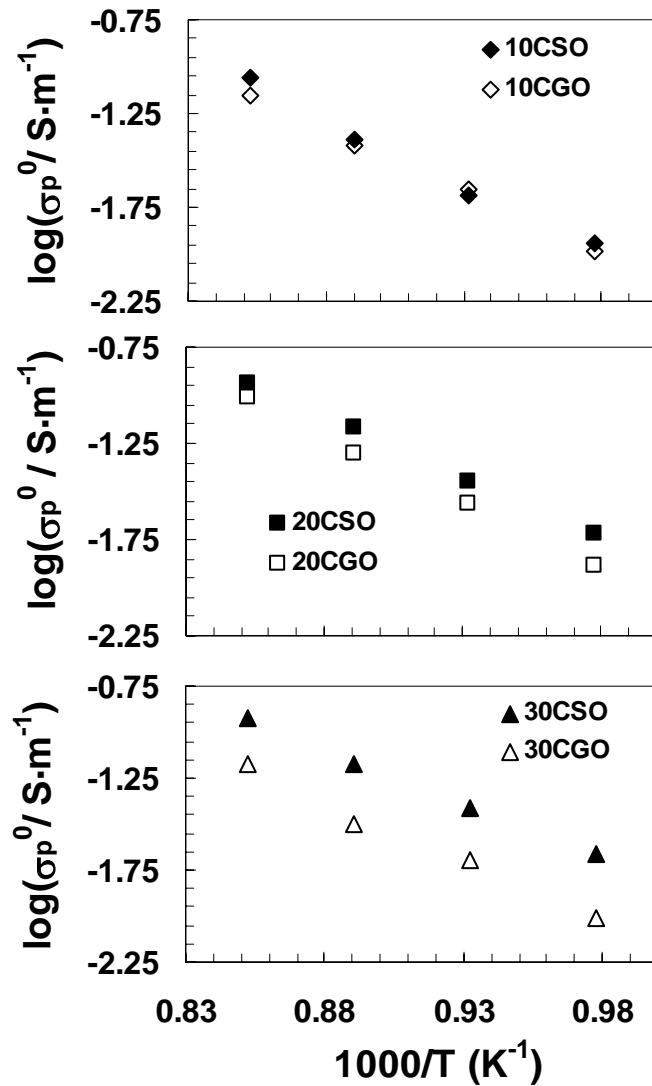
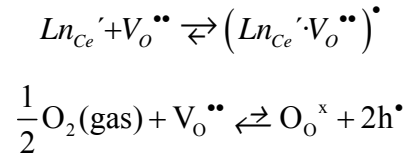


Fig.5.3.7. Comparación de la conductividad electrónica tipo p en las condiciones de pO<sub>2</sub>=1 atm, para las diferentes muestras de CSO y CGO.

razonamiento, en la Fig.5.3.7 se aprecia que la conductividad tipo p se mantiene superior en las muestras de Sm respecto a las de Gd cuando las cantidades de dopante son del 10%, 20% y 30%, siendo la diferencia mayor a medida que aumenta la cantidad de dopante. Esto sugiere nuevamente que la introducción de Sm puede favorecer la creación de huecos en condiciones oxidantes. La explicación a este suceso podría encontrarse en una mayor

asociación de defectos del tipo  $(Ln_{Ce}' \cdot V_O'')$  para el caso del Gd que para el caso del Sm (secciones 4.1-2), que tendría como consecuencia una disminución de la concentración de huecos electrónicos en el caso del primero. El consumo de  $V_O''$  para formar la asociación  $(Ln_{Ce}' \cdot V_O'')$ , produce un desplazamiento en la Eq.2.1.25 hacia la formación de  $V_O''$ , que tiene como consecuencia un descenso en la concentración de  $h^{\bullet}$ , según:



Como consecuencia, las muestras con Gd podrían presentar unos valores de  $\sigma_p$  ligeramente inferiores que los de las muestras con Sm.

En la Fig.5.3.8 se presentan de manera comparativa los resultados obtenidos para las muestras de 10CSO, 20CSO y 30CSO, y se aprecia el aumento de la conductividad tipo p con el aumento de la cantidad de dopante de Sm. Un aumento en la cantidad de dopante trivalente produce un aumento de la concentración inicial de vacantes de oxígeno en el material (Eq.2.1.13). Debido a esto, el equilibrio de la Eq.2.1.25 se desplaza hacia la formación de huecos electrónicos, produciendo un aumento de la concentración de los mismos, y como consecuencia un aumento de la conductividad tipo p en las muestras con mayor cantidad de dopante. En la Fig.5.3.8-A se aprecia que, además de un aumento en la pendiente de las curvas ( $\sigma_p^0$ ), se produce un descenso del valor de la ordenada en el origen ( $\sigma_n^0$ ) a medida que la cantidad de Sm aumenta. Por tanto, nuevamente estos resultados confirman aquellos obtenidos mediante Ion-blocking en los que el aumento de la cantidad de dopante disminuía la conductividad electrónica tipo n (Fig.5.2.4).

En las muestras dopadas con diferentes cantidades de Gd el comportamiento es similar, excepto para la muestra dopada con un 30%, lo que en este caso no podemos confirmar que no sea debido a un error de estimación de tipo experimental, debido a la sensibilidad que presenta la técnica frente a posibles errores de operación.

El siguiente paso consistió en el análisis del efecto que produce, sobre la conductividad electrónica tipo p, la adición de pequeñas cantidades de Co en las muestras de CSO. En la Fig.5.3.9 se presentan los resultados comparativos de la permeabilidad de oxígeno para las muestras de ceria dopadas con Sm (10, 20 y 30%) con y sin Co.

Según habíamos visto en la muestra de 20CGO, la adición de Co sobre la misma produjo un aumento de la conductividad tipo p (Figs. 5.3.4-5), algo que no resultó extraño debido a la introducción de un metal de transición con varios estados de oxidación estables, y como se sugería de los resultados de Ion-blocking. Sin embargo, de manera algo

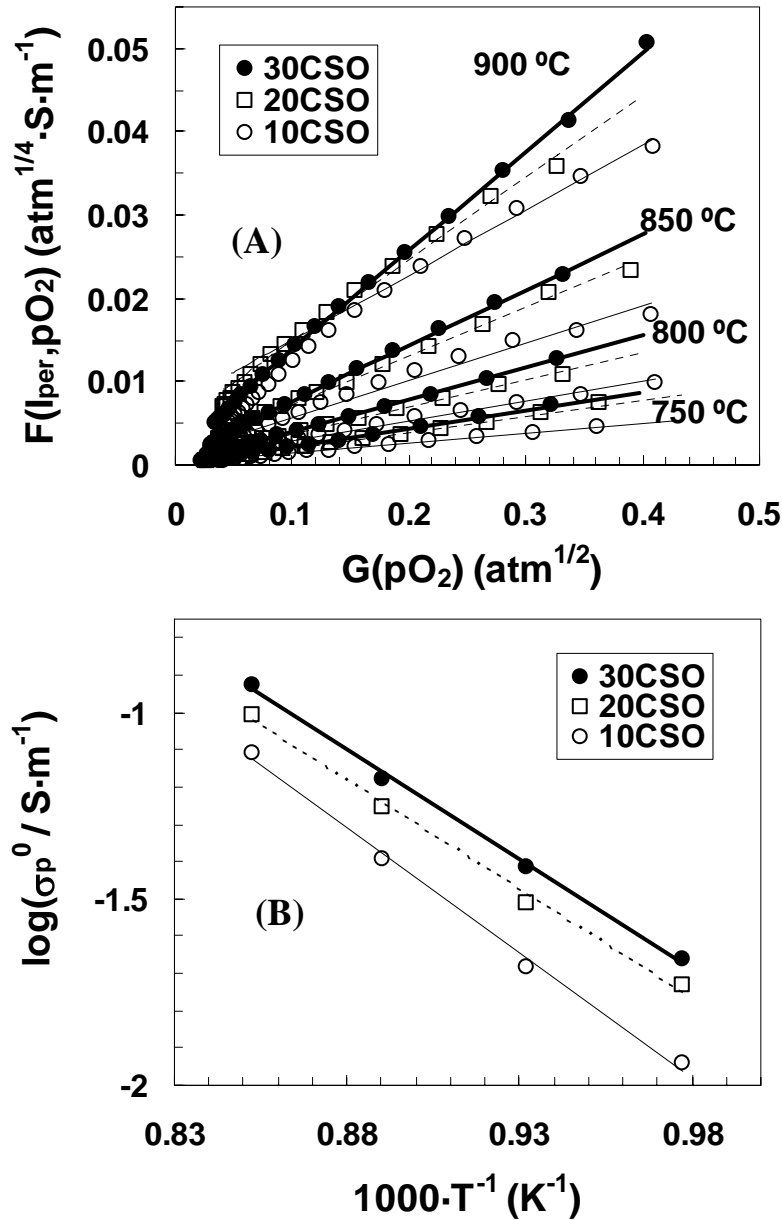


Fig.5.3.8. Representación alternativa de la permeabilidad de oxígeno (A) y conductividad tipo p (B) para las muestras de 10CSO, 20CSO y 30CSO.

sorprendente, el efecto del Co en las muestras de ceria dopadas con Sm mostró diferencias evidentes respecto a las dopadas con Gd, tanto en los resultados de Ion-blocking como en los actuales de Permeabilidad.

En primer lugar, en la Fig.5.3.9 se aprecia que la permeabilidad de oxígeno es superior en la muestra de 10CSO2Co que en la de 10CSO, pero en las muestras de 20% y 30% de Sm el comportamiento se invierte, produciéndose una mayor permeabilidad de oxígeno en las muestras sin Co. La explicación a este proceso no está muy clara, y para poder visualizar mejor estos comportamientos, en la Fig.5.3.10 se presenta la conductividad tipo p (para  $pO_2=1$  atm) de las muestras de CSO con y sin Co.

El Co en principio puede producir un aumento de la conductividad tipo p, y así es observado en la muestra con menor cantidad de Sm. Por otro lado, según vimos en la Fig.5.3.8 para las muestras sin Co, un aumento en la cantidad de  $Sm^{3+}$  produjo un claro aumento en la conductividad tipo p, lo que indica una mayor concentración de huecos electrónicos. Así pues, cuando se introduce el Co en las muestras con mayor cantidad de Sm, posiblemente la creación de huecos es menor, debido a que debe mantenerse un equilibrio entre éstos y los electrones. Por tanto, a medida que la cantidad de Sm aumenta, el Co va perdiendo su efectividad en el aumento de la conductividad tipo p, presentando incluso valores inferiores a los de las muestras sin Co para los casos de 20% y 30% de Sm. Además, para el caso del 30%Sm, el Co produce un mayor descenso de la conductividad al que se produce en la muestra del 20%Sm, sugiriendo una posible combinación entre los efectos del Sm y del Co en la creación de huecos y electrones.

