

Curso 2005/06
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS/17
I.S.B.N.: 84-7756-710-7

DAVID MARRERO LÓPEZ

**Síntesis y caracterización de nuevos
conductores iónicos basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$**

Director
PEDRO NÚÑEZ COELLO



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 Electroodos 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 Electroodos 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 del Gobierno de Canarias (2003-2006) y previamente del "Convenio Universidad de La Laguna-Cajacanarias" (2001-2003).

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer al profesor Pedro Núñez, director de tesis, la confianza que ha depositado en mí y la oportunidad que me ha brindado, para formar parte del grupo de Pilas de Combustibles, así como su ayuda y apoyo en la realización de esta tesis doctoral.

Al profesor John Irvine y Jesús Canales de la Universidad de St Andrews por recibirme en su laboratorio durante tres meses y su inestimable ayuda en la realización de las medidas de difracción de electrones.

A los profesores Jorge Frade y João Abrantes de la Universidad de Aveiro y del Instituto Politécnico de Viana do Castelo, por su ayuda desinteresada y consejos en el montaje de las diferentes técnicas electroquímicas.

Quiero agradecer también, a los profesores Sebastián Bruque, Miguel Ángel García Aranda, Enrique Ramírez Losilla, y a todo el departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Málaga, por su ayuda en la realización de las medidas de XPS y por todas las atenciones que tuvieron conmigo durante mi estancia en su Universidad.

Gracias también a los profesores Víctor Lavín y Vicente Rodríguez y a todo el grupo de espectroscopía óptica, por su ayuda en la realización de las medidas de fotoluminiscencia.

Tampoco puedo olvidarme del profesor Manuel Torres de quién he aprendido mucho sobre la caracterización eléctrica de materiales.

A mis compañeros (Juan, Juan Carlos, Domingo, Diego, Abdel y Luis) con los que he pasado muy buenos momentos durante estos años, tanto durante el trabajo, como en nuestras fructíferas charlas durante el "coffee time". A todos ellos gracias por soportarme, por su ayuda y consejos en todo momento. Gracias también a todos los miembros del departamento de Química Inorgánica por la buena acogida y disposición.

A mi familia, mis padres y hermanos por estar siempre ahí para lo bueno y lo malo.

A Mari Carmen, que ha sido un gran apoyo durante estos años. Los dos hemos hecho muchos sacrificios estando separados tanto tiempo, pero estoy seguro de que tanto esfuerzo se nos verá recompensado y pronto podremos estar juntos.

Finalmente agradecer al Convenio ULL-Cajacanarias y Gobierno de Canarias por la financiación.

A mi familia
A Mari Carmen

ÍNDICE

0. RESUMEN/SUMMARY	1
1. INTRODUCCIÓN	
1.1. PILAS DE COMBUSTIBLE	13
1.2. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE	17
1.2.1. Pilas de combustible alcalinas (AFCs)	19
1.2.2. Pilas de combustible de membrana polimérica	19
1.2.3. Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFCs)	20
1.2.4. Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFCs)	20
1.2.5. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFCs)	20
1.2.6. Otros tipos de pilas	22
1.3. COMPONENTES DE LAS PILAS DE ÓXIDOS SÓLIDOS (SOFCs)	20
1.3.1. Electrolito	25
1.3.2. Ánodo	26
1.3.3. Cátodo	28
1.3.4. Interconectores	29
1.4. CONDUCTORES DE ION ÓXIDO	30
1.4.1. Estructura fluorita	31
1.4.1.1. <i>Conductores de ion óxido basados en ZrO_2</i>	32
1.4.1.2. <i>Conductores de ion óxido basados en CeO_2</i>	34
1.4.2. Electrolitos con estructura tipo perovskita	35
1.4.3. Conductores de ion óxido basados en δ - Bi_2O_3 y $Bi_4V_2O_{11}$	37
1.4.4. Electrolitos con estructura tipo Brownmillerita	39
1.4.5. Materiales con estructura tipo apatito	40
1.4.6. Materiales con estructura tipo cuspidita	41
1.5. ANTECEDENTES Y MOTIVACIÓN DEL TRABAJO	42
1.6. DESARROLLO DEL TRABAJO	46
2. MÉTODOS EXPERIMENTALES	
2.1. SÍNTESIS DE MATERIALES POLICRISTALINOS	49
2.1.1. Método cerámico	50
2.1.2. Métodos de precursores	51
2.1.2.1. <i>Métodos de sol-gel</i>	52
2.1.2.2. <i>Métodos de coprecipitación</i>	52
2.1.2.3. <i>Spray-combustion</i>	53
2.1.2.4. <i>Métodos de liofilización</i>	53
2.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES BASADOS EN $La_2Mo_2O_9$	57
2.2.1. Método cerámico	57
2.2.2. Métodos del citrato	58
2.2.3. Método de coprecipitación	59

2.2.4. Método de acetyl-acetonato	59
2.2.5. Método de liofilización	59
2.2.6. Método de liofilización modificado	60
2.3. PREPARACIÓN DE MATERIALES DENSOS DE $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	62
2.4. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y TÉRMICA	63
2.4.1. Difracción de Rayos-X	63
2.4.2. Microscopía electrónica	64
2.4.2.1. <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	65
2.4.2.2. <i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	66
2.4.2.2.1. <i>Difracción de electrones</i>	67
2.4.2.2.2. <i>Espectroscopía (EDS)</i>	67
2.4.2.2.3. <i>Simulación de imágenes de TEM</i>	68
2.4.2.2.4. <i>Análisis de las Imágenes de HRTEM</i>	68
2.4.3. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X	69
2.4.4. Análisis Térmico	70
2.4.4.1. <i>Medidas Termogravimétricas (TG/DTA)</i>	70
2.4.4.2. <i>Análisis Calorimétricos (DSC)</i>	71
2.4.4.3. <i>Análisis Termomecánicos (TMA)</i>	72
2.4.5. Análisis de Superficie y Partículas	73
2.4.5.1. <i>Determinación de la superficie BET</i>	73
2.4.5.2. <i>Porosimetría de mercurio</i>	73
2.5. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	75
2.5.1. Mecanismos de conducción iónica	75
2.5.2. Determinación de la conductividad total	77
2.5.3. Espectroscopía de impedancia compleja	78
2.5.3.1. <i>Ajuste con circuitos equivalentes</i>	80
2.5.3.2. <i>Otros métodos de análisis para las medidas de impedancia</i>	82
2.5.4. Modelo de Brick-Layer	83
2.5.5. Montaje experimental para las medidas de impedancia	86
2.5.5.1. <i>Celda de impedancias</i>	87
2.5.6. Método de Van der Pauw	88
2.5.7. Defectos cristalinos y conductividad en función de la Po_2	90
2.5.7.1. <i>Celda de conductividad vs. Po_2</i>	94
2.5.8. Método de polarización de electrodos (<i>Ion-Blocking</i>)	96
2.5.9. Titulación coulombimétrica	99
2.5.10. Determinación de números de transporte iónico (método de Gorelov)	103
2.5.11. Medidas de permeabilidad	107
3. ESTRUCTURA Y TRANSICIÓN DE FASE	
3.1. ESTRUCTURA $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	112
3.1.1. Relación entre la estructura $\beta\text{-SnWO}_4$ y $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	114
3.2. ESTRUCTURA $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	117

3.3.	CARACTERIZACIÓN POR HRTEM	119
3.3.1.	α -La ₂ Mo ₂ O ₉	119
3.3.2.	β -La ₂ Mo ₂ O ₉	122
3.4.	ESTUDIO DE LA TRANSICIÓN DE FASE	124
3.4.1.	Difracción de rayos-X a alta temperatura.....	124
3.4.2.	Medidas eléctricas y DSC	126
3.4.3.	Estudio cinético de la transición de fase.....	127
3.4.3.1.	<i>Ecuaciones cinéticas</i>	128
3.4.3.2.	<i>Procedimiento experimental</i>	129
3.4.3.3.	<i>Estudio cinético del sistema La_{2-x}Nd_xMo₂O₉</i>	130
3.4.4.	Efectos del tamaño de cristalino sobre la estructura y transición de fase	136
4.	MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE TRANSPORTE DEL La₂Mo₂O₉	
4.1.	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES POLICRISTALINOS	142
4.1.1.	Análisis Térmico y Estructura	142
4.1.2.	Microestructura de los materiales policristalinos	146
4.2.	SINTERIZACIÓN Y MICROESTRUCTURA DE LAS PASTILLAS.....	147
4.3.	MODIFICACIÓN DEL MÉTODO DE LIOFILIZACIÓN	150
4.3.1.	Síntesis y microestructura del material policristalino.....	150
4.3.2.	Sinterización y microestructura de las pastillas.....	152
4.3.3.	Sinterización a velocidad de calentamiento constante.....	154
4.3.4.	Sinterización a temperatura constante: Efectos del dopante sobre el crecimiento del grano cerámico	158
4.4.	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	163
4.4.1.	Dependencia del método de síntesis sobre la conductividad del La ₂ Mo ₂ O ₉	163
4.4.1.1.	<i>Muestra liofilizada y cerámica</i>	163
4.4.1.2.	<i>Muestras obtenidas por métodos de precursores</i>	168
4.4.2.	Efecto de la temperatura de sinterización sobre la contribución de interior y límite de grano en La ₂ Mo ₂ O ₉	170
4.4.2.1.	<i>Permitividad relativa</i>	171
4.4.2.2.	<i>Conductividad del interior y límite de grano</i>	174
4.4.2.3.	<i>Conductividad total</i>	178
5.	ESTUDIO DE LA SERIE La₂Mo_{2-y}B_yO_{9-δ}	
5.1.	ANÁLISIS ESTRUCTURAL.....	182
5.1.1.	Sustitución de Mo ⁶⁺ por Cr ⁶⁺	183
5.1.2.	Sustitución de Mo ⁶⁺ por Nb ⁵⁺	185
5.1.3.	Sustitución de Mo ⁶⁺ por W ⁶⁺	187
5.1.4.	Estructura α -La ₂ W ₂ O ₉	191
5.2.	ANÁLISIS TÉRMICO	194
5.3.	REDUCCIÓN DE LOS MATERIALES BASADOS EN La₂Mo₂O₉	198

5.4.	MEDIDAS DE XPS	203
5.5.	SINTERIZACIÓN Y MICROESTRUCTURA	207
5.6.	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	210
5.6.1.	Espectroscopía de impedancias	210
5.6.2.	Mecanismo de conducción VTF a alta temperatura	214
5.6.3.	Estabilidad en condiciones reductoras	217
5.6.4.	Química de defectos	219
5.6.5.	Dependencia de la conductividad total con la Po_2	221
5.6.6.	Conductividad electrónica	222
5.6.6.1.	<i>Medidas de Ion-blocking</i>	222
5.6.6.2.	<i>Medidas de Permeabilidad de oxígeno</i>	227
5.6.6.3.	<i>Medidas de emf</i>	227
6.	ESTUDIO DE LA SERIE $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{A}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{K}^+$)	
6.1.	PREPARACIÓN Y ANÁLISIS ESTRUCTURAL	232
6.1.1.	Sustitución parcial de La^{3+} por Ba^{2+}	232
6.1.2.	Sustitución parcial de La^{3+} por K^+	234
6.1.3.	Sustitución parcial de La^{3+} por Sr^{2+}	236
6.1.4.	Sustitución parcial de La^{3+} por Ca^{2+}	236
6.2.	ANÁLISIS TÉRMICO	237
6.3.	REFINAMIENTO RIETVELD	239
6.4.	CARACTERIZACIÓN POR TEM	241
6.5.	SINTERIZACIÓN Y MICROESTRUCTURA	244
6.6.	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	247
6.6.1.	Espectroscopía de impedancia	247
6.6.2.	Estabilidad en condiciones reductoras	253
6.6.3.	Conductividad en condiciones reductoras	255
6.6.4.	Números de transporte iónico	257
7.	ESTUDIO DE LA SERIE $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$	
7.1.	ANÁLISIS ESTRUCTURAL	262
7.1.1.	Difracción de rayos-X	263
7.1.2.	Difracción de electrones e imágenes de HRTEM	267
7.2.	ANÁLISIS TÉRMICO	269
7.3.	MICROESTRUCTURA DE LAS PASTILLAS	273
7.4.	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	274
7.5.	CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	276
7.5.1.	Montaje Experimental	277
7.5.2.	Fluorescencia del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	277
7.5.3.	Fluorescencia de las muestras dopadas con Eu^{3+}	278

8. COMPATIBILIDAD QUÍMICA Y MECÁNICA	
8.1. PREPARACIÓN DE ELECTRODOS	284
8.2. COMPATIBILIDAD FÍSICA	286
8.3. COMPATIBILIDAD QUÍMICA	287
8.3.1. Compatibilidad química con las cobaltitas	288
8.3.2. Compatibilidad química con el óxido de níquel	289
8.3.3. Compatibilidad química con la YSZ	292
8.3.4. compatibilidad química con el LSF	294
8.3.5. compatibilidad química con LSM y LSCM	296
8.3.6. compatibilidad química con las cromitas	298
8.4. CONSTRUCCIÓN DE UNA PILA: NiO/W1.5/LSF	300
9. CAPAS DELGADAS Y MATERIALES MICROPOROSOS DE $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	
9.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS DELGADAS DE $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$	309
9.1.1. Síntesis	309
9.1.2. Microestructura de las capas delgadas	313
9.1.2.1. <i>Deposiciones sobre sustratos de Si(100)</i>	313
9.1.2.2. <i>Deposiciones sobre sustratos de cuarzo</i>	314
9.1.3. Caracterización eléctrica de las capas delgadas	317
9.2. MATERIALES CON POROSIDAD CONTROLADA	319
9.2.1. Preparación de esferas de PMMA	319
9.2.2. Preparación de óxidos porosos de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	320
9.2.2.1. <i>Microestructura</i>	322
9.2.3. Electrodos y electrolitos con estructura porosa para aplicaciones en SOFCs	324
9.2.3.1. <i>Microestructura y análisis de superficies</i>	326
9.3. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LAS CAPAS DELGADAS Y MATERIALES MICROPOROSOS	331
10. CONCLUSIONES/CONCLUSSIONS	329
11. REFERENCIAS	337
12. APÉNDICES	351
A. Reactivos	351
B. Patrones de difracción de Rayos-X	352
C. Imágenes de HRTEM	357
D. Imágenes de SEM	358
E. Publicaciones	359

RESUMEN/ SUMMARY

0. RESUMEN.

El presente trabajo de investigación se ha centrado en la caracterización de materiales pertenecientes a la familia LAMOX (serie de compuestos derivados de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$). El principal objetivo ha sido estudiar la viabilidad de estos materiales como posibles electrolitos en pilas de combustibles de óxido sólido, por lo que se ha prestado especial atención a la síntesis de los materiales, estructura, microestructura, estabilidad en condiciones reductoras y, por último, a las propiedades de transporte.

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ presenta una transición de fase a 850 K, que viene acompañada por un importante aumento de la conductividad. El polimorfo- β de alta temperatura presenta una simetría cúbica, mientras que a baja temperatura se observa una supercelda del polimorfo- β .

Diferentes dopantes se han introducido en la estructura, $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_9$ ($\text{A}=\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} , K^+ y tierras raras, $\text{B}=\text{W}^{6+}$, Nb^{5+} , Cr^{6+}), con objeto de estabilizar al polimorfo- β de alta temperatura, lo que exige un análisis detallado del efecto de estos sustituyentes sobre la estructura, la transición de fase y las propiedades de transporte. Todos estos materiales se han caracterizado por difracción de rayos-X (XRD), para determinar la estructura y límite de solubilidad de los diferentes dopantes; por difracción de electrones (SAED) e imágenes de alta resolución (HRTEM), para investigar la microestructura; y por otras técnicas, tales como: microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis térmico (TG/DTA, DSC, TMA) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

La caracterización eléctrica se ha llevado a cabo con una amplia variedad de técnicas, tal como: espectroscopía de impedancia compleja, que permite determinar la conductividad total y sus diferentes contribuciones (interior y límite de grano). Otras técnicas electroquímicas se han utilizado también para estudiar la estabilidad y las diferentes contribuciones electrónicas a la conductividad total. La técnica de titulación coulombimétrica ha permitido determinar el rango de estabilidad de los materiales en condiciones reductoras y las medidas de *ion-blocking*, fuerza electromotriz (método de Gorelov) y permeabilidad, se usaron para determinar la naturaleza de los portadores de carga en función de la presión parcial de oxígeno, así como los números de transporte iónicos.

En lo referente a la síntesis de los materiales, se han utilizado diferentes métodos, la mayoría de ellos basados en precursores, con el objeto de optimizar la microestructura y las propiedades de transporte: métodos del sol-gel citrato, acetilacetato, coprecipitación, liofilización (modificado), además del método cerámico convencional. La sinterización de los materiales cerámicos, en general, mejora cuanto más pequeño es el tamaño de cristalito del producto de partida. Los mejores resultados se han encontrado para las muestras preparadas con el método de liofilización, permitiendo obtener muestras densas a tan solo 1023 K. Se ha estudiado el efecto de determinados dopantes sobre la sinterización y en general, todos ellos retardan la densificación y el crecimiento de grano, aún así todos los materiales cerámicos fueron sinterizados por debajo de 1373 K, obteniéndose densidades relativas superiores al 95%.

La conductividad total que presentan los materiales LAMOX, depende fuertemente de la microestructura, de manera que una alta porosidad de las pastillas o la presencia de pequeñas impurezas introducidas durante la síntesis, aumentan considerablemente la resistencia del límite de grano, ocasionando una disminución importante de la conductividad total, incluso a alta temperatura. Este mismo efecto ocurre en pastillas sinterizadas por debajo de 1173 K y se debe, presumiblemente, a pequeñas segregaciones de fase en el límite de grano, como consecuencia de que la fase no está completamente formada a esa temperatura o bien, a una mala conectividad entre los granos, mejorándose significativamente los resultados con el aumento de la temperatura de sinterización.

La estructura del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ estudiada por difracción de rayos-X (XRD), difracción de electrones (SAED) e imágenes de alta resolución (HRTEM), confirma que el polimorfo- β de alta temperatura presenta una estructura cúbica, mientras que para el polimorfo- α de baja temperatura se observa la presencia de una superestructura $2 \times 3 \times 4$ comparado al polimorfo- β , y con una ligera distorsión monoclinica debida a un ordenamiento de las vacantes de oxígeno a baja temperatura. La transición de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$ ha sido estudiada por XRD a alta temperatura y DSC. Se ha llevado a cabo, además, un estudio cinético para caracterizar la transformación de fases, tanto de la fase sin dopar como otras composiciones dopadas.

La mayor parte de los dopantes estudiados estabilizan la fase- β cúbica, a excepción de los elementos de tierras raras, $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$). Las

medidas de XRD y TEM muestran que la superestructura en estas fases desaparece por encima de una determinada concentración, pero no así la distorsión monoclinica. Estos resultados están en buen acuerdo con las medidas de DSC realizadas, donde se observa un pequeño pico exotérmico asociado a una transición de fase, de una estructura con simetría monoclinica (sin superestructura) a una simetría cúbica a alta temperatura. Este comportamiento es común a todos los dopantes (para bajas concentraciones), siendo el efecto mucho más importante en las fases dopadas con Nd^{3+} , ($\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$, $x=0-1.75$) y disminuyendo a medida que el radio iónico del catión se diferencia más al del La^{3+} o Mo^{6+} . Este comportamiento parece ser debido a que estos dopantes generan un desorden en la subred de oxígeno provocando la desaparición de la superestructura para pequeñas concentraciones de dopante, pero permaneciendo la pequeña distorsión monoclinica a baja temperatura.

Una de las principales limitaciones para la aplicación de los materiales LAMOX es la presencia de Mo^{6+} , el cual es fácilmente reducible a estados de oxidación inferiores. La estabilidad de estos materiales ha sido estudiada por titulación coulombimétrica y reducción controlada bajo un caudal constante de 5% H_2 -Ar. El compuesto sin dopar, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, se vuelve amorfo después de la reducción durante 24 h en 5% H_2 -Ar a 973 K. A menor temperatura, el rango de estabilidad de presiones parciales de oxígeno es mayor, estando comprendido entre 0.21 y 10^{-22} atm a 923 K. Durante la degradación del material se van formando diversas fases con diferentes estados de oxidación para el Mo, apareciendo fracturas en las pastillas sinterizadas como consecuencia de la formación de dichas fases, aunque el material reoxidado en aire a alta temperatura recupera la estructura original, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Uno de los sustituyentes más prometedores en estos materiales es el W^{6+} . La sustitución de Mo^{6+} por W^{6+} es posible hasta en un 75% conservando la forma- β y sin cambios significativos en la conductividad total, con valores comprendidos entre 0.04 y $0.08 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 973 K, bastante mayores que los presentados por la YSZ a la misma temperatura y comparables a los de la ceria dopada o a los electrolitos basados en el galato de lantano.

La principal ventaja que aporta el W^{6+} en la estructura $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ es el aumento en el rango de estabilidad en condiciones reductoras, evitándose incluso la amorfización del material. La reducción del sistema $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ ($y < 1$) en 5% H_2 -Ar a 973 K, da lugar a la formación de una fase con estructura similar a $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ y estado de oxidación

medio para el molibdeno de +5.5. Un incremento en la concentración de wolframio aumenta la estabilidad, de manera que la composición $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ es estable después de la reducción durante 24 h en 5% H_2 -Ar a 973 K, manteniendo la estructura β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Estos resultados indican que la degradación de los materiales con estructura $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ocurre cuando la pérdida de oxígeno es superior a 0.5 moléculas por fórmula unidad.

Las medidas de titulación coulombimétricas muestran también que la pérdida de oxígeno es despreciable hasta alcanzar la presión parcial de oxígeno de descomposición, $\sim 10^{-13}$ atm a 1273 K y 10^{-25} atm a 973 K, para la composición $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$. Por otro lado, las medidas de conductividad en función de la presión parcial de oxígeno, indican que para el compuesto sin dopar, se produce un aumento importante de la conductividad por debajo de $\sim 10^{-22}$ atm a 923 K debido a la reducción $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$, mientras que la fase $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ presenta valores de conductividad independientes de la presión de oxígeno (Po_2) en el mismo rango de Po_2 y temperatura. Las medidas de XPS muestran que el molibdeno es el único elemento que se reduce, permaneciendo el wolframio en estado de oxidación +6. Esto sugiere la posibilidad de crear nuevos conductores iónicos, mediante la estabilización de la estructura β - $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, isoestructural con β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, ya que, en principio, tendría un mayor rango de estabilidad en condiciones reductoras.

La expansión térmica y dependencia de la conductividad total con la temperatura de los materiales LAMOX presentan un comportamiento diferente por encima de 650 K, presumiblemente debido a un cambio en el mecanismo de conducción. Se observa una dependencia tipo Arrhenius de la conductividad a baja temperatura y una curvatura a alta, que se puede simular suponiendo un comportamiento VTF (Vogel-Tamman-Fulcher), asociado a una mayor expansión térmica de la estructura, lo que facilitaría la difusión de los iones óxido. Este cambio de volumen podría atribuirse a una rotación de los antitetraedros $[\text{MoLa}_3\text{O}]$ por los que está constituida la estructura.

La conductividad electrónica de los materiales basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ha sido determinada por técnicas de *ion-blocking* y de fuerza electromotriz. El compuesto sin dopar presenta números de transporte iónicos cercanos a la unidad, bajo un gradiente de presiones parciales de oxígeno de (aire)/(O_2) a 973 K, disminuyendo ligeramente con la temperatura hasta 0.98 a 1123 K. Esta disminución es debida a la presencia de una pequeña contribución electrónica tipo-p en condiciones oxidantes, confirmándose estos

resultados por medidas de permeabilidad. Los números de transporte iónicos determinados bajo un gradiente de (3% H₂O+5% H₂-Ar)/(aire) para las fases que contienen W permanecen por encima de 0.95 a temperaturas inferiores a 973 K, y disminuyendo drásticamente por encima de ésta, al comenzar la degradación.

La sustitución de metales alcalinos y alcalinotérreos, tales como Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ y K⁺, permiten estabilizar al polimorfo-β para concentraciones tan bajas como $x \geq 0.01$. Los valores de conductividad máximos se consiguen con la menor cantidad de dopante necesaria para estabilizar al polimorfo de alta temperatura; mayores concentraciones provocan una disminución en la conductividad. La variación de la conductividad en función del radio iónico del dopante alcanza un valor máximo para el Sr²⁺, debido posiblemente a su tamaño más próximo al del La³⁺ que produce una menor distorsión de la red.

La introducción de vacantes en la estructura La₂Mo₂O₉ produce un ligero aumento de la estabilidad en condiciones reductoras, y ésta aumenta a medida que el radio iónico del sustituyente introducido se asemeja más al del La³⁺. Sin embargo, los resultados obtenidos no mejoran significativamente cuando se compara con la sustitución de W⁶⁺.

En vista de la posible aplicación del sistema, La₂Mo_{2-y}W_yO₉, como electrolito para SOFCs por debajo de 923 K, se ha estudiado su compatibilidad física y química con diferentes electrodos. Los altos coeficientes de expansión térmicos de los materiales LAMOX (14·10⁻⁶ K⁻¹ y 20·10⁻⁶ K⁻¹ en la región de baja y alta temperatura, respectivamente) son otro claro inconveniente para su potencial aplicación. De los diferentes materiales de cátodo que existen actualmente, las cobaltitas serían las más compatibles mecánicamente con los electrolitos de estructura LAMOX, por presentar coeficientes de expansión similares. Sin embargo, los estudios de estabilidad demostraron que existe una importante reacción entre ambos a temperaturas tan baja como 973 K, posiblemente por difusión de cobalto dentro del electrolito. Es importante destacar que, en general, los materiales LAMOX presentan una importante incompatibilidad con todos los electrodos que contengan metales alcalinotérreos (p.e. Sr²⁺ y Ca²⁺). Estos iones difunden fácilmente dentro de la estructura LAMOX, formándose diferentes fases secundarias, (Sr,Ca)(Mo,W)O₄, por encima de 973 K.

El análisis de la compatibilidad química con el NiO como material de ánodo, indica que no hay reacción hasta 1273 K para las fases con composiciones intermedias de

W^{6+} , no así para las de mayor contenido. Esto deja abierta la posibilidad de construir una pila de combustible usando electrodos basados en níquel, como por ejemplo, un sistema formado por un ánodo de composite de NiO y el electrolito LAMOX y un cátodo de La_2NiO_4 . Sin embargo, todos los intentos de construcción una pila fueron infructuosos, debido a la pobre adherencia de los electrodos sobre el electrolito a baja temperatura.

Debido a las importantes aplicaciones ópticas de los molibdatos, se estudiaron también las propiedades fotoluminiscentes del $La_2Mo_2O_9$ nanocrystalino, con objeto de conocer su comportamiento como matriz ópticamente activa para la emisión de iones lantánidos. La fase sin dopar, $La_2Mo_2O_9$, presenta luminiscencia intrínseca a baja temperatura y a 600 nm, extinguiéndose dicha emisión a temperatura ambiente. La fase dopada con Eu^{3+} presenta una banda de absorción muy importante en la región del UV a temperatura ambiente, de manera que se produce un proceso de transferencia de energía desde la matriz a los iones Eu^{3+} , observándose una importante emisión de los iones Eu^{3+} desde los niveles 5D_0 .