Por tanto, los resultados de conductividad tipo n para las muestras con Sm (medidas de ion-blocking) indicaban un aumento de la misma al introducir el Co, lo que está en buen acuerdo con los resultados de permeabilidad, al menos para las muestras de 20%Sm y 30%Sm, en las que la adición de Co produce un descenso de la conductividad tipo p. Según estos resultados, se produce un efecto diferente del Co cuando es introducido en las muestras de CSO y en las de CGO, y aunque debe ser analizado en mayor profundidad es posible que se puedan introducir ligeras diferencias en el comportamiento electrónico.

Durante el análisis realizado no hemos tenido en consideración los valores de las energías de activación del proceso de conducción electrónica tipo p, debido a que es muy complicado obtener valores precisos de las mismas, ya que una pequeña desviación de



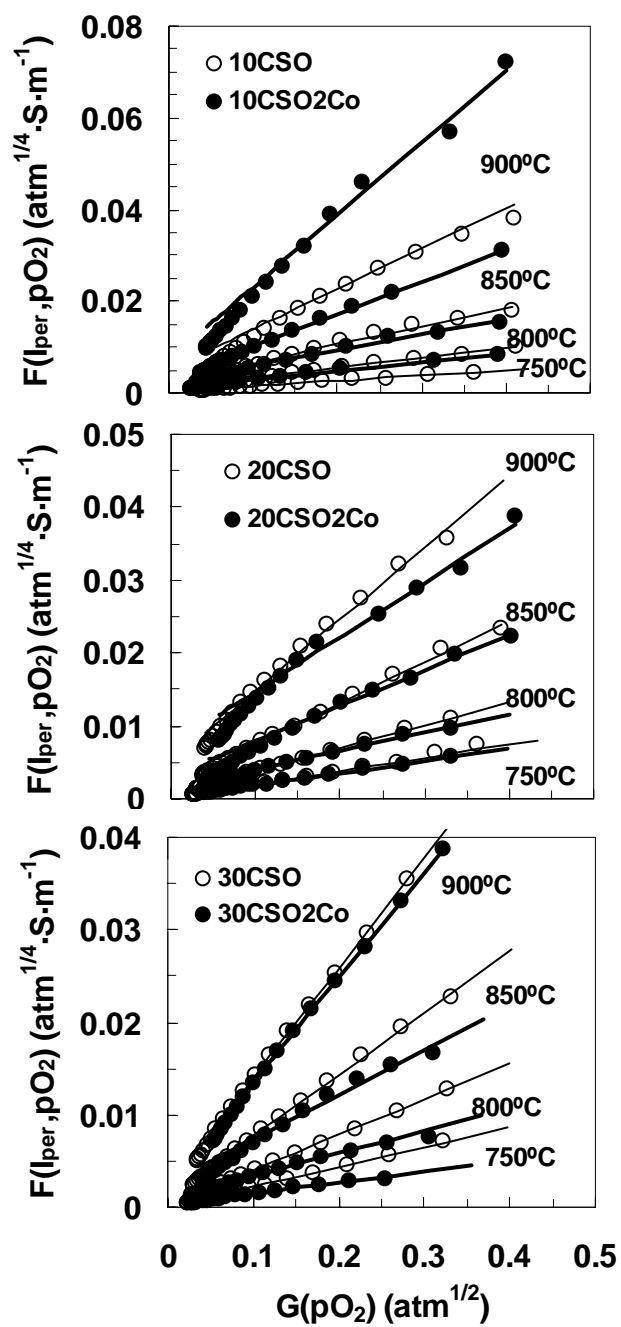


Fig.5.3.9. Efecto de la adición de Co en la permeabilidad electroquímica de O<sup>2-</sup> de las muestras de CSO.

alguno de los puntos de conductividad puede producir grandes variaciones en dicho parámetro. Aun así, en la Tabla 5.3.1 se presentan los valores estimados para las energías de activación de algunas muestras, encontrándose en todos los casos en el rango habitual de este tipo de proceso de conducción, como se puede apreciar de los valores extraídos de la bibliografía.

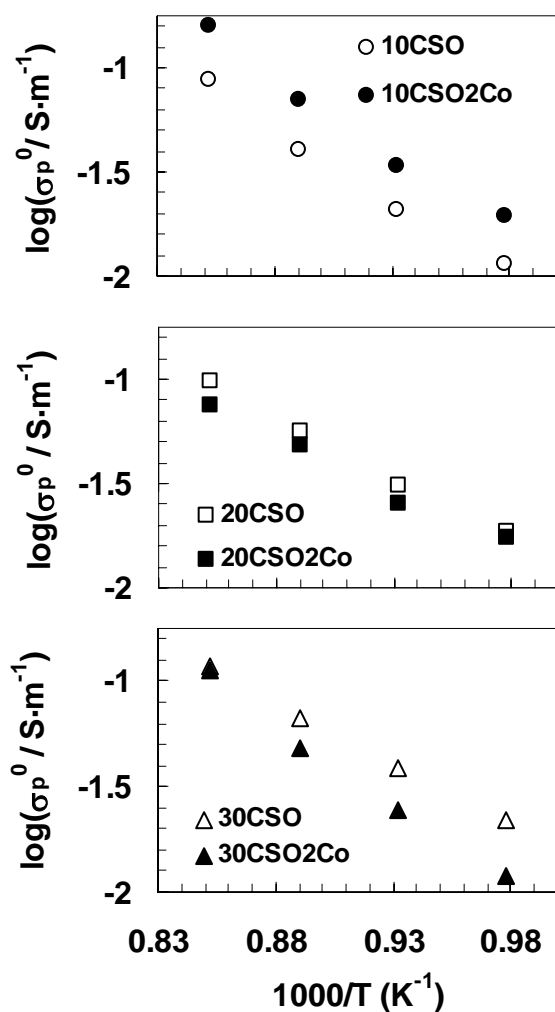


Fig.5.3.10. Conductividad electrónica tipo p ( $pO_2=1$  atm) para las muestras de CSO con y sin Co, en función de la temperatura y de la cantidad de  $Sm^{3+}$ .

Así pues, según los resultados obtenidos en esta sección, podemos indicar que el Co juega un papel fundamental en la conductividad electrónica tipo p, siendo muy importante además su relación con la cantidad de dopante trivalente. Todo esto nos sugiere una

importante contribución del límite de grano en el proceso de conducción electrónica en condiciones oxidantes, de la misma manera que ya habíamos apreciado durante el análisis de las propiedades electrónicas en condiciones reductoras (sección 5.2). Por otro lado, es necesario extender el estudio a una mayor cantidad de tipos de dopantes trivalentes, para poder acercarnos de una manera más definitiva al papel exacto que juega cada uno de ellos, así como al “rol” desempeñado por el aditivo de Co en las propiedades de transporte electrónicas, tanto en condiciones oxidantes como en condiciones reductoras. Sobre todo son muy importantes los posibles efectos de degradación que pueden sufrir estos materiales cuando son sometidos a condiciones severas de reducción, y durante tiempos prolongados. Esto podría de alguna manera despejar muchas dudas en cuanto a la utilización de las muestras dopadas con Co como posibles electrolitos de las SOFC.

<b>Tabla. 5.3.1.</b> Energía de activación de la conductividad electrónica tipo p en las condiciones de $pO_2=1$ atm.		
<b>Muestra</b>	<b><math>E_{a-p}</math>(eV) (<math>pO_2=1</math> atm)</b>	<b>Referencia</b>
10CGO	1.40	Este trabajo
20CGO	1.43	Este trabajo
	1.16	(Lübke, 1998)
	1.23	(Xiong, 2004)
30CGO	1.39	Este trabajo
10CSO	1.49	Este trabajo
20CSO	1.25	Este trabajo
	1.2	(Thangadurai, 2004)
	1.13	(Xiong, 2004)
30CSO	1.26	Este trabajo
CeO <sub>2</sub>	1.15	(Panhans, 1993)

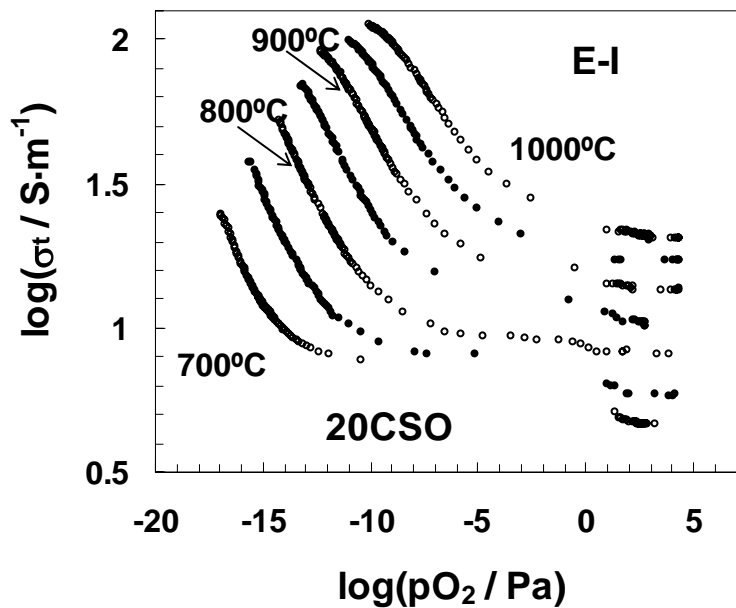
#### 5.4. Estudio de la conductividad iónica en condiciones reductoras.

Durante la pérdida de estequiometría que sufren los materiales tipo  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2-\delta}$  al disminuir la presión parcial de oxígeno (secciones 2.1 y 5.1), se generan vacantes de oxígeno, que se suman a las creadas extrínsecamente por la introducción del dopante trivalente (sección 2.1). Este aumento de  $[V_O^{\bullet\bullet}]$  al disminuir  $pO_2$ , en principio, podría producir un aumento de la conductividad iónica.