Se han preparado capas delgadas de $La_2Mo_2O_9$ haciendo uso de un método de sol-gel y *spin-coating* para la deposición. Estas películas delgadas fueron caracterizadas microestructuralmente mediante SEM y eléctricamente mediante el método de cuatro puntas (Van der-Pauw). La conductividad de las películas delgadas es relativamente más baja que la obtenida en pastillas policristalinas.

Finalmente, se ha desarrollado un nuevo método basado en sol-gel y combinado con el uso de esferas poliméricas como moldes, para la preparación de materiales con porosidad uniforme, el cual ha sido aplicado en primer lugar para obtener láminas delgadas de $La_2Mo_2O_9$ microporosas y en segundo lugar, para la preparación de diferentes materiales de electrodos. Los materiales obtenidos de esta manera han sido caracterizados por técnicas de superficie (adsorción de gases, porosimetría de mercurio, etc.). La alta porosidad de estos materiales y alta superficie específica BET, les puede hacer potencialmente útiles en aplicaciones que requieran la difusión de reactivos, como por ejemplo: aplicaciones catalíticas o electrodos para pilas de combustible SOFCs.

0. SUMMARY

The research work has been focused on the characterisation of materials belonging to the LAMOX family (compounds based on $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$). The main aim has been the evaluation of their potential application as solid electrolyte in SOFC technology. Therefore, special attention has been paid to the synthesis, structural and microstructural characterisation, stability under reducing conditions and transport properties.

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ presents a phase transition at 850 K with an important increase of conductivity above it. The high temperature β -polymorph is a cubic structure, while that the low temperature α -polymorph is a supercell compared to the β -polymorph.

Different elements (e.g. $\text{A}=\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} , K^+ and rare earths elements, $\text{B}=\text{W}^{6+}$, Nb^{5+} and Cr^{6+}) have been introduced in the $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_9$ structure to stabilise the high temperature β -polymorph, which requires a detailed analysis of the impact of such cationic species on the structure, phase transition phenomena and transport properties. The resulting materials have been characterised by X-ray diffraction (XRD) to determine the structure and solubility limit of the different cations, selected area electron diffraction (SAED) and HRTEM images to investigate the microstructure, scanning electron microscopy (SEM), thermal analysis (TG/DTA, DSC, TMA) and X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS).

The electrochemical characterisation has been performed with a wide range of techniques, such as, ac impedance spectroscopy, which allows the evaluation of the overall conductivity as well as their different contributions (bulk and grain boundary). Some other techniques have been also considered to study the stability and the electronic contributions to the overall conductivity. The stability range of these phases under reducing conditions has been monitored by using coulombimetric titration measurements, whilst ion-blocking, emf (Gorelov) and permeability measurements have been carried out to determine the nature of the charge carriers, as a function of the oxygen partial pressure, and the ionic transport numbers.

Regarding the synthesis of materials, a number of synthetic routes based on precursors have been considered to optimise the microstructure and the transport properties: citrate and acetylacetonate sol-gel, coprecipitation and freeze-dried, in addition to the conventional ceramic route. The sintering properties of these ceramic materials

improve with decreasing of the particle size of the starting products. The best results have been obtained in samples prepared via freeze-dried method, rendering fully dense pellets at low temperature, 1023 K. The effect of certain additives on the sintering properties has also been studied and they have been found to retard the grain growth, despite relative densities above 95% were obtained at temperature below 1373 K.

The overall conductivity of LAMOX phases strongly depends on the microstructure. Consequently, highly-porous samples and the presence of small impurities segregated during the synthesis cause a notable increase of the grain boundary resistance, which in turn produces an important drop of the overall conductivity even at fairly high temperatures. The same effect has been observed in pellets sintered at temperatures below 1173 K, presumably due to small segregation of secondary phases at the grain boundaries or alternatively due to a poor connectivity between grains. This may be overcome increasing the sintering temperature.

The structure of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ has been investigated by XRD, SAED and HRTEM, confirming that the high temperature β -polymorph presents a cubic structure, while that the low temperature α -polymorph presents a $2 \times 3 \times 4$ superstructure of the high temperature cubic β -polymorph with a slight monoclinic distortion due to an oxygen vacant ordering at low temperature. The $\alpha \leftrightarrow \beta$ phase transition has been studied by high temperature XRD and differential scanning calorimetric (DSC) and a kinetic study of the phase transformation of undoped and doped $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ compounds has been carried out.

Most of the dopants studied stabilise the β -phase, except for the rare earth elements, $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln}=\text{Nd, Sm, Eu, Gd, Er}$). XRD and TEM measurements show that the superstructure disappears above a certain concentration, although the monoclinic distortion remains. These results are in good agreement with the DSC measurements performed, where a small exothermic peak ascribed to a monoclinic (without superstructure evidence) to cubic phase transition upon cooling can be observed. This effect is most important as the ionic radii get closer to that of La^{3+} or Mo^{6+} , being Nd^{3+} -substituted phases ($\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$, $x=0-1.75$) the clearest example. This behaviour may be due to disorder in the oxygen sublattice after dopant addition that causes the extinction of the superstructure, despite a subtle monoclinic distortion remains at low temperature.

The main drawback of LAMOX phases is Mo^{6+} being easily reduced to lower formal oxidation states. The stability of these materials has been investigated by

coulombimetric titration and controlled reduction under a constant flow of 5% H₂/Ar. The non-substituted phase, La₂Mo₂O₉, becomes amorphous after reduction for 24 hours in 5% H₂/Ar at 973 K. At lower temperatures, the stability range is wider, i.e. 0.21-10⁻²² atm at 923 K. The degradation of the material yields different phases formation with different molybdenum oxidation state before the amorphization. Though the original phase La₂Mo₂O₉ is easily recovered on reverting to oxidizing conditions, the degradation tends to become more severe with additional reduction/oxidation cycles and eventually leads to fracture.

One of the most promising cationic substitutions is W⁶⁺ replacing Mo⁶⁺, up to 75% preserving the β-polymorph structure causing non significant changes in the overall conductivity, e.g. values of 0.04-0.08 Scm⁻¹ at 973 K, which are better than those of YSZ in the same temperature range and comparable to doped ceria and lanthanum gallate based materials.

The main advantage of W-substituted La₂Mo₂O₉ is the increase in the stability range under reducing conditions and the resistance to amorphisation. The reduction of the system La₂Mo_{2-y}W_yO₉ (y<1) in 5% H₂/Ar at 973 K results in the formation of a phase isostructural to La₇Mo₇O₃₀ with molybdenum average oxidation state of +5.5. Higher levels of W increase the stability, thus La₂Mo_{0.5}W_{1.5}O₉ is stable after 24 hours under 5% H₂/Ar at 973 K, preserving the β-La₂Mo₂O₉ structure. These results indicate that the degradation of β-La₂Mo₂O₉ structure occurs when the oxygen loss is higher than 0.5 oxygen atoms for unit formula.

Coulometric titration experiments also show that the oxygen loss is negligible above the oxygen partial pressure of decomposition ~10⁻¹³ atm at 1273 K and 10⁻²⁵ atm at 973 K for the composition La₂Mo_{0.5}W_{1.5}O₉. On the other hand, the conductivity measurements as a function of the oxygen partial pressure in the non-substituted compound show an important conductivity increase below ~10⁻²² atm at 923 K due to the reduction Mo⁶⁺→Mo⁴⁺, whereas La₂Mo_{0.5}W_{1.5}O₉ shows independent conductivity values with the oxygen partial pressure in the same range of pressure and temperature. XPS measurements show that Mo is the only ion reduced, whilst W remains in the formal oxidation state +6. This suggests that it is possible to prepare new ionic conductors via the stabilisation of the β-La₂W₂O₉ structure (isostructural with β-La₂Mo₂O₉) as they would show a wider stability range under reducing conditions.

The thermal expansion and the overall conductivity show an unusual behaviour above 650 K in LAMOX-based materials, presumably due to a change in the conduction mechanism. The conductivity is Arrhenius-like at low temperatures, although a deviation from linearity is observed at high temperature, which may be ascribed to VTF (Vogel-Tamman-Fulcher) behaviour, i.e. a larger thermal expansion of the structure that facilitates the diffusion of oxygen ions. This volume change as the temperature increases could be associated to a tilting of the antitetrahedra [MoLa₃O].

The electronic conductivity of La₂Mo₂O₉-based materials has been determined by ion-blocking and emf measurements. The non-substituted compound presents ionic transport numbers close to 1 at 973 K in a (air)/(O₂) gradient, shifting towards smaller values with the increase of the temperature, e.g. 0.98 at 1173 K. This can be explained in terms of a small p-type contribution that appears under oxidising conditions as confirmed by permeability measurements. The ionic transport numbers determined under a (3% H₂O+5% H₂-Ar)/(air) gradient in W-substituted phases remains above 0.95 at temperatures below 973 K, although it drops dramatically above this temperature due to degradation.

The substitution by alkaline and alkaline-earth ions, such as, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ and K⁺ stabilises the β -polymorph at substitution levels as low as x=0.01. The best conductivity values correspond to the lowest dopant concentration stabilising the high temperature β -polymorph; higher concentrations cause a drop in conductivity. The variation of the conductivity as a function of the ionic radii of the dopants reaches a maximum values for Sr²⁺, possibly due to the size is closer to that of La³⁺.

The introduction of oxygen vacancies in La₂Mo₂O₉ results in a higher stability range under reducing conditions, which increases even further as the cationic radii get closer to La³⁺. However, the results do not improve significantly compared to W⁶⁺ substitution.

The chemical and physical compatibility of the La₂Mo_{2-y}W_yO₉ system with some SOFC electrode materials has been investigated to evaluate the potential of these phases as SOFC electrolytes. The high thermal expansion coefficients of LAMOX materials (14·10⁻⁶ K⁻¹ y 20·10⁻⁶ K⁻¹ at low and high temperature, respectively) limits their possible application and physical compatibility with most electrodes. Regarding cathode materials, cobaltites are physically compatible with LAMOX phases as they show similar expansion

coefficients. However, stability studies revealed an important chemical reaction at only 973 K, possibly due to cobalt diffusion into the electrolyte. One should note that LAMOX phases are not compatible with other materials electrodes containing alkaline-earth metals (e.g. Sr^{2+} y Ca^{2+}), as these ions diffuse easily, resulting in several secondary phases $(\text{Sr,Ca})(\text{Mo,W})\text{O}_4$ above 973 K.

NiO anodes are compatible with low-intermediate W contents samples up to 1273 K. This may permit the use of LAMOX phases as electrolyte with Ni-based electrodes, such as a NiO/LAMOX/ La_2NiO_4 fuel cell, being NiO and La_2NiO_4 the anode and the cathode respectively. Nevertheless, the attempts failed due to the poor electrode adherence over the electrolyte at low temperatures.

Due to the important optical applications of molybdates, the photoluminescent properties of nanocrystalline $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ were investigated to evaluate the response as optically active matrix in the emission of lanthanide ions. The non-substituted phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ shows intrinsic luminescence at 600 nm at low temperature, although there is a luminescence quenching process at room temperature. The Eu^{3+} -doped phase shows a very important absorption band in the UV region, which results in an important emission of Eu^{3+} ions from the $^5\text{D}_0$ levels produced by an efficient energy transfer from the host to the Eu^{3+} ions.

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ thin films have been prepared via sol-gel and spin-coating techniques. The microstructure of these films was characterised by SEM, whilst the electrical properties were evaluated using a Van der-Pauw method. The overall conductivity of the thin films is relatively smaller compared to polycrystalline pellets.

Finally, a new method based on sol-gel precursor combined with the use of polymeric spheres as templates in the synthesis of materials with controlled microstructure has been developed and applied in the generation of microporous $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ thin films and several electrode materials. The so-prepared materials have been characterised via surface techniques, i.e. gas adsorption, mercury porosimetry, etc. These materials present high porosity and specific BET surface with interesting technological applications, where reagents diffusion is necessary, e.g.: catalytic reactions or electrode materials for SOFCs.

CAPÍTULO I

Introducción

La demanda continua de nuevos y mejores dispositivos requiere de materiales cada vez más especializados. Por ello, la búsqueda de nuevos materiales con mayores prestaciones es uno de los objetivos prioritarios de la investigación académica e industrial de los inicios del siglo XXI. En este sentido, el conocimiento exhaustivo de la estructura interna y de la relación estructura-propiedades de los materiales es fundamental en el desarrollo de materiales avanzados.

Los óxidos metálicos han sido uno de los materiales más estudiados en la Química del Estado Sólido, por su versatilidad y por la variedad de propiedades que presentan, tales como eléctricas, magnéticas, ferroeléctricas, superconductoras, ópticas, catalíticas, etc. Entre las diversas propiedades, la conductividad iónica en óxidos ha recibido especial atención en las últimas décadas, aunque su estudio empezó en 1899 con los trabajos de Nernst sobre la zirconia y se extiende hasta hoy en día. Nuevos electrolitos conductores de ión óxido han ido apareciendo en las últimas décadas, especialmente con el objeto de ser aplicados a pilas de combustible de óxidos sólidos.

Por otra parte, diversos factores, tales como la disminución de los recursos de combustibles fósiles, el calentamiento global del planeta debido a las emisiones de gases de efecto invernadero y la mentalización de la sociedad en cuanto a los efectos nocivos que se producen en la Naturaleza, unido a la escalada de precios del petróleo en los últimos años han suscitado un creciente interés en el desarrollo de otras fuentes de energía alternativas más eficientes y menos contaminantes (p.e.: solar, eólica, mareomotriz, etc.), además de impulsar el uso del Hidrógeno como fuente energética. En este sentido, las pilas de combustible constituyen una de las alternativas más prometedoras para la producción directa de energía eléctrica, de manera más limpia y eficiente que los generadores actuales.