En el capítulo 4 se estudió, entre otros aspectos, el efecto que tiene el aumento de la concentración de dopante trivalente en la conductividad de los materiales en aire, concluyendo que para el transporte iónico, es tan importante la formación de vacantes de oxígeno en la estructura, como también la interacción entre los distintos tipos de defectos ( $V_O^{\bullet\bullet}$  y  $Ln_{Ce}^{\cdot}$  mayoritariamente). De esta manera, comprobamos que la conducción iónica debe seguir un camino de “compromiso” entre estos dos efectos opuestos. Así, el aumento de la cantidad de dopante trivalente (x) produce un aumento de la conductividad iónica hasta valores entorno a  $x=0.1-0.2$ , en  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ . Para cantidades superiores de dopante, la creación de nuevas vacantes revierte en un efecto negativo para la conductividad, debido al aumento de la interacción de defectos, que puede producir especies del tipo  $(Ln_{Ce}^{\cdot} \cdot V_O^{\bullet\bullet})^{\cdot}$ , en las que la vacante de oxígeno está atrapada por el catión trivalente y no participa en el proceso de conducción. Siguiendo este razonamiento, al reducir la presión parcial de oxígeno y generar aún más vacantes de oxígeno que las presentes en las condiciones atmosféricas, puede ocurrir que el efecto se vea influido mayoritariamente por la interacción de defectos y no por la formación de vacantes libres. Como consecuencia, no es demasiado evidente que se produzca un aumento de la conductividad iónica al disminuir la presión parcial de oxígeno. Sin embargo, los resultados experimentales que vamos a analizar a continuación, podrían indicar que la asociación de defectos puede ser disminuida durante el proceso de reducción.

El análisis se basó en la determinación de la conductividad total y de la conductividad electrónica en función de la presión parcial de oxígeno, mediante técnicas electroquímicas independientes, extrayendo a partir de ellas la conductividad iónica como función de la presión parcial de oxígeno. Las medidas de conductividad total fueron obtenidas a partir de la espectroscopía de impedancias complejas (EI) durante el proceso de reoxidación, partiendo de condiciones altamente reductoras, producidas por una atmósfera

de H<sub>2</sub>(5%)+Ar(95%), (sección 3.2.2.2). Por otro lado, las medidas de conductividad electrónica fueron realizadas mediante el método de Hebb-Wagner (secciones 3.4 y 5.2). Es de destacar que no existen muchos estudios que traten de evaluar estos dos tipos de conductividad en las mismas condiciones de presión, y extraer a partir de ellos la conductividad iónica. El hecho de utilizar dos técnicas independientes, y no hacer uso de suposición alguna en lo referente al tipo de comportamiento que deben seguir los diferentes tipos de conductividad, dan un soporte fundamental a los resultados obtenidos.



**Fig.5.4.1.** Conductividad total en función de la presión parcial de oxígeno para una muestra de 20CSO, mediante EI en reoxidación.

En la Fig.5.4.1 se presenta la conductividad total ( $\sigma_t$ ) en función de la presión parcial de oxígeno a diferentes temperaturas, para una muestra de 20CSO, en el rango de 700-1000 °C con intervalos de medidas de 50 °C, durante el proceso de reoxidación de la muestra previamente reducida.

Por otro lado, los resultados de conductividad electrónica ( $\sigma_e$ ) como función de la presión parcial de oxígeno, y obtenidos mediante la técnica de Ion-blocking, aparecen representados en la Fig.5.4.2 para la muestra de 20CSO, en las mismas condiciones de temperatura.

En la Fig.5.4.3 se presentan de manera conjunta la conductividad total y la conductividad electrónica como función de la presión parcial de oxígeno a la temperatura de 950 °C para la muestra de 20CSO. También se muestra la estimación de la conductividad iónica ( $\sigma_i$ ), obtenida mediante la diferencia entre la conductividad total y la conductividad electrónica. Como se puede apreciar, los resultados de conductividad total (mediante EI) son muy superiores a los de conductividad electrónica (mediante ion-blocking), incluso en la

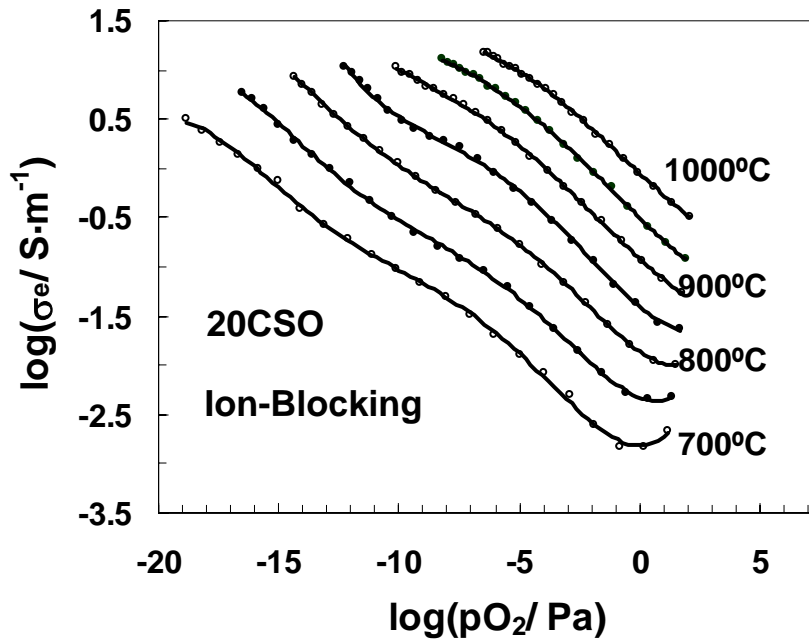


Fig.5.4.2. Conductividad electrónica en función de la presión parcial de oxígeno para 20CSO, obtenida mediante Ion-blocking.

zona de bajas presiones parciales de oxígeno. Esto sugiere que en dicha región la contribución electrónica no es la única que contribuye de manera apreciable al aumento de la conductividad total. La curva de conductividad iónica, obtenida mediante la diferencia de la conductividad total y la electrónica, confirma esta suposición, mostrando una clara variación en función de la presión parcial de oxígeno. En la Fig.5.4.4 se presentan los resultados de conductividad iónica para diferentes temperaturas. En la región de bajas temperaturas, la variación significativa de  $\sigma_i$  en función de  $pO_2$ , llega a ser la que define prácticamente la variación de  $\sigma_t$ , lo que en parte puede ser debido también a la dificultad en la obtención de valores precisos de  $\sigma_e$  a bajas temperaturas.

Es de destacar que los resultados son reproducibles para la misma composición al variar de equipo de medida, y que para la otra muestra analizada (20CGO2Co1500) también se aprecia un comportamiento del mismo tipo (Fig.5.4.5), lo que en principio parece eliminar algún error de tipo experimental. Además, los valores de conductividad total y

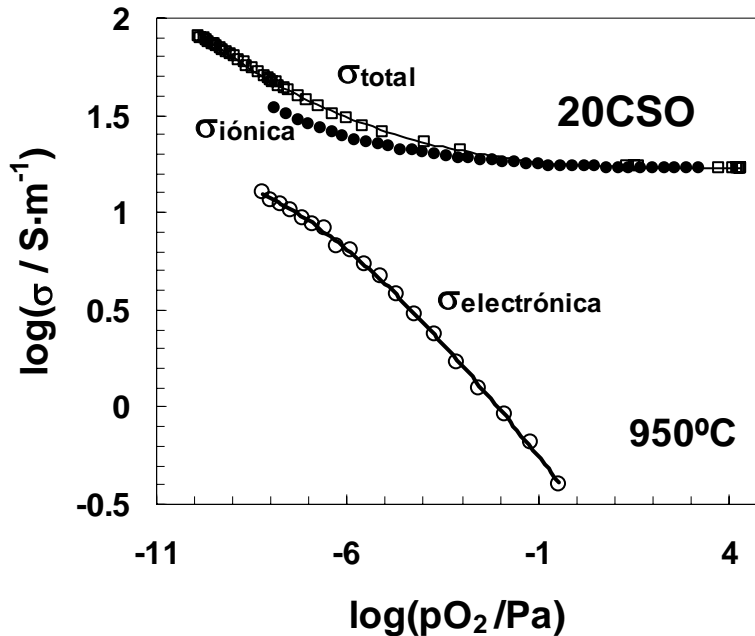


Fig.5.4.3. Resultados de conductividad total, electrónica e iónica en función de la presión parcial de oxígeno para una muestra de 20CSO a 950°C.

conductividad electrónica están dentro de los órdenes de magnitud típicos de este tipo de compuestos (Navarro, 1997; Lübke, 1999; Steele, 2000a; Wang, 2000; Fagg, 2003), y obtenidos a partir de las mismas técnicas.

En general, es bien conocido (Kilner, 1983; Kim, 1989; Boivin, 1998; Steele, 2000a; Mogensen, 2000; Yamamoto, 2000) que la conductividad iónica de los materiales a base de  $\text{CeO}_2$  dopado con  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  aumenta a medida que el radio del catión dopante disminuye las tensiones en la red cristalina. Así pues, existe un radio crítico que nos indica el radio del catión dopante que se adaptaría mejor a la estructura (Kim, 1989; Hong, 1995). Para el caso particular del  $\text{CeO}_2$ , el catión cuyo radio iónico se acerca más al radio crítico es el  $\text{Gd}^{3+}$  (Kim, 1989; Mogensen, 2000; Steele, 2000a), por lo que sería de esperar que presentase los mayores valores de conductividad iónica. Sin embargo, la conductividad iónica está fuertemente influenciada por la asociación de defectos, que puede producir variaciones

importantes en ella (sección 4.2). Así, se ha investigado el efecto del radio iónico del catión dopante en la asociación de defectos (Butler, 1983; Catlow, 1983; Kilner, 1982a, 1983, 2000; Minervini, 1999), y se ha obtenido que el radio para el cual la energía de asociación de defectos presenta un mínimo, debe estar próximo al del  $Gd^{3+}$  y el  $Sm^{3+}$ .

La reducción del  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  se produce al disminuir la presión parcial de oxígeno, y como consecuencia se introduce en la estructura un nuevo catión con un radio iónico mayor (Tabla 4.2.4). La combinación de los dos tipos de cationes trivalentes ( $Sm^{3+}$  y  $Ce^{3+}$ )

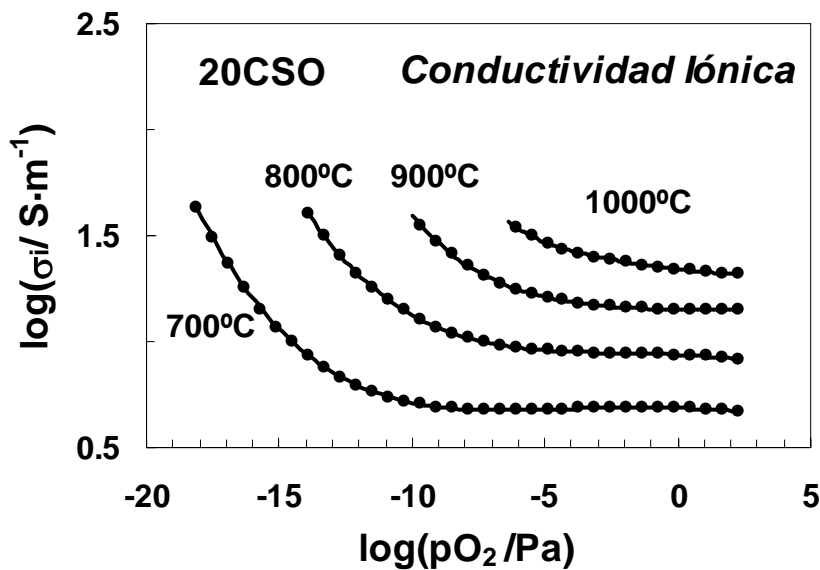


Fig.5.4.4. Conductividad iónica como resultado de la diferencia entre la conductividad total y la conductividad electrónica para diferentes temperaturas.

puede producir un desplazamiento del radio catiónico efectivo (situado en un valor entre ambos) hacia un valor ligeramente mayor que el que posee el  $Sm^{3+}$ , y producir un pequeño descenso en la entalpía de asociación de los defectos (Fig.4.2.9). Además, el  $Ce^{3+}$  es un catión con una movilidad muy superior a la de los cationes que se utilizan como dopantes en el  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2-\delta}$ , lo que le confiere una mayor dificultad para asociarse con las vacantes de oxígeno, pudiéndose producir una disminución de la energía de asociación de los defectos. A medida que el material de  $20CSO$  o  $20CGO$  se reduce, las nuevas especies de  $Ce_{Ce'}$  no se asociarían con las nuevas  $V_O''$  creadas, lo que podría producir un aumento en la conductividad iónica. Otro tipo de explicación podría encontrarse en el hecho de que la



mayor movilidad de las especies de  $\text{Ce}_{\text{Ce}}'$  podría favorecer la movilidad conjunta con las especies  $\text{V}_{\text{O}}''$  y producir de la misma manera un aumento en la conductividad iónica.

Por tanto, el efecto de las dos especies combinadas,  $\text{Ce}_{\text{Ce}}'$  y  $\text{Sm}_{\text{Ce}}'$ , podría ser beneficioso desde el punto de vista de conducción iónica, debido posiblemente a su potencial disminución de la asociación de defectos del tipo  $(\text{Ln}_{\text{Ce}}' \cdot \text{V}_{\text{O}}'')$ , así como a una posible mayor movilidad de las vacantes iónicas.

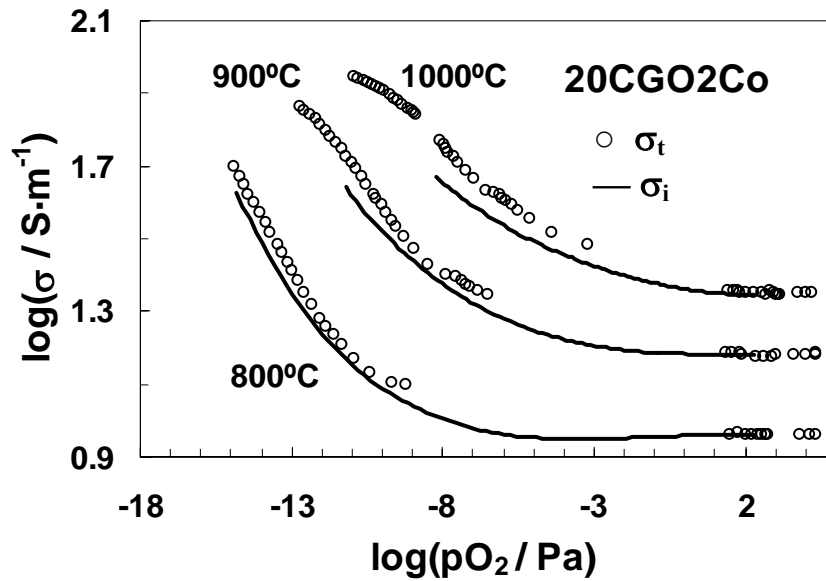
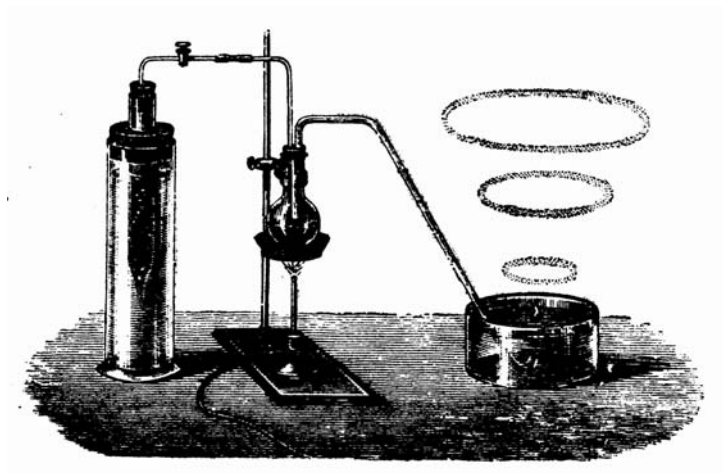


Fig.5.4.5. Resultados de conductividad total y conductividad iónica para 20CGO2Co.

Respecto a este tipo de argumentación, se han publicado recientemente algunos resultados de conductividad iónica de muestras co-dopadas con varios cationes trivalentes simultáneamente (Van Herle, 1999; Kim, 2000; Wang, 2004, 2005). En ellos se produce un aumento de la conductividad iónica del compuesto con las dos especies combinadas de cationes trivalentes respecto al compuesto con una sola de ellas, pudiendo ser su comportamiento análogo a lo que ocurre con las especies de  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$  en el proceso de reducción.

A su vez, recientemente Wang *et al.* (Wang, 2000) publicaron un trabajo en el que la conductividad iónica aumentaba al disminuir la presión parcial de oxígeno, utilizando espectroscopía de impedancias en diferentes gases, y termogravimetría para el estudio de la pérdida de estequiometría.

Estos resultados sugieren que la conductividad iónica puede aumentar debido al aumento de la concentración de vacantes introducidas mediante la reducción, e indican que la posibilidad debe ser tenida en seria consideración. Sin embargo, se requiere un análisis más minucioso, y como un objetivo inmediato para nuestro trabajo futuro, nos plantearíamos el extender el estudio hacia un mayor número de dopantes trivalentes y cantidades de los mismos, para poder combinar distintos radios catiónicos y ver las posibles consecuencias en la conductividad iónica en condiciones reductoras.



Preparación de la fosfamina

*Conclusiones/Conclusions*

## 6. CONCLUSIONES

- El método de liofilización se ha aplicado por primera vez a materiales a base de ceria y se ha revelado muy interesante, ya que permite la obtención de las fases cristalinas por calcinación del precursor a tan solo 375 °C, formándose microestructuras con tamaños de cristalito del orden de 10-20 nm.

- La adición de Co favorece la sinterización, y las muestras con este aditivo calcinadas a 1000 y 1150 °C alcanzaron el mismo grado de densificación (~95%) que las muestras sin aditivo calcinadas a 1500-1600 °C.

- La interacción de defectos ( $V_{O}^{\bullet\bullet}$  y  $Ln_{Ce}'$ ) y la segregación del dopante trivalente afectan fuertemente a las propiedades de transporte del grano y de la frontera de grano, respectivamente. El aumento del contenido de Ln produce un descenso de la conductividad del grano, a baja temperatura, y un aumento de la conductividad del límite de grano. Debido a estos dos efectos opuestos las muestras del 20% poseen los valores más elevados de conductividad total. La minimización de las tensiones en la red y de la interacción de defectos hace que el  $Sm^{3+}$  y el  $Gd^{3+}$  presenten las mejores propiedades de transporte iónico.

- El modelo de la “Capa de Cargas Espaciales” sugiere que el efecto altamente bloqueante del límite de grano de las muestras con bajo contenido de dopante (5 y 10%  $Ln^{3+}$ ) es debido a un mayor potencial electrostático en la capa de cargas espaciales.

- La adición de Co produce una gran mejora de la conductividad del límite de grano, sobre todo en las muestras con un efecto muy bloqueante. Pero un aumento en la temperatura de sinterización muy por encima de 1150 °C produce un descenso de los efectos beneficiosos, debido a una disminución de la cantidad del mismo en la frontera de grano.

- El método preparativo influye fuertemente en la conductividad del límite de grano. Así, las muestras liofilizadas presentaron procesos de límite de grano mucho menos bloqueantes que las preparadas por el método de acetilacetona. Con la adición de Co los comportamientos de los dos tipos de muestras son similares.

- La adición externa de  $\text{SiO}_2$  produce principalmente un efecto de “constricción”, según el cual la resistencia macroscópica del límite de grano aumenta considerablemente, mientras que la conductividad específica del mismo prácticamente no varía. La adición de Co sobre las muestras “contaminadas” con  $\text{SiO}_2$  aumenta la conductividad específica del límite de grano, que no era alterada con las impurezas. Esto indica que posiblemente el efecto bloqueante del límite de grano en los materiales liofilizados no es producido por las impurezas de sílice, sino mayoritariamente por un efecto del potencial de cargas espaciales, que es apreciablemente disminuido con la adición de Co.

- Las muestras con un límite de grano más resistivo presentaron una polarización de electrodos más elevada, que disminuyó apreciablemente con la adición de Co. Al disminuir la temperatura de sinterización de las muestras con Co disminuye la polarización de electrodos, sugiriendo que una mayor cantidad del Co distribuida en la interfase material-electrodo puede producir un aumento de la movilidad de las  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  en la misma, mejorando la eficiencia del proceso.

- El aumento de la  $[\text{Ln}^{3+}]$  disminuye la reducción de los materiales en condiciones de baja  $p\text{O}_2$ . Por otro lado, las muestras dopadas con  $\text{Gd}^{3+}$  presentan una ligera mayor facilidad para la reducción que las muestras dopadas con  $\text{Sm}^{3+}$ , posiblemente debido a una mayor interacción de defectos (entre  $\text{Gd}_{\text{Ce}}'$  y  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ) y a una menor tensión en la estructura de las primeras.