1.1. PILAS DE COMBUSTIBLE

Una celda de combustible es un dispositivo de conversión energética que produce electricidad directamente por combinación electroquímica de un combustible y un oxidante.

La principal ventaja de las pilas de combustibles es la mayor eficiencia de conversión de energía química en eléctrica. En un proceso térmico convencional, la energía química del combustible se transforma primero en energía térmica, después en energía mecánica y finalmente en eléctrica. En cada transformación se va reduciendo la eficiencia, especialmente en la transformación de calor a energía mecánica que viene regida por el ciclo de Carnot (Fig. 1.1). En la pilas, el proceso de transformación de

energía química a electricidad ocurre en un solo proceso, alcanzándose eficiencias de conversión de hasta un 70-80%, si el calor generado se reutiliza en cogeneración, por ejemplo para mover una turbina y producir electricidad adicional.



Fig. 1.1. Esquema mostrando la transformación de energía química en eléctrica, por medio de los generadores tradicionales y por medio de una pila de combustible.

Las principales ventajas de las pilas de combustible se resumen a continuación:

- **Alta eficiencia.** Como se comentó anteriormente, las pilas de combustible permiten la conversión directa de la energía química en energía eléctrica, evitando con ello pasos intermedios y las consiguientes pérdidas de rendimiento provenientes de las limitaciones termodinámicas del ciclo de Carnot. La principal ventaja de las pilas de combustible es su alta eficiencia, que oscila entre un 40 y un 60%, y en el caso de cogeneración puede llegar hasta el 80%.
- **Compatibilidad medioambiental.** Las pilas son capaces de utilizar combustibles tradicionales con un menor impacto medioambiental. Las emisiones de contaminantes procedentes de las pilas de combustibles son varios órdenes de magnitud inferiores a los producidos por los generadores eléctricos convencionales. La producción de materiales no deseados como NO_x , SO_x es también reducida.
- **Modularidad.** Las pilas se pueden construir en módulos, y por tanto, el tamaño del sistema puede aumentarse o disminuirse fácilmente en función de la demanda de energía requerida.
- **Facilidad de emplazamiento.** Debido a que las celdas se pueden fabricar en diferentes tamaños, se pueden colocar en diferentes emplazamientos con mínimas restricciones. Al mismo tiempo, las pilas de combustibles son silenciosas, debido a que no tienen piezas móviles, lo que hace puedan ser colocadas en cualquier lugar.

• **Versatilidad de combustibles.** Cualquier par de compuestos susceptibles a ser oxidados y reducidos en las condiciones de trabajo de la pila pueden utilizarse como combustible y oxidante, respectivamente (p.e. H_2/O_2 , CO/CO_2 , CH_4/O_2 , etc.), aunque en la práctica se suele emplear como combustible hidrógeno, hidrocarburos o alcoholes.

Los fundamentos de las pilas de combustible fueron dados a conocer por primera vez en 1839 por Sir William Grove. Su dispositivo se basaba en la reacción electroquímica entre el hidrógeno y el oxígeno, usando un cátodo y un ánodo de platino negro inmersos en ácido sulfúrico a temperatura ambiente. Estos dispositivos denominados por él, batería de gas (Fig. 1.2) es lo que hoy conocemos como “pila de combustible” (Grove 1839).

En 1889, Lubwing Mond y Charles Langer, realizaron algunas modificaciones de la batería de Grove para utilizar aire y los gases de carbón industriales. La pila construida consistía en dos electrodos separados por un pequeño hueco que contenía un material poroso en el que estaba retenido un electrolito concentrado. Cuando los electrodos se ponían en contacto con el combustible y oxidante se generaba una corriente continua con pérdidas mínimas debidas a la resistencia interna de la celda.

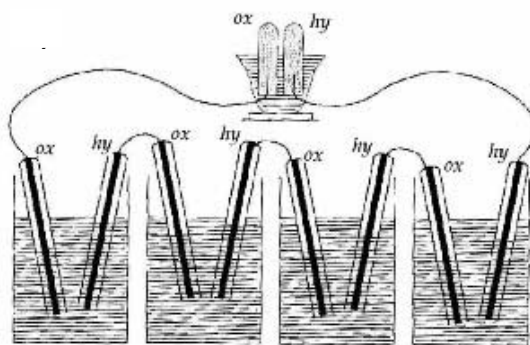


Fig. 1.2. Esquema de la pila de Grove, donde la energía eléctrica producida se usaba para generar hidrógeno y oxígeno en la celda superior más pequeña.

A principios del siglo XX, los intentos de conseguir una pila de combustible eficiente que convirtiera la energía almacenada en el combustible en electricidad fallaban, debido a la falta de conocimiento de los materiales y la cinética electroquímica (Bockris y Reddy, 1980).

Se descubrió el petróleo y rápidamente se adaptó a numerosas máquinas. La máquina de vapor se mejoró, llegando a alcanzar una eficiencia del 40% y el motor de

combustión interna se empezó a utilizar para pequeños usos, por lo que el interés de las pilas de combustible decayó bastante.

Las pilas de combustible cerámicas vendrían mucho más tarde, y comenzarían con el descubrimiento de Nernst en 1899 de los electrolitos de óxidos sólidos (Nernst, 1899). Nernst descubrió que había óxidos como la zirconia dopada que al calentarlos a alta temperatura conducían la corriente eléctrica y propuso utilizar inicialmente los sólidos de ZrO_2 dopados con 15% de Y_2O_3 , llamada “masa de Nernst”, para reemplazar los filamentos de carbono de las lámparas eléctricas, pero el interés de este material en lámparas desapareció con la introducción de los filamentos de tungsteno en 1905.

No fue hasta 1935 cuando Schottky sugirió que la zirconia estabilizada con ytria podría usarse como electrolito en pilas de combustible.

En 1937, Baur y Preis (Baur, 1937) idearon una pila de combustible usando la zirconia como electrolito, en forma de crisol tubular. Hierro o carbón como ánodo y Fe_3O_4 como cátodo. Obtuvieron potenciales en circuito abierto (OCV) que oscilaban en torno a 1.1V a 1273 K, utilizando hidrógeno o CO como combustible y aire como oxidante. Sin embargo, las densidades de corrientes obtenidas eran muy bajas, debidas en parte a la gran resistencia interna de la celda.

En 1943 Wagner reconoció la existencia de vacantes de oxígeno en la subred aniónica de los conductores mixtos y explicó por primera vez el mecanismo de conducción de los conductores de ión óxido (Wagner 1956).

Y en 1962 Weissbert y Rucka, investigadores de la Westinghouse Electric Corporation construyeron una pila de combustible con un electrolito compuesto por un 85% de ZrO_2 y un 15% de CaO con electrodos de platino. El cátodo se alimentaba con oxígeno puro a presión ambiente y el ánodo con hidrógeno o metano.

El verdadero interés en las pilas de combustibles como generadores de energía no vino hasta comienzo de los años sesenta, cuando el programa espacial de los Estados Unidos seleccionó las pilas de combustibles alcalinas para proporcionar electricidad y agua a las naves espaciales Géminis y Apollo. La crisis energética que se vivió en 1973 y, posteriormente La Guerra del Golfo Pérsico dieron un fuerte empuje para la financiación de numerosos proyectos de investigación sobre pilas de combustibles.

Los avances en los métodos de preparación en los años 70, condujeron al desarrollo de capas delgadas de electrolitos con la consiguiente mejora en las prestaciones. Así llegaron los grandes avances, como el primer vehículo propulsado por pilas de combustible de la compañía canadiense Ballard (1993).

Hoy en día algunas ciudades europeas, entre ellas Hamburgo, Londres, Madrid y Barcelona, disponen de varios autobuses equipados con pilas de combustible poliméricas que consumen hidrógeno y varias empresas están comercializando vehículos híbridos que funcionan con pilas de combustibles. Por último, hay que destacar que la tecnología de materiales ha jugado un papel importante en el desarrollo de las pilas de combustible. Además, los controles medioambientales, como se ha discutido anteriormente, y los problemas ocasionados por la alta temperatura de operación de la YSZ como electrolito, han animado a los científicos a estudiar nuevos tipos de materiales que mejoren las características de operación de las pilas (Ormerod 2003).

1.2. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE.

Existen actualmente varios tipos de pilas que suelen ser clasificados fundamentalmente por el tipo de electrolito que utilizan y el rango de temperatura en el que operan (Tabla 1.1). Los cinco tipos de pilas de combustible más importantes son: membrana polimérica (PEMFC), alcalinas (AFC), ácido fosfórico (PAFC), carbonato fundido (MCFC) y óxidos sólidos (SOFCs) (Steele 1993, 2001b, Ormerod 2003, Brandom 2003).

Las pilas de combustible actualmente más desarrolladas son las de ácido fosfórico y poliméricas, estando estas últimas en funcionamiento en diferentes prototipos desde hace años. El uso de una u otra depende de las distintas aplicaciones a las que vayan destinadas, ya que cada una de ellas está orientada a diferentes sectores de mercado. Aunque algunas de estas pilas están proyectadas para que alcancen decenas de MW, lo cierto es que actualmente el valor real es mucho más bajo. Así las SOFC pueden suministrar en torno a 200 kW en la configuración tubular y entre 5 y 50 kW en la planar, las PEMFC ~250 kW, las de carbonato fundido unos 2 MW, las de ácido fosfórico en torno a 11 MW y finalmente las alcalinas se encuentran en desarrollo para obtener entre 10 y 100 kW. En las pilas que operan a temperaturas bajas (PEFC, AFC, PAFC) son los protones o iones hidroxilos los portadores de carga en el electrolito, mientras que en las pilas de alta temperaturas MCFC y SOFC son los iones carbonato e iones óxido, respectivamente, los portadores de carga (Fig. 1.3).

En la Fig. 1.3. se muestra un esquema de los tipos de pilas y características de operación.

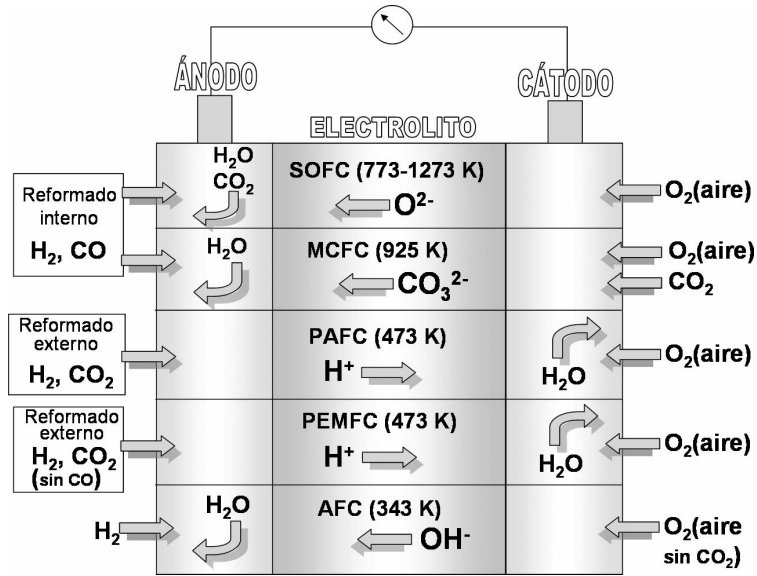


Fig. 1.3. Tipos de pilas de combustible. La reacción de oxidación tiene lugar en el ánodo e involucra la liberación de electrones: $O^{2-} + H_2 \rightarrow H_2O + 2e^-$ o $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$. Estos electrones viajan a través de un circuito externo hasta el cátodo, dando lugar a una corriente eléctrica y participando en la reacción de reducción del oxígeno: $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ o $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$. Los productos de reacción son H₂O o CO₂, además de calor.

Tabla. 1.1. Principales tipos de celdas de combustible y características de las mismas.

	Alcalina (AFC)	Membrana polimérica (PEFC)	Ácido Fosfórico PAFC	Carbonatos Fundidos MCFC	Óxidos Sólidos SOFC
Electrolito	KOH	Polímero	H ₃ PO ₄	Carbonato	Oxido sólido
Combustible	H ₂	H ₂ /CO/CH ₃ OH	H ₂ /CO	H ₂ /CO	H ₂ /CO
T(K)	353-473	333-403	453-483	873-973	773-1273
Eficiencia	50%	40-50%	40-80%	60-80%	65-85%
Aplicaciones	Espacio Militar	Transporte GEP, GCE	Transporte GEE, GCE	GEE, GCE	GEE, GCE
Ventajas	-Reacción catódica más rápida ⇒ alto rendimiento	-Baja T. -Rápido <i>star-up</i> . -Baja corrosión.	-Puede usar H ₂ no puro. -Alta eficiencia (cogeneración).	-Alta eficiencia. -Flexibilidad combustibles.	-Alta eficiencia. -Flexibilidad combustibles.
Desventajas	-Reactivos caros -Sensible a impurezas	-Pureza del combustible. -Hidratación -Coste del Pt.	-Electrolito corrosivo -Sistema voluminoso.	-Dos flujos de gases. -Alta T.	-Alta T. -Baja vida útil.

GEP: generación eléctrica portátil; GEE: generación eléctrica estacionaria; GCE: generación combinada eléctrica y calor.