- La conductividad electrónica aumenta al disminuir la  $[\text{Ln}^{3+}]$  y el radio catiónico del  $\text{Ln}^{3+}$ , debido a la mayor facilidad de reducción que estos presentan.

- La movilidad de los portadores electrónicos confirma un proceso de tipo “hopping”, y disminuye al aumentar la pérdida de estequiometría. Además, se observan valores ligeramente superiores de movilidad en las muestras con mayor  $[\text{Ln}^{3+}]$ , así como para aquellas con un radio catiónico inferior. La mayor asociación de defectos del tipo  $(\text{Ln}_{\text{Ce}}'\cdot\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet}$  podría desfavorecer la formación de las especies  $(\text{Ce}_{\text{Ce}}'\cdot\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet}$  y favorecer la movilidad. El proceso de conducción electrónica es dominado mayoritariamente por el proceso de reducción y no tanto por la movilidad de los portadores.

- La adición de Co sobre las muestras dopadas con Gd disminuye la conductividad electrónica tipo n en condiciones reductoras, siendo más efectivo a medida que la  $[\text{Ln}^{3+}]$  disminuye. Además, el descenso de la temperatura de sinterización de las muestras con Co produce un descenso de esta conductividad, sugiriendo una contribución apreciable del límite de grano en el proceso electrónico. La adición de Co en las muestras dopadas con Sm produce por el contrario un aumento de la conductividad electrónica tipo n en condiciones reductoras, sugiriendo una interacción del Co con el  $\text{Ln}^{3+}$  en la frontera de grano.

- Durante la utilización de  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$  como combustibles en una SOFC, se producen variaciones apreciables de conductividad, debido a los diferentes grados de conversión del combustible a lo largo del sistema. La conductividad electrónica aumenta a medida que la conversión disminuye, produciendo una mayor densidad de corriente, y por tanto una mayor disipación de calor, que puede derivar en problemas de desarrollo del trabajo en la SOFC.

- La adición de Co sobre la muestra de 20CGO aumenta la permeabilidad de oxígeno en condiciones moderadamente oxidantes, produciendo un aumento de la conductividad electrónica tipo p. El aumento de la  $[\text{Ln}^{3+}]$  tiene como consecuencia un aumento de la conductividad electrónica tipo p. Además las muestras con Sm tienen unos valores superiores a los de las muestras con Gd, sugiriendo una mayor incidencia del primero en este tipo de conductividad. La adición de Co sobre las muestras de 10CSO produjo un aumento de la conductividad electrónica tipo p, pero en las muestras de 20CSO y 30CSO se produjo una disminución de la misma, indicando nuevamente la posibilidad de una interacción entre el Co y el Sm a lo largo de la frontera de grano.

- Finalmente, la combinación de los resultados de conductividad total y de conductividad electrónica, ambos en condiciones reductoras, sugiere la posibilidad de que la conductividad iónica pueda aumentar al disminuir la  $p\text{O}_2$ .

## 6. CONCLUSIONS

- The freeze-drying method has been applied by the first time to Ceria based materials and has revealed as very interesting, as it allows the obtaining of crystalline single phases by calcining the precursor at so low temperature as 375°C, forming microstructures with a crystallite size of 10-20 nm.

- The addition of Co improves the sinterability and the samples with this additive calcined at 1000 and 1150 °C reached the same densification rate (~95%) than those without additive calcined at 1500-1600 °C.

- The defect interaction (between  $V_{O}^{\bullet\bullet}$  and  $Ln_{Ce}'$ ) strongly affects the bulk conductivity, whereas the grain boundary process is highly affected by the segregation of the trivalent dopant. The increase of the Ln content decreases the bulk conductivity (at low temperature) and increases the grain boundary conductivity. The samples with 20% of the trivalent dopant showed the highest values of total conductivity due to these opposite effects produced on the bulk and the grain boundary processes. The samples doped with Sm and Gd showed the highest values of conductivity due to they minimize the lattice strain and the defect interactions.

- The “Space Charge Layer Model” suggests that the highly blocking effect of the grain boundary process on the samples with lower amount of dopant (5 y 10%  $Ln^{3+}$ ) is due to a higher electrostatic potential in the space charge layer.

- The addition of Co considerably improves the grain boundary conductivity, especially in the samples with a strong blocking effect. But an increase in the sintering temperature, largely over 1150 °C, produces a decrease of the beneficial effects, due to a decrease on the amount of it in the grain boundary.

- The preparative method strongly affects the grain boundary conductivity. So, the acetyl-acetone samples have higher blocking grain boundaries compared with the freeze-

dried samples. The behaviour of both kinds of samples became similar with the addition of Co.

- The external addition of SiO<sub>2</sub> mainly produces a “constriction” effect, which considerably increases the macroscopic grain boundary resistance, but practically does not alter the specific grain boundary conductivity. The addition of Co on the SiO<sub>2</sub>-“contaminated” samples increases the specific grain boundary conductivity, which was not changed with the addition of SiO<sub>2</sub>. This suggests that probably the grain-boundary blocking effect in the freeze-dried materials was not produced by the silica impurities, rather by the space charge potential, which is appreciably diminished with the Co addition.

- The samples with higher grain boundary resistances showed higher electrode polarization, which considerably decreased with the Co addition. The decrease in the sintering temperature in samples with Co addition diminishes the electrode polarization, suggesting that a larger amount of Co distributed on the material-electrode interphase could produce an increase of the V<sub>O</sub><sup>••</sup> mobility, improving the process efficiency.

- The increase on [Ln<sup>3+</sup>] diminishes the reduction of the materials at low pO<sub>2</sub>. On the other hand, the Gd-doped samples present a slightly higher reducibility than Sm-doped samples, possibly due to a higher defect interaction (between Gd<sub>Ce</sub>' and V<sub>O</sub><sup>••</sup>) and a lower lattice strain in the Gd-samples.

- The n-type electronic conductivity increases with decreasing the Ln<sup>3+</sup> concentration and cation size, due to a slightly higher reducibility.

- The electronic carrier mobility confirms a “hopping” type process, and it decreases as the stoichiometric loss increases. Also, slightly higher values of mobility were observed in the samples with higher Ln-content, as well as in samples with lower cation radius. It is possible that the larger defect interactions between Ln<sub>Ce</sub>' and V<sub>O</sub><sup>••</sup> could decrease the association between Ce<sub>Ce</sub>' and V<sub>O</sub><sup>••</sup>, improving the polaron mobility. The electronic conduction process is mainly governed by the reduction process and it is less dependent of the carrier mobility.

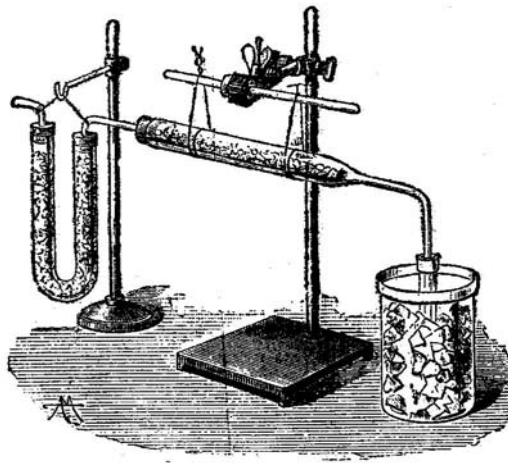


- The Co addition on the Gd-doped samples decreases the n type electronic conductivity in reducing conditions, being more effective as the  $[\text{Ln}^{3+}]$  decreases. Also, the decrease in the sintering temperature in the samples with Co addition produces a decrease on this conductivity, suggesting a noticeable contribution of the grain boundary in the electronic process. In opposition, the addition of Co in Sm-doped samples produces an increase on the n-type electronic conductivity in reducing conditions, suggesting an interaction between Co and  $\text{Ln}^{3+}$  in the grain boundary.

- Noticeable variations on the conductivity are produced when  $\text{H}_2$  and  $\text{CH}_4$  are used as fuels in a SOFC, due to a different conversion rate of the fuel through the system. The electronic conductivity increases as the conversion decreases, producing a higher current density, and therefore a greater heat dissipation, which could lead to operation problems in the SOFC.

- The addition of Co on the 20CGO samples increases the oxygen permeability in oxidizing conditions, producing an increase of the p-type electronic conductivity. The increase on Ln-content leads to an increase of the p-type electronic conductivity. Furthermore, Sm-doped samples show higher values than those of the Gd-doped samples, suggesting a higher influence of the Sm on this type of conductivity. The addition of Co produced an increase of the p-type electronic conductivity in 10CSO samples, but a decrease in 20CSO and 30CSO samples, indicating again the possibility of an interaction between Co and Sm in the grain boundary.

- Finally, the combination of total and electronic conductivity results, both in reducing conditions, suggests the possibility that the ionic conductivity could increase in reducing conditions.



Preparación del tricloruro de boro

## *Bibliografía*

## 7. BIBLIOGRAFIA

- Abrantes, J.C.C.; Labrincha, J.A.; Frade, J.R.; J. European . Ceram. Soc., 20 (2000) 1603-9.
- Abrantes, J.C.C. “DC Measurements: Programa Informático para el control de multímetro Keithley ( mod. 2700 + 7700) y fuente de potencial Yokogawa (mod. 7651)”, Instituto Politécnico de Viana do Castelo (Portugal) (2001a).
- Abrantes, J.C.C. “Estereología: Programa Informático para determinación del tamaño de grano a partir de imágenes de SEM”, Instituto Politécnico de Viana do Castelo (Portugal) (2001b).
- Abrantes, J.C.C.; Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Frade, J.R.; Electrochim. Acta, 48 (2003a) 2761-6.
- Abrantes, J.C.C.; Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Frade, J.R.; Ionics, 9(5 & 6) (2003b) 370-374.
- Aoki, M.; Chiang, Y.M.; Kosacki, I.; Lee, I.J.R.; Tuller, H.; Liu, Y.P.; J. Am. Ceram.Soc. 79 (1996) 1169.
- Appel, C.C.; Bonanos, N.; J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 847.
- Atlas, L.M.; J.Phys.Chem.Solids 29 (1968) 91
- Badwal, S.P.S.; Drennan, J.; Solid State Ionics 40 (1990) 869.
- Badwal, S.P.S.; Rajendran, S.; Solid State Ionics 70 (1994) 83.
- Badwal, S.P.S.; Solid State Ionics 76 (1995) 67.
- Badwal, S.P.S.; Solid State Ionics 143 (2001) 39.
- Baker, E.H.; Iqbal, M.; Knox, B.E.; J. Mater. Sci. 12 (1977) 305.
- Balducci, G.; Islam, M.S.; Kaspar, J.; Fornaseiro, P.; Graziani, M.; Chem. Mater. 15 (2003) 3781.
- Bauerle, J.E., J. Phys.Cem.Solids 30, (1969) 2657.
- Beekmans N. M.; Heyne, L.; Electrochim. Acta, 21 (1976) 303.
- Bevan, D. J. M.; Kordis, J.; J. Inorg. Nucl. Chem., 26 (1964) 1509.
- Bevan, D. J. M.; Summerville, E.; in: K.A. Gschneider, L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry on Rare Earth's, Vol.4, North Holland, Amsterdam, 1979.
- Beveridge, G. S. G.; Schechter, R. S.; “Optimization: Theory and Practice”, McGraw Hill, New York (1970).
- Blom, D.A.; Chiang, Y.-M.; Mat. Res. Soc. Symp. Proc 458 (1997) 127.

- Blomen, Leo J.M.J.; Mugerwa, Michael N.; Fuel Cells Systems, Plenum Press, New York (1993).
- Blumenthal, R.N.; Panlener, R.J.; J. Phys. Chem. Solids, 31 (1970) 1190.
- Blumenthal, R.N.; Hofmaier, R.L. J. Electrochem.Soc 121 (1974) 126.
- Blumenthal, R.N.; Sharma, R.K.; J. Solid State Chem. 13 (1975) 360.
- Boivin, J.C.; Mairesse, G.; Chem. Mater., 10 (1998) 2870.
- Boukamp B.A., Solid State Ionics 20 (1986) 31.
- Boutz, M.M.R.; Chen, C.S.; Winnubst, L.; Burggraaf A.J.; J. Am.Ceram. Soc., 77 (1994) 2632.
- Butler, V.; Catlow, C.R.A.; Fender, B.E.F.; Harding, J.H.; Solid State Ionics 8 (1983) 109.
- Cales, B.; Baumard, J.F.; J. Electrochem.Soc 131 (1984) 2407.
- Catlow, C.R.A.; Solid State Ionics 8 (1983) 89.
- Chen, M.; Hallstedt, B.; Grundy, A.N.; Gauckler, L.J.; J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 1567.
- Christie, G.M.; van Berkel, F.P.F.; Solid State Ionics, 83 (1996) 17-27.
- Dean, J.A. (Ed.), "Lange's Handbook of Chemistry", 12th ed., McGraw Hill, New York (1979).
- Dikmen, S.; Shuk, P.; Greenblatt, M.; Gocmez, H.; Solid State Sciences, 4 (2002) 585.
- Dikmen, S.; Shuk, P.; Greenblatt, M.; Solid State Ionics, 126 (1999) 89.
- Dokiya, M; Solid State Ionics 152-153 (2002) 383.
- Dontsov, G.; Vitter, G.; Deportes, C.; Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 9 (1972) 147-152.
- Duffy, D.M.; Tasker, P.W.; Phil. Mag. A 54 (6) (1986) 759
- Eguchi, K.; Setoguchi, T.; Inoue T.; Arai H.; Solid State Ionics 52 (1992) 165.
- El-Himri, A.; Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Martín, I. R.; Lavín V.; Rodríguez, V. D.; J.Solid State Chem.177 (11) (2004) 4213-4220.
- Etsell, T.H.; Flengas, S.N.; Chem. Rev. 70 (1970) 339.
- Faber, J.; Seitz, M.A.; Mueller, M.H.; J. Phys. Chem. Solids 37 (1976) 903.
- Faber, J.; Geoffroy, C.; Roux, A.; Sylvestre, A.; Abelard, P.; Apply. Phys. A 49 (1989) 225.
- Fagg, D.P.; Abrantes, J.C.C.; Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Kharton, V.V.; Frade, J.R.; Electrochim. Acta, 48 (2003) 1023-1029.
- Feighery, A.J.; Irvine, J.T.S.; Solid State Ionics, 121 (1999) 209.

- Ferreira, A.A.L.; Abrantes, J.C.C.; Jurado, J.R.; Frade, J.R.; *Solid State Ionics*, 135 (2000) 761.
- Figueiredo, F.M.; Marques, F.M.B.; Frade, J.R.; *Solid State Ionics* 110 (1998) 45.
- Figueiredo, F.M.; Marques, F.M.B.; Frade, J.R.; *J. Eur. Cer. Soc.* 19 (1999) 807.
- Fleig, J.; Maier, J.; *J. Electrochem.Soc* 145 (1998) 2081.
- Fleig, J.; Maier, J.; *J. Eur. Ceram.Soc.* 19 (1999) 693.
- Fleig, J.; *Solid State Ionics* 131 (2000) 117.
- Fleig, J.; *Solid State Ionics* 150 (2002) 181.
- Frade, J. R.; Kharton, V.V.; Yaremchenko, A.; Naumovich, E.; *J. Power Sources* 130 (2004) 77
- Garnier, J.E.; Blumenthal, R.N.; Panlener, R.J.; Sharma, R.K.; *J. Phys. Chem. Solids* 37 (1976) 369.
- Gellings, P.J.; Bouwmeester, H.J.M.; *Handbook of Solid State Ionics Electrochemistry*, CRC Press, Boca Raton, (1997).
- Gerhardt-Anderson R.; Nowick, A. S.; *Solid State Ionics* 5 (1981) 547.
- Gharbage, B.; Figueiredo, F.M.; Baker, R.T.; Marques, F.M.B.; *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2095.
- Gödickemeier, M.; Michel, B.; Orliukas, A.; Bohac, P.; Sasaki, K.; Gauckler, L.; Heinrich, H.; Schwander, P.; Kostorz, G.; Hofmann, H.; Frei, O.; *J. Mater. Res.* 9 (1994) 1228.
- Goutenoire, F.; Isnard, O.; Retoux, R.; Lacorre, P.; *Chem. Mater.* 12 (2000) 2575-2580.
- Guo, X.; *Solid State Ionics* 81 (1995) 235.
- Guo, X.; *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 575.
- Guo, X.; Fleig, J.; Maier, J.; *J. Electrochem. Soc* 148 (2001a)J50
- Guo, X.; Maier, J.; *J. Electrochem. Soc.*, 148 (3) (2001b) E121.
- Guo, X.; Single, W.; Maier, J.; *J. Amer. Ceram. Soc.* 86 (2003) 77.
- Guo, X.; Ding, Yong; *J. Electrochem. Soc.*, 151 (1) (2004a) J1
- Guo, X.; Waser, R.; *Solid State Ionics* 173 (2004b) 181.
- Hebb, M.H.; *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 185.
- Hong, S.J.; Virkar, A.V.; *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 433.
- Hong, S.J.; Mehta, K.; Virkar, A.V.; *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 638.
- Huang, W.; Shuk. P.; Greenblatt, M.; *Solid State Ionics* 100 (1997) 23.

- Huang, K.; M.; Feng, Goodenough, J.B.; J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998a) 357.
- Huang, W.; Shuk. P.; Greenblatt, M.; Solid State Ionics 113-115 (1998b) 305.
- Hughes, A.E.; Badwal, S.P.S. Solid State Ionics 40 (1990) 312.
- Hughes, A.E.; Badwal, S.P.S. Solid State Ionics 46 (1991) 265.
- Hughes, A.E.; Sexton, B.A.; J. Mater. Sci. 24 (1989) 1057.
- Huijsmans, J.P.P.; Current Opinion in Solid State & Materials Science 5 (2001) 317.
- Hwang, S.L.; Chen, I.W.; J. Am. Ceram. Soc 73 (1990) 3269;
- Ikuhara, Y.; Thavortini, P.; Sakuma, T.; Acta Mater. 45 (1997) 5275.
- Inaba, H.; Tagawa H.; Solid State Ionics, 83 (1996) 1.
- Ioffe, A.I.; Inozemtsev, M.V.; Lipilin, A.S.; Perfilov, M.V.; Karpachov, S.V.; Phys. Status Solidi A 30 (1975) 87.
- Ishihara, T.; Matsuda, H.; Takita, Y.; J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 3801.
- Ivers-Tiffé, E.; Weber, A.; Herbstritt, D.; J. Eur.Ceram.Soc, 21 (2001) 1805.
- Ivers-Tiffé, T.; Küstner, D.; Silicates Industriels, 11-12 (1984) 227.
- Ivers-Tiffé, T.; Oel, H.J.; in "High Tech Ceramics", P. Vincenzini (Ed.), Elsevier, Amsterdam, pag. 1933 (1987).
- Jung, G.B.; Huang, T.J.; Chang, C.L.; J. Solid State Electrochem. 6 (2002) 225
- Jurado, J. R.; Figueiredo, F. M.; Gharbage, B.; Frade J. R.; Solid State Ionics, 118 (1999) 89.
- Jurado, J. R.; Figueiredo, F. M.; Frade J. R.; Solid State Ionics, 122 (1999) 197.
- Keler, E.K.; Godina, N.A.; Kalinina, A.M.; Zh. Neorgan. Khim. Moscow, 1 (1956) 2557
- Kharton, V. V.; Tikhonovich, V. N.; Shuangbao, Li; Naumovich, E. N.; Kovalevsky, A. V.; Viskup, A. P.; Bashmakov, I. A.; Yaremchenko, A. A. J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 1363.
- Kharton, V. V.; Yaremchenko, A. A.; Kovalevsky, A. V.; Viskup, A. P.; Naumovich, E. N.; Kerko, P. F.; J. Membr. Sci., 163 (1999) 307.
- Kharton, V.V.; Kovalevsky, A.V.; Viskup, A.P.; Figueiredo, F.M.; Yaremchenko, A.A.; Naumovich, E.N.; Marques, F.M.B.; J. Electrochem. Soc 147 (7) (2000) 2814.
- Kharton, V.V.; Viskup, A.P.; Figueiredo, F.M.; Naumovich, E.N.; Yaremchenko, A.A.; Marques, F.M.B.; Electrochimica Acta 46 (2001a) 2879.