1.2.1. Pila de combustible alcalinas (AFCs):

Las AFCs emplean KOH concentrado como electrolito y operan en un rango de temperatura en torno a los 523 K y con una eficiencia de hasta el 70%. El electrolito se mantiene en una matriz, generalmente de asbestos. Se puede utilizar un amplio rango de catalizadores, tales como Ni, Ag, óxidos metálicos, espinelas y metales nobles. También, en este caso el CO es un veneno para los catalizadores, pero el principal problema es el CO₂ que reacciona con el KOH formando K₂CO₃. Incluso una pequeña cantidad de CO₂ proveniente del aire resulta perjudicial para la pila y se debe emplear H₂ de alta pureza para su correcto funcionamiento. Hasta hace poco tiempo estas pilas eran demasiados costosas para aplicaciones comerciales, pero varias compañías están estudiando reducir costes. Por ejemplo, el uso de cobalto como catalizador disminuye de manera considerable los gastos de construcción, celdas ZEVCO (Fuel Cell 2000). Este tipo de pilas se han utilizado en misiones espaciales como las del programa Apolo-Geminis de EEUU en la década de los 60-70, para proporcionar electricidad y agua potable.

1.2.2. Pilas de combustible de membrana polimérica (PEFC):

El electrolito en estas pilas es una membrana de intercambio protónico, generalmente es un polímero de ácido sulfónico fluorado (Nafion) o algún derivado. Los electrodos son generalmente de Pt soportado en carbono (que actúa como catalizador) dentro de una matriz polimérica, el único líquido en la pila es agua, por lo que los problemas asociados con la corrosión son mínimos. La membrana tiene que estar perfectamente hidratada, por tanto, el agua suministrada no debe de evaporarse más rápidamente que la generada para evitar la pérdida de hidratación. La temperatura de trabajo es de unos 353-393 K, obteniéndose rendimientos del 40 al 50%. La pila trabaja en un medio rico en combustible y requiere una alta cantidad de catalizador, lo que encarece su coste. El principal problema es que el catalizador se puede envenenar por la presencia de CO, disminuyendo el rendimiento de la celda, por tanto, el combustible, generalmente H₂, no debe de poseer trazas del mismo.

La baja temperatura de operación hacen de estas pilas unos candidatos interesantes para aplicaciones de uso doméstico y portátil (ordenadores, teléfonos móviles, etc.). Tampoco debemos olvidar las aplicaciones de este tipo de pilas al transporte, ya que las más importantes compañías fabricantes de automóviles, tales como: BMW, Toyota, Daimler-Chrysler, Fiat, Ford, Honda, General Motors, Renault y un largo etcétera han desarrollado gamas de coches y autobuses que trabajan con PEFCs, desde 1995.

1.2.3. Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC).

Las PAFCs fueron las primeras pilas de combustible comerciales. El electrolito es ácido fosfórico concentrado al 100% y la matriz usada para fijar el ácido es carburo de silicio y teflón. Como cátodo y ánodo se usan electrodos de carbono poroso y Pt como catalizador. El combustible es hidrógeno y el reformado del mismo (gas natural) ha de realizarse fuera de la pila y el oxidante es oxígeno del propio aire. Las eficiencias pueden llegar hasta un 80% en el caso de co-generación de energía eléctrica por vapor de agua. A temperaturas bajas el ácido fosfórico es un pobre conductor iónico. El envenenamiento por CO del catalizador en el ánodo es un problema importante. La temperatura de operación es cercana a los 463 K, lo que permite eliminar el agua formada en el cátodo y no quede atrapada en el electrolito. Entre los inconvenientes cabe destacar, el coste ocasionado por el empleo de Pt y la naturaleza corrosiva del electrolito que limitan la elección de materiales.

1.2.4. Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC).

El electrolito es una combinación de carbonatos alcalinos que se fijan en una matriz cerámica de LiAlO_2 . Los electrodos son de Ni (ánodo) y NiO (cátodo). No se requieren metales nobles como catalizador, lo que abarata el coste de fabricación. El rango de trabajo está entre 873 y 973 K, donde los carbonatos alcalinos están fundidos y presentan alta conductividad iónica. La eficiencia de este tipo de pila puede ser de hasta el 80% con co-generación, por ejemplo, para mover una turbina y generar electricidad adicional.

La principal limitación de las MCFCs es la necesidad de dos flujos de gases, uno de CO y otro de O_2 en el cátodo y la formación de H_2O en el ánodo que puede diluir el combustible (Fig. 1.3). Por otra parte, la combinación de la alta temperatura de operación y el carácter corrosivo del electrolito afectan de manera muy negativa a la durabilidad.

Las pilas MCFC encuentran aplicación en plantas de generación de 2 MW, como las probadas con éxito en Italia o Japón, y existen diseños para plantas de hasta 100 MW.

1.2.5. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC).

Estas pilas son la que están generando una ingente actividad investigadora en los últimos años, prueba de ello es que son las pilas de combustible más desarrolladas después de las poliméricas.

El electrolito sólido en las SOFCs es un conductor de iones óxido. El hecho de que sea sólido le confiere una serie de ventajas, pues se evitan problemas de corrosión, como ocurre en las pilas de electrolito líquido. Además, la alta temperatura de operación (773-1273 K) hace que no tengan que utilizar metales nobles como catalizadores, consiguiéndose eficiencias de hasta un 85% con la cogeneración. Las altas temperaturas favorecen, también, el reformado interno para extraer el hidrógeno del combustible, sin embargo, afectan negativamente a la durabilidad de los equipos y limita la elección de materiales para su construcción, como acero inoxidable, lo que resulta en un claro encarecimiento de estos dispositivos. Es por ello que el éxito comercial de estas pilas pasará necesariamente por la obtención de nuevos materiales que permitan trabajar de un modo eficiente a temperaturas comprendidas entre 773 y 1073 K (Steele 2001). Por otro lado, no se necesitan combustibles de alta pureza, debido a las altas temperaturas de operación, e incluso se pueden emplear mezclas de diferentes gases (p.e. hidrocarburos, alcoholes, etc.).

El electrolito es un óxido sólido no poroso, generalmente ZrO_2 estabilizado con óxido de ytrio (YSZ), aunque se están estudiando otros materiales basados en la ceria, para trabajar a más baja temperatura (Minh 1995), mientras que ánodo es un composite de NiO e YSZ que al reducirse in situ forma un cermet de Ni-YSZ. El cátodo es generalmente una manganita de lantano dopada con estroncio, por ejemplo, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3.8}$ (LSM). También, existe la posibilidad de pilas que operen con electrolitos protónicos. En este caso, los protones generados en el ánodo son transportados hacia el cátodo a través del electrolito, donde reaccionan con los iones óxido formando agua, mientras que los electrones se mueven desde el ánodo al cátodo a través del circuito externo. La ventaja de esta configuración radica precisamente en la formación de agua en la interfase cátodo-electrolito, evitándose la dilución del combustible en el ánodo.

Las pilas SOFC tienen su principal aplicación en la generación de electricidad en grandes plantas de varios cientos de kW, como los desarrollados por Siemens Westinghouse (Siemens Westinghouse) (Fig. 1.4a). Por otra parte, las SOFCs se están comenzando a implantar con vistas al transporte. Como prueba de ello se pueden destacar el modelo 745hL de BMW, (Fig. 1.4b), un coche que se propulsa con la electricidad que proporciona la llamada unidad SOFC-APU (acrónimo del inglés unidad de suministro auxiliar SOFC) presentado en 2001. Y más recientemente en el 2004, el BMW H2R (Fig. 1.4c), basado totalmente en el hidrógeno y que ha batido numerosos records entre este tipo de vehículos, como el de máxima velocidad, alcanzando los 300 km/h. (BMV).

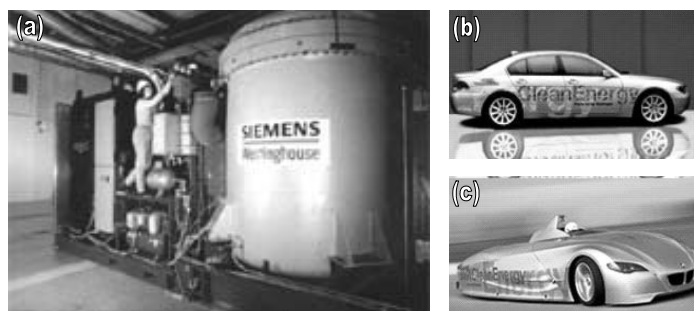


Fig. 1.4. Generador SOFC de 220kW de Siemens-Westinghouse en la Universidad de Irvine (California) (a). BMW 745-hL propulsado por una unidad SOFC-APU (b) y el nuevo BMW H2R, que ha llegado a superar los 300 km/h (c).

1.2.6. Otros tipos de pilas.

Actualmente se conocen otros dos tipos de pilas de combustible, que constituyen modificaciones de algunas de las anteriores, pero que por sí mismas adquieren entidad propia.

Pilas de Combustible de uso Directo con Metanol (DMFC).

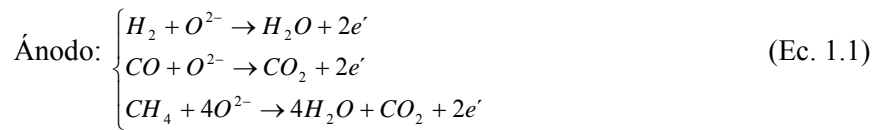
La aparición de este tipo de pilas es relativamente reciente y como su nombre indica utilizan metanol como combustible en vez de hidrógeno. Éste es directamente oxidado en el ánodo, situándose su rango de trabajo entre los 323 y 373 K. Sus aplicaciones más inmediatas son como micropilas de transporte y soporte energético para móviles y baterías. Los inconvenientes son: las densidades de corrientes obtenidas son relativamente bajas y la cantidad elevada de catalizador, Pt, que utilizan. La principal ventaja es que el almacenamiento del metanol no requiere de sistemas aparatosos y voluminosos como en el caso del hidrógeno y tampoco necesita reformadores externos, todo ello se traduce en una reducción drástica de costes para este tipo de pilas.

Pilas de combustible Regenerativas (RFC).

Estas pilas son capaces de separar agua en sus componentes básicos, hidrógeno y oxígeno, por medio de un electrolizador que funciona con energía solar. El hidrógeno y el oxígeno generados son posteriormente utilizados como combustibles y oxidantes de una pila de combustible que generará electricidad, calor y agua. El agua se vuelve a recircular hacia el electrolizador y así puede continuar el proceso regenerativo. La principal ventaja es que no hay que desarrollar una infraestructura específica para el manejo del hidrógeno, mientras que el inconveniente serían los costes extras de hacer la pila reversible.

1.3. COMPONENTES DE LAS PILAS DE ÓXIDOS SÓLIDOS (SOFCs)

El funcionamiento de una pila SOFC se muestra de manera esquematizada en la Fig. 1.5. El combustible (H_2 , CO o metano) que alimenta el ánodo se oxida, liberando electrones que circulan por un circuito externo, y dando lugar a una corriente eléctrica (Ec. 1.1). En el cátodo, el oxidante (oxígeno) se reduce para formar iones óxido, que se mueven a través del electrolito hasta el ánodo donde se combina con los protones para formar agua (Ec. 1.2).



Una celda de combustible SOFC consta principalmente de tres partes: ánodo, cátodo y electrolito (Fig. 1.5). Bajo condiciones típicas de operación, una celda simple produce un potencial de 1 V, aunque en la práctica las celdas se conectan en serie para formar un *stack* y conseguir una mayor potencia. La conexión se hace mediante materiales interconectores que conectan el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente. Estos materiales interconectores suelen ser cromitas con conductividad electrónica muy alta y estables tanto en las condiciones de operación del ánodo como del cátodo.

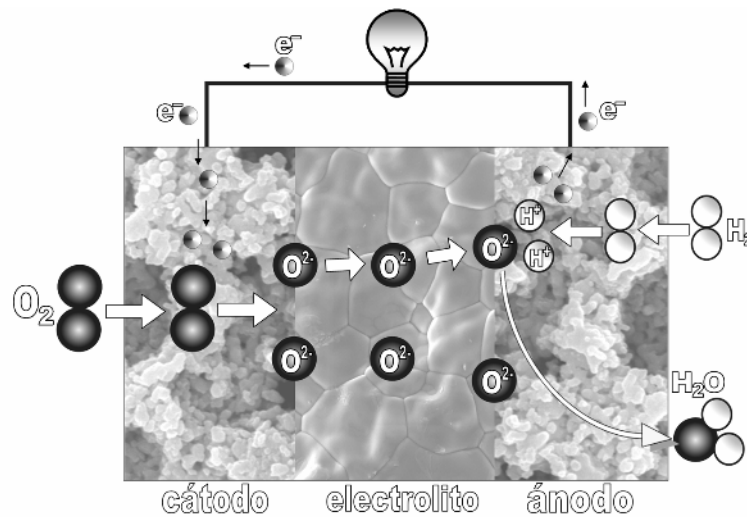


Fig. 1.5. Esquema del funcionamiento de una pila de combustible de óxido sólido (SOFC).

En el diseño de una pila SOFC es importante que la distribución del combustible y el oxidante sea homogénea en toda la pila, además de haber una buena distribución térmica, ya que la temperatura debe ser constante para que no se originen tensiones térmicas durante el calentamiento o enfriamiento de los componentes. En el diseño también debe contemplarse la alta densidad de corriente que debe circular por la misma y que las pérdidas óhmicas por contactos entre los diferentes componentes sea la menor posible. Actualmente existen básicamente cuatro configuraciones para el apilamiento de celdas: planar, tubular, monolítica y de celdas segmentadas en serie (Fig. 1.6). Estos diseños se diferencian básicamente en la forma de la celda, la geometría de los canales de flujo de gases y la relación tamaño-espesor de los elementos constituyentes.

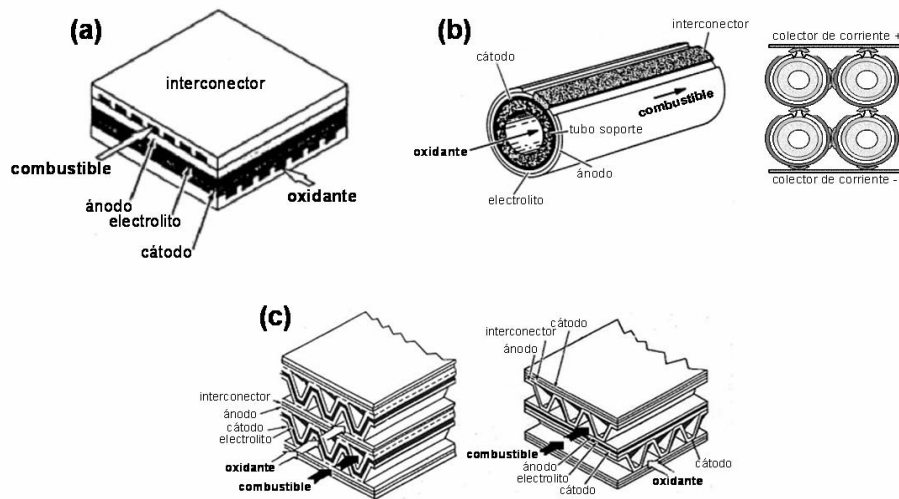


Fig. 1.6. Esquema de los diferentes diseños de celdas SOFCs, planar (a), tubular (b) y monolítico (c).

En la configuración planar los electrolitos y electrodos son láminas que se disponen unas encima de otras, conectadas en serie (Fig. 1.6a). La ventaja de este diseño es que el espesor del electrolito puede ser reducido hasta el orden de una micra con diferentes técnicas, como *tape-casting*, PLD, CVD, etc. (Kleinlogel 2000), disminuyéndose considerablemente las pérdidas óhmicas y permitiendo trabajar a más baja temperatura. El principal inconveniente de este diseño es que requiere de un material sellante entre las láminas (p.e. vidrios, cementos, etc.), para evitar la mezcla de combustible y oxidante, además, éstos tienden a reaccionar con los componentes de la pila a alta temperatura, disminuyendo su rendimiento.

En el diseño tubular (Fig. 1.6b), el cátodo hace de tubo soporte y el electrolito denso cubre al cátodo, excepto en una franja donde se cubre con el material interconector. Por último, el ánodo poroso cubre la superficie del electrolito y para formar un *stack* las celdas individuales se conectan entre sí con colectores de corriente de Ni.

Finalmente en el diseño monolítico, la triple capa ánodo-electrolito-cátodo está colocada en zig-zag y unidas entre sí por un material interconector. Según los canales por los que circula el combustible y el oxidante se distinguen dos configuraciones: de flujo paralelo y cruzado (Fig. 1.6c).

Cada componente de una celda debe cumplir una serie de requerimientos de estabilidad y compatibilidad con el resto de componentes de la pila. Deben poseer estabilidad química, morfológica y mecánica, en las condiciones de operación de la pila, además de ser compatible con el resto de componentes. A continuación se describen las características más importantes que deben tener el electrolito, ánodo, cátodo y materiales interconectores.

1.3.1. Electrolito

La principal función del electrolito en las pilas SOFCs es la difusión de los iones óxido entre el cátodo y el ánodo, donde participarán en la oxidación electroquímica del combustible. Por tanto, un buen electrolito podría ser a priori cualquier conductor óxido. Sin embargo, las especiales condiciones de trabajo en este tipo de dispositivo requiere una serie de requisitos adicionales que se recogen a continuación.

- *Estabilidad:* El electrolito actúa de barrera física que separa el combustible y el oxidante en el ánodo y cátodo, respectivamente. Por tanto, el material elegido debe ser estable, tanto en atmósfera reductora, como oxidante (10^{-20} -0.21 atm) a 1273 K.
- *Conductividad:* Es necesario que el electrolito presente una elevada conductividad iónica para minimizar las pérdidas óhmicas, además de una conductividad electrónica despreciable para evitar caídas de voltaje por el paso directo de electrones a través del electrolito con la consiguiente pérdida de potencia generada.
- *Porosidad:* Una función fundamental del electrolito es la de actuar como separador físico de los compartimentos del ánodo y del cátodo, evitando que los diferentes gases entren en contacto. Por ello, el electrolito debe presentar una densidad relativa próxima al 100%.

- *Compatibilidad:* El electrolito debe ser químicamente compatible con los materiales de electrodo a las temperaturas de trabajo y de procesado de las celdas. De este modo se evita la formación de fases intermedias en la interfaz electrodo-electrolito que podrían afectar negativamente al rendimiento de la pila. Debe presentar coeficientes de expansión térmicos similares al de los demás componentes de la pila con el fin de evitar la formación de fracturas.

Actualmente, como ya se ha comentado, el electrolito elegido para la construcción de pilas es la YSZ, aunque se están estudiando nuevos materiales que rebajen la temperatura de operación de estos dispositivos, como es el caso de los electrodos basados en la ceria, el galato de lantano y materiales con estructura apatito. Una descripción de las propiedades de estos electrolitos y su estructura se presenta en el apartado 1.4.

1.3.2. Ánodo

La misión del ánodo es la de proveer sitios de reacción donde se producirá la oxidación electroquímica del combustible. Para que esto sea posible, el material de ánodo debe cumplir una serie de requisitos que se recogen a continuación.

- *Conductividad:* El ánodo debe presentar suficiente conductividad electrónica en condiciones reductoras. En general, se buscan materiales que presenten valores de conductividad elevados con el fin de minimizar las pérdidas óhmicas. Por otra parte, es deseable un conductor mixto, es decir, que pueda conducir tanto electrones como iones óxido para extender la llamada frontera triple más allá de la interfase entre el electrodo y el electrolito, lo que se traduciría en una mayor superficie activa donde producirse las reacciones y por tanto una mayor eficiencia.
- *Porosidad:* El material empleado debe ser poroso para permitir el transporte gaseoso de las moléculas de combustible a los sitios de reacción y para la eliminación de los productos formados.
- *Estabilidad:* El ánodo debe ser química y morfológicamente estable en un medio reductor, además, de mantener la microestructura en las condiciones de operación, para conseguir el mejor rendimiento de la pila durante más tiempo.

- *Expansión térmica:* Al igual que el electrolito, el ánodo debe ser mecánicamente compatible con el resto de componentes.
- *Actividad catalítica.* Es importante que el material de ánodo tenga cierta actividad catalítica hacia la oxidación electroquímica del combustible.

Actualmente se conocen un número escaso de materiales que cumplan con todos estos requisitos, por las condiciones tan extremas de operación en el ánodo (Atkinson 2004). Hasta ahora los materiales de ánodos para SOFCs son composites, es decir, una mezcla de dos materiales con el fin de combinar sus propiedades. El composite de óxido de níquel e YSZ es el más utilizado en la tecnología SOFC, ya que presenta buena conductividad electrónica y catalítica para la oxidación del combustible (debidas al Ni) y ser muy barato en comparación a los catalizadores basados en metales nobles (Pt, Rh, Pd, etc.), además, de tener una alta conductividad iónica (debida a la YSZ). El principal inconveniente de los composites de níquel es la tendencia a formarse depósitos de carbono, cuando se usan hidrocarburos como combustibles que dañan irreversiblemente al ánodo. Por otra parte, los composites son muy sensibles al envenenamiento por azufre, lo que obliga a trabajar con combustibles de alta pureza encareciendo todo el proceso. El uso de otros composites, como por ejemplo Cu y CeO₂ dentro de una matriz porosa de YSZ evitan en cierto modo estos problemas (Kim 2002). El Cu en este caso actúa como colector de corriente, mientras que las propiedades catalíticas las proporciona el CeO₂, y por supuesto la conductividad iónica la YSZ.

En los últimos años se están investigando óxidos mixtos que puedan sustituir a los composites como ánodo, por presentar menores problemas de expansión térmica y reactividad con el electrolito. Entre los materiales con mejores prestaciones desarrollados en los últimos años se encuentra (La,Sr)(Cr,Mn)O₃ (Liu 2002, Tao 2003) con resultados comparables a los composites de Ni+YSZ en pilas alimentadas con hidrógeno. Otros candidatos a ánodo son las fases derivadas del SrTiO₃ con fórmula: La₄Sr_{n-4}Ti_nMO_{3n+2} con n=12 (M=Ga, Mn, Sc) que recientemente ha demostrado operar en pilas alimentadas con metano, ofreciendo un alto rendimiento y generando voltajes estables con el tiempo y superiores a 1.2 V en circuito abierto (Canales-Vázquez 2005, Ruiz-Morales 2006a).

1.3.3. Cátodo.

El cátodo de una pila SOFC se encarga de proveer sitios de reacción, donde se lleva a cabo la reducción del oxígeno para generar los iones óxido. En este caso las condiciones de trabajo son oxidantes, aunque los requisitos son similares a los del ánodo.

- *Conductividad:* los materiales candidatos deben presentar una elevada conductividad electrónica, para facilitar la llegada de electrones a los sitios de reacción donde se reduce el O_2 . También es importante que el cátodo posea cierta conductividad iónica para permitir el flujo de iones O^{2-} .
- *Porosidad:* el cátodo al igual que el ánodo debe ser poroso con el fin de permitir la llegada del oxidante a los sitios activos.
- *Expansión Térmica:* al igual que sucede en el caso del ánodo, el material de cátodo debe presentar coeficientes de expansión térmica compatibles con el resto de componentes de la pila
- *Compatibilidad:* el cátodo no debe reaccionar con el electrolito a las temperaturas de operación y fabricación. De lo contrario se pueden originar fases secundarias aislantes en la interfaz cátodo-electrolito o incluso la aparición de una contribución electrónica a la conductividad del electrolito por procesos de interdifusión, con los consiguientes efectos negativos para el funcionamiento y rendimiento de la pila.
- *Actividad Catalítica:* los materiales candidatos deben poseer actividad catalítica para promover la reducción del oxígeno molecular y generar los iones óxido.

Al contrario que en el caso de los materiales de ánodo, sí existe una importante variedad de materiales de cátodos, especialmente con estructura perovskita que pueden operar con alto rendimiento, tanto a alta como a baja temperatura. El material de cátodo más utilizado hasta ahora son las manganitas de lantano dopadas con estroncio $(La,Sr)(MnO_3)$ con buenas prestaciones en SOFCs entre 1073 y 1273 K, aunque a más baja temperatura presenta limitaciones asociadas fundamentalmente a su menor conductividad electrónica y su alta resistencia de polarización. Además de las manganitas, existen otros materiales con estructura perovskita y mejores propiedades en la región de baja temperatura, como ferritas, cobaltitas y sus derivados. Entre los que se puede destacar la ferrita de estroncio, $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta}$ y la cobaltita, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, recientemente descubierta por Shao *et al.* (Shao 2004).

1.3.4. Interconectores.

Los interconectores son los encargados de conectar el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente, además de separar los flujos de gases entre celdas adyacentes. Por tanto, los materiales candidatos deben presentar elevada conductividad electrónica, tanto en condiciones reductoras como oxidantes, así como otros requisitos que se detallan a continuación:

- *Conductividad:* El interconector debe ser un buen conductor electrónico en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno, ya que estará en contacto simultáneo con la atmósfera reductora del ánodo y oxidante del cátodo.
- *Estabilidad:* Debe ser química, morfológicamente y dimensionalmente estable en atmósferas asimétricas. Además, los materiales candidatos deben ser químicamente compatibles con los demás componentes de la celda.
- *Expansión térmica:* El coeficiente de expansión térmica del interconector debe ser similar al resto de elementos de la celda, requisito común a todos los componentes de la pila.

Los interconectores son principalmente perovskitas con composición: $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ muy estables en condiciones tanto oxidantes como reductoras, alta conductividad electrónica e independiente con la presión parcial de oxígeno.

Una reducción en la temperatura de operación, permitiría utilizar aceros especiales que abaratarían considerablemente los costes de producción.

1.4. CONDUCTORES DE ION ÓXIDO

La conducción de iones óxidos es una propiedad específica de algunos sólidos que fueron descubiertos hace más de un siglo por Nernst en los estudios llevados a cabo sobre la zirconia (Nernst 1899). Una alta movilidad para los iones óxido solo es posible en unas pocas estructuras con características específicas, aunque muchos investigadores han intentado modificar las propiedades de materiales conocidos, principalmente basados en la zirconia y/o encontrar nuevas fases con mayor conductividad a más baja temperatura. Además de los óxidos de zirconia se han encontrado nuevas soluciones sólidas, las cuales incluyen a las perovskitas basadas en LaGaO_3 , BIMEVOX ($\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$), fluorita (CeO_2), brownmillerita ($\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$), apatitos ($\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$), cuspidinas ($\text{Ca}_2(\text{Si}_2\text{O}_7\Box)\text{O}_2$) y más recientemente, electrolitos basados en la nueva estructura LAMOX, ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$).

La dependencia de la conductividad con la temperatura para algunas fases con estas estructuras se presenta en la Fig. 1.7. Los compuestos basados en el óxido de bismuto, BIMEVOX, son los que presentan mayores valores de conductividad en todo el rango de temperatura $\sim 1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1100 K, mientras que los materiales basados en la ceria y galato de lantano exhiben menor conductividad que los BIMEVOX, pero mayor que la YSZ en el rango de temperaturas intermedias, siendo por tanto interesantes para aplicaciones en dicho rango. Finalmente, los materiales con estructura LAMOX muestran mayor conductividad que la YSZ por encima de 750 K y comparable a la ceria y el galato de lantano, por encima de 850 K. En el gráfico de la Fig. 1.7 se compara también el espesor que debe tener el electrolito en función de la temperatura para obtener un alto rendimiento operando en una SOFC.