- Kharton, V.V.; Figueiredo, F.M.; Navarro, L.; Naumovich, E.N.; Kovalevsky, A. V.; Yaremchenko, A.A.; Viskup, A.P.; Carneiro, A.; Marques, F.M.B.; Frade, J.; *J. Mater. Sci.* 36 (2001b) 1105.
- Kharton, V. V.; Kovalevsky, A. V.; Viskup, A. P.; Shaula, A. L.; Figueiredo, F. M.; Naumovich, E. N.; Marques, F. M. B.; *Solid State Ionics*, 160 (2003) 247.
- Kilner, J.A.; Steele, B.C.H. in “Nonstoichiometric Oxides”, O. T. Sorensen, Editor, p.233, Academic Press, New York (1981).
- Kilner, J. A.; Brook, R. J.; *Solid State Ionics*, 6 (1982a) 237.
- Kilner, J. A.; Waters, C. D.; *Solid State Ionics*, 6 (1982b) 253.
- Kilner, J.; *Solid State Ionics*, 8 (1983) 201.
- Kilner, J.; *Solid State Ionics*, 129 (2000) 13.
- Kim, D.-J.; *J. Am. Ceram. Soc* 72 (1989) 1415.
- Kim, N.; Kim, B.-H.; Lee, D.; *J. Power Sources*, 90 (2000)1.
- Kim, Jin-Ho; Yoo, Han-Il; *Solid State Ionics*, 140 (2001) 105.
- Kim, Sangtae; Maier, J.; *J. Electrochem. Soc.*, 149 (10) (2002) J73.
- Kleinlogel, C.; Gauckler, L.J. in: SOFC VI, The Electrochemical Society, Pennington, Singhal, S.C.; Dokiya, M. (Eds.), (1999) PV 99-19, pp. 225.
- Kleinlogel, C.; Gauckler, L.J.; *J. Electroceram.* 5 (2000a) 23.
- Kleinlogel, C.; Gauckler, L.J.; *Solid State Ionics*, 135 (2000b) 567.
- Kliwer, K.L.; Koehler, J.S.; *Phys. Rev. A*, 140 (1965) 1226.
- Kobayashi, T.; Wang, S.; Dokiya, M.; Tagawa, H.; Hashimoto, T.; *Solid State Ionics* 126 (1999) 349.
- Kolitsch, U.; Seifert, H.J.; Aldinger, F.; *J. Alloys Compd.* 257 (1997) 104
- Kröger, F.A.; Vink, H.J. *Solid State Phys.* 3(1956) 307.
- Kröger, F.A.; Vink, H.J.; *J. Phys. Chem. Solids* 5 (1958) 208-223.
- Kudo, T.; Obayashi, H.; *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 415.
- Kudo T.; in “The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry”, P.J. Gelling, H.J.M. Bouwmeester, Eds., CRC press, Boca Ratón, p.195, (1997)
- Leo J.; Blomen, M.J.; Mugerwa, Michael N.; *Fuel Cells Systems*, Plenum Press, New York and London, 1993..
- Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Retoux, R.; *Nature* 404 (2000) 856-858.

- Lewis, G.S.; Atkinson, A.; Steele, B.C.H.; in Proceeding of the 4th European SOFC Forum, vol.2, Ed. U. Bossel, Oberrohrdorf, Switzerland, p773 (2000).
- Lewis, G.S.; Atkinson, A.; Steele, B.C.H.; Drennan, J.; Solid State Ionics 152 (2002) 567.
- Li, P.; Chen, I.-W.; Penner-Hahn, J.E.; Tien, T.-Y.; J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 958
- Lübke, S.; Weimhofer, H.-D.; Ber. Der Bunsen , Phys.Chem. 102 (1998) 642.
- Lübke, S.; Wiemhofer, H.-D.; Solid State Ionics 117 (1999) 229.
- Ma, J.; Zhang, T.S.; Kong, L.B., Hing, P.; Chan, S.H.; J. Power Sources, 132 (2004) 71.
- Macdonald J.R., Francheschetti D., in “Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems”, ed. Macdonald J.R., Wiley-Interscience, p. 90 (1988)
- Maier, J.; Bunsengues, B.; Phys. Chem. 90 (1986) 26.
- Maier, J.; Prog. Solid State Chem. 23 (1995) 171.
- Maricle, D. L.; Swarr, T. E.; Karavolis, S.; Solid State Ionics 52 (1992) 173.
- Marques, R. M. C.; Marques, F. M. B.; Frade, J. R.; Solid State Ionics 73 (1994a) 15.
- Marques, R. M. C.; Marques, F. M. B.; Frade, J. R.; Solid State Ionics 73 (1994b) 27.
- Marrero-López, D.; Ruiz-Morales, J.C.; Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Abrantes, J.C.C.; Frade, J.R.; J. Solid State Electrochem., 8(9) (2004) 638-643.
- Marrero-López, D.; Peña-Martínez, J.; Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; J. Alloys and Compounds, enviado.
- Martin, M.C.; Mecartney, M.L.; Solid State Ionics 161 (2003) 67.
- Mecartney, M.L.; J.Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 54.
- Minervini, L.; Zacate, M.O.; Grimes, R.W.; Solid State Ionics 116 (1999) 339.
- Minh, N.Q.; Takahashi, T.; Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, Elsevier , Amsterdam, (1995).
- Minh, N.Q.; Solid State Ionics 174 (2004) 271
- Moebius, H.H.; Extended Abstracts of the 37th Meeting International Society of Electrochemistry, vol. 1, pag. 136-138, Vilnius, USSR (1986).
- Mogensen, M.; Sammes, N.M.; Tompsett, G.A.; Solid State Ionics 129 (2000) 63.
- Mogensen, M.; Lindengaard, T.; Hansen, U.R.; Mogensen, G.; J. Electrochem. Soc, 141 (1994) 2122.
- Mott, N.F., Proc. Royal Soc. London, 171 (1939) 27.
- Naik, I.K.; Tien, T.Y.; J. Phys. Chem. Solids, 39 (1978) 311.

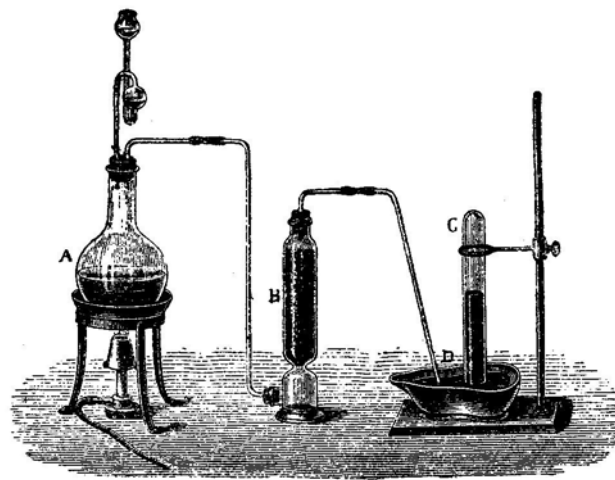


- Naik, I.K.; Tien, T.Y.; *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 562.
- Navarro, L.; Marques, F.; Frade, J.R.; *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1) (1997) 267.
- Otake, T.; Yugami, H.; Yashiro, K.; Nigara, Y.; Kawada, T.; Mizusaki, J.; *Solid State Ionics* 161 (2003) 181
- Panhans, M. A.; Blumenthal, R. N.; *Solid State Ionics* 60 (1993) 279.
- Panlener, R.J.; Blumenthal, R.N.; Garnier, J.E.; *J.Phys. Chem. Solids*, 36 (1975) 1213.
- Park, J.H.; Blumenthal, R.N.; Panhans, M.A.; *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 855.
- Park, S.; Vohs, John M.; Gorte, Raymond J.; *Nature* 404 (2000) 265-267.
- Patterson, John W.; *ACS Symposium Series (Corrosion Chemistry)*, vol. 89, pag. 96 (1979).
- Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Frade, J.R.; Abrantes, J.C.C.; *Electrochim. Acta*, 48 (2003a) 1551-7.
- Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Frade, J.R.; Abrantes, J.C.C.; in: *Processing of and Microstructure-Property Relations in SOFC components and ceramic Gas- separation Membranes*, Serie Biblioteca de Ciencias, CSIC, J. R. Jurado (Editor), ISBN: 84-00-08110-2, pp. 107-117, Madrid, (2003b).
- Pérez-Coll, D.; Marrero-López, D.; Núñez, P.; Abrantes, J.C.C.; Frade J.R.; *J.Solid State Electrochem.*, 8(9), 644-649 (2004).
- Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Abrantes, J.C.C.; Frade, J.R.; Fagg, D.P.; Kharton, V.V.; Frade, J.R.; *Solid State Ionics*, 176, 2799-05 (2005a).
- Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Abrantes, J.C.C.; Frade, J. *Electrochem. Soc.* (Aceptado 16/11/05) (2005b).
- Pérez-Coll, D.; Marrero-López, D.; Núñez, P.; Bastidas, D.; Piñol, S.; Frade J.R.; *Solid State Ionics*, (en redacción) (2005c).
- Putna, E. S.; Stubenrauch, J.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J.; *Langmuir* 11 (1995) 4832.
- Ralph, J.M.; Kilner, J.A.; *Proceeding of 2nd European SOFC Forum*, vol. 2, p. 773, Bassel, B. Thorstensen (Ed.), U. Bassel (1996).
- Ralph, J.M.; Przydatek, J.; Kilner, J.A.; Seguelong, T.; *Ber. Bunsen Gell. Phys. Chem* 101 (1997) 1403.
- Ralph, J.M.; Thesis, University of London (1998).