En los siguientes apartados describiremos brevemente las características de cada una de estas estructuras, haciendo énfasis en las propiedades que presentan, así como sus limitaciones y rango de aplicabilidad. Esto servirá para comparar las semejanzas y diferencias de todos estos electrolitos conocidos con los descubiertos más recientemente de estructura LAMOX. Una descripción más detallada de la estructura y propiedades de transporte de todos estos electrolitos puede encontrarse en la bibliografía (Boivin 1998, Singhal 2004, Minh 1995, Kharton 2004, Bouwmeester 1996, Moulson 1989).

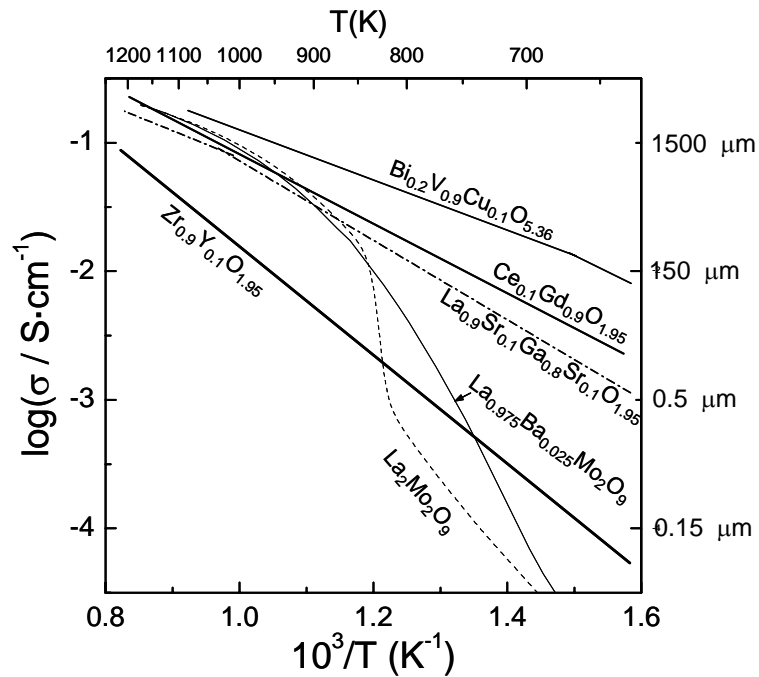


Fig. 1.7. Dependencia de la conductividad total con la temperatura para los conductores iónicos más importantes y espesor máximo que debe presentar el electrolito para conseguir un alto rendimiento operando en una SOFC. Los valores de conductividad para los compuestos LAMOX se obtuvieron a partir de pastillas preparadas por el método del precursor liofilizado, para el resto de muestras se utilizaron los datos dados en la bibliografía (Singhal 2004).

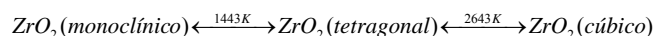
1.4.1. Estructura fluorita.

Desde un punto de vista histórico esta clase de materiales han sido los más ampliamente estudiados, debido a la gran cantidad de trabajos que existen sobre la zirconia estabilizada para aplicaciones en pilas de combustible de óxido sólido.

La fluorita es una estructura cúbica de cationes centrada en las caras (*fcc*) con los aniones ocupando todos los sitios tetraédricos, lo que conduce a un gran número de posiciones octaédricas vacías, siendo la estructura bastante abierta para la difusión de iones (Fig. 1.8). Básicamente existen dos familias de electrolitos con estructura fluorita con alta conductividad iónica, los basados en la zirconia y en la ceria dopada.

1.4.1.1. Conductores de ion óxido basados en ZrO_2

La zirconia en la forma pura presenta tres polimorfos distintos según la temperatura:



A temperatura ambiente tiene una estructura monoclinica que cambia a tetragonal a 1443 K y finalmente a cúbica a 2643 K. La transición de fase monoclinica \leftrightarrow tetragonal es reversible y la fase cúbica permanece hasta la temperatura de fusión, 2953 K. La adición de dopantes dentro de la estructura ZrO_2 permite estabilizar la estructura cúbica fluorita a temperatura ambiente. Los dopantes más comunes para estabilizar a la zirconia son: CaO, Y_2O_3 , MgO, Sc_2O_3 y tierras raras. Estas sustituciones dan lugar, también, a la creación de vacantes de oxígeno extrínsecas para compensar el exceso de carga lo que favorece a la movilidad de los iones óxidos vía vacantes.

La máxima conductividad iónica en los materiales basados en ZrO_2 se encuentra cuando la concentración de dopantes es cercana a la mínima necesaria para estabilizar completamente la estructura cúbica fluorita (Etsell 1970). Además, la conductividad en la zirconia estabilizada es más alta cuanto más próximo es el radio iónico del sustituyente al de Zr^{4+} (0.84 Å), de manera que la sustitución por Sc^{3+} (0.87 Å) da los mayores valores de conductividad. Este comportamiento también ha sido encontrado en otros sistemas como perovskitas, pirocloros, etc. (Inaba 1996). Los mayores valores de conductividad se encuentran para las composiciones: $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para $Zr_{0.9}Sc_{0.1}O_{1.95}$ y $0.03 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$ a 1073 K. Una mayor concentración de dopantes produce una asociación de defectos vacante-dopante disminuyendo la movilidad de los iones óxido.

A pesar de que los electrolitos de zirconia estabilizada con escandio presentan los mayores valores de conductividad tienen una serie de inconvenientes, como el alto coste del escandio y un prematuro envejecimiento del material a alta temperatura. La ZrO_2 estabilizada con un 8% de Sc presenta una conductividad de $0.3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1273 K y decrece hasta $0.12 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ transcurridas 1000 h de operación a esta temperatura. Por tanto, la composición más utilizada debido a su mayor estabilidad, tanto mecánica como química es la zirconia dopada con un 8% de Y^{3+} , conocida como YSZ ($Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{0.92}$), aunque su conductividad es de tan solo $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1273 K, lo que conlleva a que este material tenga que operar a muy alta temperatura (Fig. 1.7).

Una manera de mejorar la estabilidad de los electrolitos basados en la zirconia es con la introducción de alúmina dispersa (Drennan 2000). La introducción de alúmina en la zirconia aumenta la estabilidad mecánica y retrasa el crecimiento de grano durante la sinterización, y mientras que una cantidad importante de alúmina disminuye la conductividad por ser aislante, una pequeña concentración reduce los efectos bloqueantes del límite de grano debido a una “limpieza” de impurezas de sílice.

En comparación a otros electrolitos, la zirconia estabilizada presenta una menor fracción de conductividad electrónica respecto a la total, con números de transporte iónico mayores de 0.99 por encima de 10^{-25} atm a 1373 K. Por debajo de esta presión de oxígeno la zirconia se vuelve negra por la formación de subóxidos de zirconia, $ZrO_{2-\delta}$. Esta reducción se produce también si se fuerza a pasar densidades de corriente muy elevadas a través del electrolito.

La alta estabilidad de la YSZ, tanto en condiciones oxidantes como reductoras, lo convierte en el electrolito más utilizado en la construcción de SOFCs. No obstante, su limitada conductividad iónica hace que las SOFCs con electrolitos de YSZ deban operar entre 1073-1273 K para obtener un alto rendimiento. Esta alta temperatura de operación presenta sin embargo una serie de inconvenientes, tales como, inestabilidad mecánica, envejecimiento prematuro de los materiales e indeseables reacciones entre los distintos componentes de la pila, además de limitarse la elección de otros electrodos más baratos y que podrían operar a baja temperatura. Por tanto, serían deseables otros electrolitos que operen a más baja temperatura, donde estos problemas se reducen.

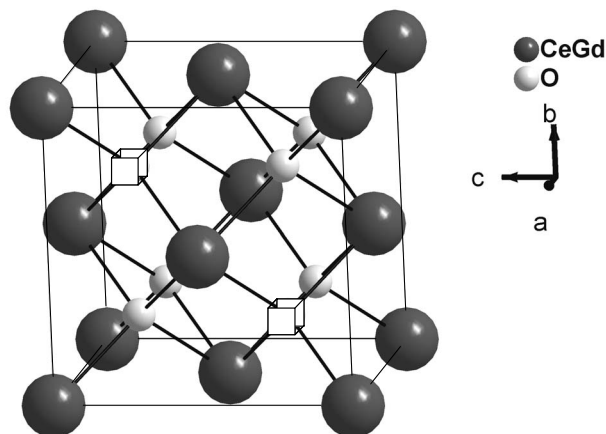


Fig. 1.8. Estructura fluorita del $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$

1.4.1.2. Conductores de ion óxido basados en CeO₂

Los electrolitos basados en el óxido de cerio están siendo ampliamente estudiados debido a su mayor conductividad comparado a la YSZ a más baja temperatura (Steele 2001, Kleinlogel 2000) y menor coste comparado a otros electrolitos de baja temperatura, como los basados en la estructura perovskita, LaGaO₃.

La ceria pura tiene una estructura cúbica fluorita, y a diferencia de la ZrO₂ sin la necesidad de dopar, aunque esto es necesario para crear vacantes de oxígeno y aumentar la conductividad iónica. El radio iónico del Ce⁴⁺ es lo suficientemente grande para permitir una amplia sustitución de dopantes, aunque los mejores sustituyentes son Sm³⁺ y Gd³⁺, presentando la composición Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} una conductividad iónica de 0.01 S·cm⁻¹ a 773 K.

Al igual que ocurre en otros electrolitos, los efectos bloqueantes del límite de grano tienen una gran influencia en la conductividad total, que depende del tipo de dopante y las impurezas que se segreguen en el límite de grano. Esto ha sido una fuente importante de confusión para saber que composición presenta mayor conductividad; por ejemplo, mientras que la composición Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} presenta la mayor conductividad de interior de grano, la composición Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,90} presenta la mayor conductividad total, porque su límite de grano parece menos propenso a la segregación de impurezas (Steele 2000). Otros autores han sugerido que la menor conductividad del límite de grano en los materiales basados en CeO₂ no es tanto debido a la segregación de impurezas, sino al espacio de cargas en el límite de grano (Guo 2006, Pérez-Coll 2006).

La adición de una pequeña cantidad de metales de transición en el límite de grano ayuda a reducir considerablemente la temperatura de sinterización de la ceria y, en principio, sin grandes efectos sobre la conductividad iónica y electrónica (Fagg 2002, Pérez-Coll 2004). Estos aditivos, además, tienden a reducir la resistencia del límite de grano (Pérez-Coll 2005), sin embargo, las medidas de *fuel test* llevadas a cabo en electrolitos de ceria con aditivos en el límite de grano mostraron menor rendimiento que sin la presencia de dichos aditivos, aunque este punto debería ser mejor estudiado. (Buegler 2005).

Sin lugar a dudas, el principal problema de usar a la ceria dopada como electrolito para SOFCs radica en la reducción parcial del Ce⁴⁺ a Ce³⁺, bajo las condiciones reductoras del ánodo (Steele 2000). Esto tiene dos principales efectos, en primer lugar un aumento importante y no deseable de la conductividad electrónica tipo-n, por salto de electrones entre átomos de cerio vecinos con diferente estado de oxidación y en segundo lugar una expansión de la red que produciría indudablemente problemas mecánicos (Mogensen 2000). La reducción del Ce⁴⁺ podría evitarse depositando una fina capa de

YSZ en la zona del ánodo, sin embargo, la performance de las celdas “multicapas” es relativamente más baja, debido a la formación de productos de reacción con baja conductividad en la interfaz de los electrolitos, además de microgrietas por el diferente coeficiente de expansión térmico de ambos materiales (Marques 1997). Por tanto, la ceria solo puede usarse como electrolito sólido para SOFCs por debajo de 973 K, donde el rango de estabilidad es lo suficientemente alto (Atkinson 2000), pero su alta conductividad a baja temperatura comparado a la mayoría de los electrolitos sólidos, además de las propiedades catalíticas del cerio hacen que se obtengan rendimientos muy altos operando en una SOFC a tan baja temperatura como 773-873 K, pero en capas delgadas para reducir las pérdidas óhmicas (Shao 2004, Buegler 2005).

1.4.2. Electrolitos con estructura tipo perovskita.

Las perovskitas son materiales cerámicos de estequiometría ABO_3 , donde A puede ser un catión di- o trivalente y B dependiendo del estado de oxidación de A es un catión de carga +5, +4 o +3. La estructura perovskita más sencilla es cúbica compacta, donde el catión más voluminoso ocupa el centro del mismo y está coordinado por doce oxígenos que ocupan los centros de las aristas del cubo, el catión de radio iónico más pequeño está situado en los intersticios de los huecos octaédricos (Fig. 1.9).

Esta estructura es muy versátil e incluye a multitud de campos de aplicación: conductores iónicos/electrónicos, ferroeléctricos, ferromagnéticos, piezoeléctricos, superconductores, etc. La estabilidad de esta estructura permite la posibilidad de que una gran variedad de dopantes pueda ser acomodada en ellas sin una importante deformación de la misma.

La sustitución de los cationes A y B por otros con menor estado de oxidación es la manera más sencilla de introducir vacantes aniónicas, conduciendo a una importante mejora de la movilidad de los iones óxido.

Desde un punto de vista histórico las perovskitas han sido las primeras consideradas como electrodos para SOFCs, muchas manganitas, cobaltitas y ferritas presentan importantes propiedades; alta conductividad electrónica y catalítica para la reducción del oxígeno, haciéndolos interesantes como materiales de cátodo.