- Rao, C.N.R.; Gopalakrishnan, "New Directions in Solid State Chemistry", Cambridge University Press, Cambridge (U.K.) (1986).
- Riess, I. ; Janczikowski; Nölting, J.; J. Appl. Phys., 61 (1987) 4931.
- Ruiz-Morales, J.C. , "CDTv3: Programa Informático para el control de hornos combinado con el Solartrón 1260", Universidad de La Laguna, Tenerife (2001)
- Schneider, D.; Godickemeier, M.; Gauckler, L.J.; J. Electroceramics 1 (1997) 165
- Schottky, W.; Z. Phys. 113 (1939) 367.
- Schouler E.J.L.,in "Impedance Spectroscopy" in Solid State Electrochemistry, Solid State Protonic Conductors III, La Grande Motte, France (1984).
- Selman, J.R.; Lin, Y.P.; Electrochim. Acta, 38(14) (1993) 2063-73 .
- Shannon, R.D.; Acta Crystallogr. A32 (1976) 751
- Shimonosono, T.; Hirata, Y.; Ehira, Y.; Sameshima, S.; Horita, T.; Yokokawa, H.; Solid State Ionics 174 (2004) 27.
- Shuk, P.; Greenblatt, M.; Croft, M.; Journal of Alloys and Compounds, 303-304 (2000) 465.
- Singhal, S.C.; Solid State Ionics 135 (2000) 305-313.
- Singhal, S.C.; Solid State Ionics 152-153 (2002) 405.
- Smart, L.; Moore, E. "Solid State Chemistry: An introduction", Chapman and Hall, 2nd Edition, New York (1995).
- Sorensen, O.T.; J.Solid State Chem. 18 (1976) 217.
- Steele, B.C.H.; Floyd, J.M.; Proc. Br.Ceram. Soc. 19 (1971) 55
- Steele, B.C.H.; Solid State Ionics, 129 (2000a) 95-110.
- Steele, B.C.H.; Solid State Ionics, 134 (2000b) 3.
- Suzuki, T.; Kosacki, I.; Anderson, H.U.; J. Am. Ceram. Soc., 85 (2002) 1492.
- Tao, S.; Irvine, J.T.S.; Nat. Mater. 2 (2003) 320-323.
- Thangadurai, V.; Weppner, W.; Electrochim. Acta, 49 (2004) 1577.
- Theunissen, G.S.A.M.; Winnubst, A.J.A.; Burggraaf, A.J.; J. Mater. Sci. 27 (1992) 5057.
- Tian, Chunyan; Chan, Siu-Wai; Solid State Ionics 134 (2000) 89.
- Tikhonovich, V.N.; Naumovich, E.N.; Kharton, V.V.; Yaremchenko, A.A.; Kovalevsky, A.V.; Vecher, A.A.; Electrochim. Acta, 47 (2002) 3957
- Tuller, H.L.; Nowick, A.S.; J. Phys. Chem. Solids, 38 (1977) 859.
- Tuller, H.L.; Nowick, A.S., J. Electrochem.Soc 126 (1979) 209.

- Tuller, H.L.; in "Non-Stoichiometric Oxides", O. Sorensen Ed., Academic Press, New York (1981) pag. 271.
- Vandijk, T.; Burggraaf, A.J.; *Phys. Status Solidi A*, 63 (1981) 229.
- Van Handel, G.J.; Blumenthal, R.N., *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 1198.
- Van Herle, J.; Seneviratne, D.; McEvoy, A.J.; *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 837.
- Verkerk, M. J.; Middelhuis, B. J.; Burggraaf, A. J.; *Solid State Ionics* 6 (1982) 159.
- Vernoux, P; Guindet, J.; Kleitz, M.; *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3487.
- Vinokuro, I.V.; Ioffe, V.A.; *Soviet. Phys. Solid State, USSR* 11 (1969) 207
- Vinokuro, I.V.; *Neorgan. Mater.* 6 (1970) 31.
- Wagner, C.; *Proceedings of the Seventh Meeting of the International Committee on Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, Lindau, Butterworths Scientific Publication, London, (1957), p. 361.*
- Wang, Da Yu; Nowick, A. S.; *Solid State Ionics* 5 (1981a) 551.
- Wang, Da Yu; Park, D. S.; Griffith J.; Nowick, A. S.; *Solid State Ionics* 2 (1981b) 95.
- Wang, S. R.; Inaba, H.; Tagawa, H.; Hashimoto, T.; *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 4076.
- Wang, S.R.; Inaba, H.; Tagawa, H.; Dokiya, M.; Hashimoto, T.; *Solid State Ionics* 107 (1998) 73.
- Wang, Shaorong; Kobayashi, Takehisa; Dokiya, Masayuki; Hashimoto, Takuya; *J. Electrochem. Soc.*, 147(10) (2000) 3606-9.
- Wang, F.-Y.; Chen, S.Y.; Cheng, S.; *Electrochem. Com.*, 6 (2004) 743.
- Wang, F.-Y.; Wan, B.-Z.; Cheng, S.F.; *J. Solid State Electrochem.*, 9 (2005) 168.
- Waser, R.; Hagenbeck, R.; *Acta Materialia*. 48 (2000) 797.
- West, A.R. "Solid State Chemistry and its applications", Wiley, Chichester(U.K.) (1984).
- Winnubst, A.J.A.; Kroot, P.J.M.; Burggraaf A.J.; *J. Phys. Chem. Solids* 44 (1983) 955.
- Will, J.; Mitterdorfer, A.; Kleinlogel, C.; Perednis, D.; Gauckler, L.J.; *Solid State Ionics*, 131 (2000) 79.
- Xiong, Y.; Yamaji, K.; Horita, T.; Sakai, N.; Yokokawa, H.; *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A407.
- Yamamoto, O.; *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2423.
- Yahiro, H.; Eguchi, K.; Arai, H.; *Solid State Ionics* 36(1989) 71

- Yasuda, I.; Hishinuma, M.; in: T.A. Ramanarayanan, W. Worrel, H.L. Tuller, A.C. Khandkar, M. Mogensen, W. Gopel (Eds.), *Ionic and Mixed Conducting Ceramics III*, Electrochem. Soc. Proc, Vol. 97(24), 1998, p. 178.
- Zachau-Christiansen B.; Jacobsen, T.; Skaarup, S.; *Solid State Ionics*, 86 (1996) 725.
- Zachau-Christiansen B.; Jacobsen, T.; Bay, L.; Skaarup, S.; *Solid State Ionics*, 115 (1998) 271.
- Zha, Shaowu; Xia, Changrong; Meng, Guangyao; *Journal of Power Sources*, 115 (2003) 44.
- Zhan, Zhoangliang; Wen, Ting-Lian; Tu, Hengyong; Lu, Zhi-Yi; *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A427-A432.
- Zhang, T.; Hing, P.; Huang, H.; Kilner, J.; *J. Eur. Cer. Soc.* 22 (2002a) 27.
- Zhang, T.; Hing, P.; Huang, H.; Kilner, J.; *Solid State Ionics*, 148 (2002b) 567.
- Zhang, T.S.; Huang, H.; Zeng, Z.Q.; Hing, P.; Kilner, J.A.; *J. Mater. Sci. Letters* 21 (2002c) 1167.
- Zhang, T.S.; Ma, J.; Kong, L.B.; Zeng, Z.Q.; Hing, P.; Kilner, J.A.; *Materials Science and Engineering, B* 103 (2003a) 177
- Zhang, T.S.; Ma, J.; Kong, L.B.; Hing, P.; Leng, Y.J.; Chan, S.H.; Kilner, J.A.; *J. Power Sources* 124 (2003b) 26.
- Zhang, T.S.; Ma, J.; Kong, L.B.; Chan, S.H.; Hing, P.; Kilner, J.A.; *Solid State Ionics*, 167 (2004a) 203
- Zhang, T.S.; Ma, J.; Leng, Y.J.; Chan, S.H.; Hing, P.; Kilner, J.A.; *Solid State Ionics* 168 (2004b) 187.
- Zhang, T.S.; Ma, J.; Chan, S.H.; Hing, P.; Kilner, J.A.; *Solid State Sciences* 6 (2004c) 565.
- Zhang, T.S.; Ma, J.; Chan, S.H.; Kilner, J.A.; *Solid State Ionics* 176 (2005) 377.
- Zhen, Y.S.; Milne, S.J.; Brook, J.R.; *Sci. Ceram.* 14 (1988) 1025.
- Zongping, S.; Sossina, M. H.; *Nature* 431 (2004) 170.



Preparación del amoníaco

## *Apéndice*

## 8.- APÉNDICE

PUBLICACIONES QUE HA DADO LUGAR EL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN HASTA EL MOMENTO.

1.

---

AUTORES: D.P.Fagg, J.C.C. Abrantes, D.Pérez-Coll, P. Núñez, V.V. Kharton and J.R. Frade  
TÍTULO: “The effect of cobalt oxide sintering aid on electronic transport in  $\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$  electrolyte”  
REVISTA: Electrochimica Acta, 48, 1023-9 (2003)

2.

---

AUTORES: D.Pérez-Coll, P. Núñez, J.R. Frade and J.C.C. Abrantes.  
TÍTULO: “Conductivity of CGO and CSO Ceramics Obtained from Freeze Dried Precursors”  
REVISTA: Electrochimica Acta, 48(11), 1551-7 (2003)

3.

---

AUTORES: D.Pérez-Coll, P. Núñez, J.R. Frade and J.C.C. Abrantes.  
TÍTULO: “Nanosize  $\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$  prepared by freeze drying and low temperature sintering”  
REVISTA: Processing of and Microstructure-Property Relations in SOFC components and ceramic Gas- separation Membranes, Serie Biblioteca de Ciencias, CSIC, J. R. Jurado( Editor ), ISBN: 84-00-08110-2, pp. 107-117, Madrid, 2003

4.

---

AUTORES: J.C.C. Abrantes, D.Pérez-Coll, P. Núñez and J.R. Frade  
TÍTULO: “Electronic Transport in  $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{1.9-\delta}$  Ceramics under Reducing Conditions”  
REVISTA: Electrochimica Acta, 48, 2761-6 (2003)

5.

---

AUTORES: J.C.C. Abrantes, D.Pérez-Coll, P. Núñez and J.R. Frade  
TÍTULO: “On the use of multichannel data acquisition of impedance spectra”  
REVISTA: Ionics, 9(5 & 6), 370-4 (2003)

6.

---

AUTORES: D.Pérez-Coll, D. Marrero-López, P. Núñez, J.R. Frade and J.C.C. Abrantes.  
TÍTULO: “Effects of sintering additives on the mixed transport properties of ceria based materials under reducing conditions”  
REVISTA: J.Solid State Electrochem., 8, 644-9 (2004)

---

7.

AUTORES: D. Pérez-Coll, P. Núñez, J.C.C. Abrantes, D.P. Fagg, V.V. Kharton and J.R. Frade

TITULO: "Effects of Firing Conditions and Addition of Co on Bulk and Grain Boundary Properties of CGO"

REVISTA: Solid State Ionics, 176, 2799-05 (2005)

8.

AUTORES: D. Pérez-Coll, P. Núñez, J.R. Frade

TITULO: "Improved Conductivity of  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$  Ceramics with Submicrometer Grain Sizes".

REVISTA: J. Electrochem. Soc., 153(3),\_ (2006) (DOI: 10.1149/1.2160431)

9.

AUTORES: D. Pérez-Coll, D. Marrero-López, P. Núñez, D. Bastidas, S.Piñol, J.R. Frade

TITULO: "Enhanced Grain Boundary Conductivity of  $Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{1.90}$  (Ln= Y, La, Gd, Sm) Ceramics with Co-aditions"

REVISTA: Solid State Ionics, *En redacción*

---