El primero en descubrir la conductividad de ion óxido en materiales tipo perovskita fue Takahashi *et al.* en los estudios sobre el aluminato de lantano dopado con calcio (Takahashi 1971), pero el descubrimiento de otros materiales con mayor conductividad es mucho más reciente. Goodenough hizo una amplia caracterización eléctrica de muchos materiales tipo perovskita, pero los mejores resultados se encontraron

para el galato de lantano dopado, LaGaO_3 (Goodenough 1992). Este material presenta una transición de fase a 423 K de ortorrómbica a trigonal/romboédrica, de manera similar a como ocurre en la ZrO_2 , aunque la fase de alta puede ser estabilizada con la introducción de dopantes. Diferentes dopantes han sido introducidos en la estructura del LaGaO_3 , para aumentar la concentración de vacantes de oxígeno, tanto en la posición del La^{3+} como la del Ga^{3+} (Ishihara 1994). Siguiendo el principio de que la mínima distorsión de la red produce la mayor movilidad para los iones óxido, la introducción de Sr^{2+} conduce a una mayor conductividad en comparación con el calcio y bario, pero la mejor composición se encuentra dopando simultáneamente en la posición A y B de la perovskita, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ (LSGM), cuya conductividad es de $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1023 K (Feng 1994) y constante con la presión parcial de oxígeno entre 0.21 y 10^{-20} atm a 1123 K. La introducción de pequeñas cantidades de cobalto, a pesar de presentar diferentes estados de oxidación da lugar a un aumento de la conductividad iónica en el LSGM, produciendo tan solo un ligero incremento de la conductividad electrónica (Ishihara 1998). Las desventajas de los materiales basados en LaGaO_3 incluyen la posible reducción y volatilización del óxido de galio y la formación de fases indeseables, tanto durante la síntesis como en la reducción, además del alto coste del galio y una importante reactividad con electrodos tipo perovskita o ánodos metálicos como el Ni (Kramer 1995). Estos problemas pueden ser en cierto modo evitados trabajando a baja temperatura. A pesar de estos inconvenientes se han preparados pilas con el electrolito LSGM que operan en el rango de temperaturas intermedias con muy alta eficiencia (Yan 2005, Peña-Martínez 2006a).

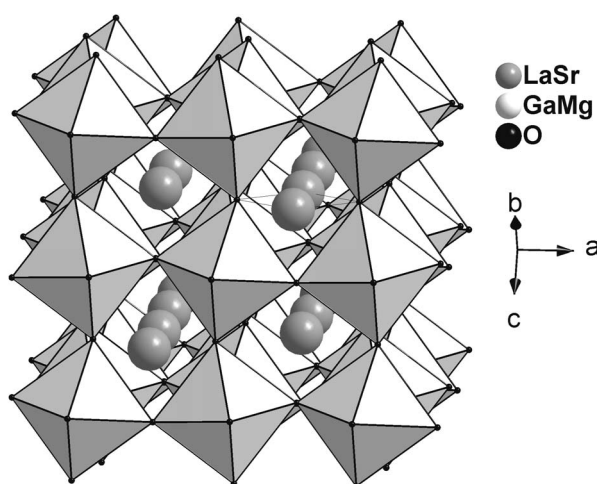


Fig. 1.9. Estructura perovskita del $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Otras perovskitas con conductividad iónica moderada y composición LnBO_3 , Ln=lantánido, B=Al, In, Sc han sido de gran interés durante muchos años, especialmente

los aluminatos por su menor coste y alta estabilidad en condiciones reductoras, aunque su conductividad es más baja que la del LSGM y la YSZ (Takahashi 1971), además de presentar una baja sinterización. Muchos de estas perovskitas presentan alta conductividad protónica en atmósfera húmeda, como es el caso de los compuestos derivados de BaCeO_3 , SrZrO_3 y LaScO_3 (Iwahara 1988, Yamija 1992, Lybye 1999).

1.4.3. Conductores de ion óxido basados en $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

La alta conductividad iónica del óxido de bismuto fue inicialmente publicada por Takahashi *et al.* (Takahashi 1970). Este compuesto presenta varios polimorfos, pero solo dos de ellos son estables. El polimorfo- α de baja temperatura con estructura monoclinica se transforma en una estructura cúbica fluorita, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, a 1003 K con deficiencia en la subred de oxígeno (un 25% de vacantes intrínsecas) (Harwing 1978). Durante el enfriamiento de la fase ocurre una larga histéresis y las fases metaestables tetragonal- β y $bcc\text{-}\delta$ pueden ser estabilizadas dependiendo de las condiciones de enfriamiento. La fase monoclinica- α y $bcc\text{-}\delta$ son semiconductoras, mientras que la tetragonal- β y $fcc\text{-}\delta$ son conductoras iónicas. La conductividad del polimorfo- δ es la más alta de todos los conductores de ion óxido conocidos hasta ahora, $\sim 1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1098 K (Badwal 1997). El polimorfo- δ puede ser estabilizado a temperatura ambiente con la introducción de dopantes adecuados, tales como, tierras raras (Dy^{3+} o Er^{3+}) y su combinación con cationes de mayor valencia, tales como W^{6+} o Nb^{5+} (Yaremchenko 1998). Al igual que la zirconia, la mayor conductividad se consigue con la menor cantidad de dopante necesaria para estabilizar a la estructura cúbica. Una mayor concentración de dopante produce una disminución de la conductividad debido a una reducción del volumen de la celda y un aumento en la fuerza de enlace cation-anión. Teniendo en cuenta que el radio iónico del Bi^{3+} es relativamente grande, la conductividad de iones óxido aumenta con el radio iónico de la tierra rara, pero al mismo tiempo, el mínimo para el límite de estabilización también aumenta con el radio iónico. Por tanto, la máxima conductividad es encontrada para $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ ($x \approx 0.2$) (Watanabe 1993), pero estas fases son metaestables por debajo de 800 K, presentando una lenta transformación y disminuyendo la conductividad con el tiempo, aunque esta degradación puede ser parcialmente suprimida con la incorporación de dopantes con mayor estado de oxidación: Zr^{4+} , Ce^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} (Huang 1996). La aplicabilidad de estos materiales como electrolitos para SOFCs es bastante improbable, debido a que se reducen fácilmente a bajas presiones parciales de oxígeno,

descomponiéndose en bismuto metálico a una presión de oxígeno de 10^{-13} atm a 873 K (Takahashi 1977).

Las materiales basados en la fase estabilizada γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, conocidas como BIMEVOX pertenecen al grupo de fases Aurivillius y su estructura consiste en grupos $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ alternados con capas de perovskitas $\text{VO}_{3,5}^{2-}$. Las vacantes de oxígeno se localizan en las capas perovskita y son el origen de la conductividad iónica de estos materiales (Fig. 1.10). El polimorfo- γ puede ser estabilizado con la sustitución de metales de transición: Cu, Ni o Co, etc. Estas fases presentan alta conductividad iónica y números de transporte cercanos a la unidad por debajo de 900 K en atmósfera oxidante (aire). Comparado a la fluorita, δ - Bi_2O_3 , la estabilidad de las fases BIMEVOX es sustancialmente mejor, aunque todavía cuestionable (Watanabe 2002). Las soluciones sólidas de la forma $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{5.5-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Cu}$, Ni $0.07 \leq x \leq 0.12$) son las que presentan mayores valores de conductividad (Abraham 1990). A pesar de la alta conductividad iónica de los óxidos de bismuto sus aplicaciones son complicadas debido a su baja estabilidad en condiciones reductoras y su alta reactividad con la mayoría de los electrodos (Mairesse 1994). Una manera de sortear estos problemas sería depositando una capa de óxido que los proteja de la reducción, pero desgraciadamente los altos coeficientes de expansión de estos materiales ($\sim 15\text{-}18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) imposibilitan esta posible solución (Yaremchenko 2000).

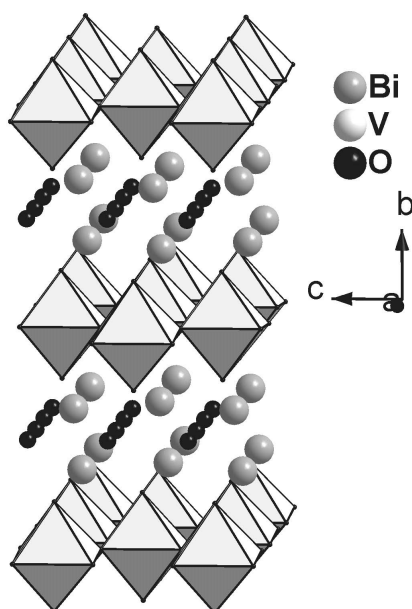


Fig. 1.10. Estructura Aurivillius γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

1.4.4. Electrolitos con estructura tipo Brownmillerita.

La formula general de la estructura brownmillerita es $A_2B_2O_5$ (proveniente del mineral Ca_2FeAlO_5). Su estructura consiste en capas alternas de perovskitas que comparten los vértices de los octaedros BO_6 con capas de tetraedros BO_4 . La estructura brownmillerita contiene un 16% de vacantes intrínsecas que están idealmente ordenadas en la dirección (010) (Fig. 1.11). Estas vacantes contribuyen al transporte iónico formando un camino para la migración de los iones óxido en las capas de tetraedros. Algunas de estas fases presentan una transición de fase que viene acompañada por un desorden en la subred de oxígenos, como es el caso del $Ba_2In_2O_5$, de manera que la frontera entre la estructura desordenada brownmillerita y la perovskita deficiente en oxígeno no está claramente delimitada.

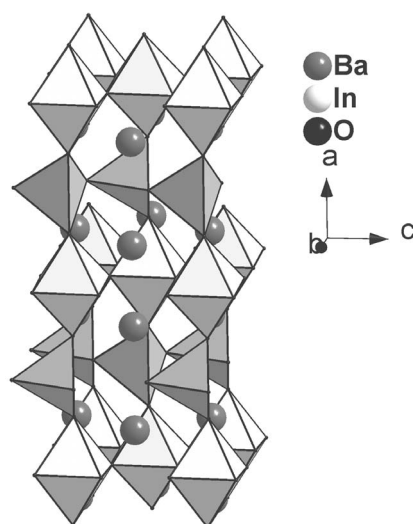


Fig. 1.11. Estructura tipo brownmillerita para el $Ba_2In_2O_5$.

Los primeros estudios sobre la conductividad iónica en brownmilleritas fueron hechos por Goodenough *et al.* en la fase $Ba_2In_2O_5$ (Goodenough 1990). La conductividad a 1073 K es cercana a $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, presentando un cambio brusco a $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ por encima de esta temperatura cuando ocurre la transición de fase orden-desorden en la subred de oxígeno, pasando de una estructura perovskita ordenada a pseudo-perovskita desordenada. La sustitución de In^{3+} por Zr^{4+} , Ce^{4+} , Sn^{4+} , Hf^{4+} , o Ba^{2+} por La^{3+} hace posible la estabilización de la perovskita cúbica desordenada, aumentando el transporte iónico en el rango intermedio de temperaturas, y siendo la conductividad mayor que la de los materiales basados en la zirconia. Muchas brownmilleritas presentan una

conductividad protónica importante en atmósfera húmeda, entre 573-973 K (Goodenough 1997); sin embargo la inestabilidad de estas cerámicas en atmósfera húmeda, unido a la alta reactividad con el CO₂ del aire y la fácil reducción, hacen bastante complicada la aplicación de estos materiales como electrolitos.

1.4.5. Materiales tipo apatito.

Otro grupo de conductores iónicos que se está estudiando actualmente son las fases con estructura apatito, (Ln,A)_{10-x}(MO₄)₆O_{2+δ}, donde M=Si⁴⁺ o Ge⁴⁺ y Ln corresponde a una tierra rara y A un metal alcalinotérreo. La estructura arquetipo de los oxo-apatitos es La_{9,33}(SiO₄)₆O₂. Esta estructura está compuesta de tetraedros silicatos, SiO₄, aislados con los átomos de lantano en dos posiciones diferentes, una con coordinación siete y la otra con nueve. El resto de iones O²⁻ se sitúan ocupando canales a lo largo de la dirección (001), siendo por tanto la conductividad anisotrópica (Fig. 1.12). Los sistemas más estudiados son los basados en la composición Ln_{9,33+x}(MO)₄O_{2+3x/2} (Ln=lantánido, M=Si, Ge) sobre los que se han realizado dopajes en la posición del lantánido con elementos alcalinos, principalmente Sr²⁺ (Sansom 2001) y Al³⁺ en la posición del Si (Abram 2001). Mientras que los germanato-apatitos presentan serios inconvenientes relacionados con la volatilización del Ge⁴⁺ y alto coste del mismo, el sistema basado en silicatos es de mayor interés práctico.

Estudios llevados a cabo de la serie La_{9,33+x}(Si/Ge)O_{26+3x/2} por difracción de neutrones, confirmó la presencia de oxígenos intersticiales en el sitio previamente predicho por estudios de simulación (Islam 2003, León Reina 2004). Esto pone de manifiesto la teoría de que el mecanismo de conducción iónico en electrolitos tipo apatitos es más probable mediante intersticios que por vacantes de oxígeno.

Un detallado estudio del sistema La_{9,33+x/3}Si_{6-x}Fe_xO₂₆ ha sido hecho por Shaula *et al* (Shaula 2004). Estos estudios muestran que la conductividad del compuesto totalmente estequiométrico (x=2), La₁₀Si₄Fe₂O₂₆ es mucho menor que las muestras con menor nivel de dopante, en buen acuerdo con las conclusiones previas de que las vacantes catiónicas y/o el exceso de oxígeno es requerido para una mayor conductividad. El hierro además favorece la sinterización de estos materiales que en general es muy baja para la mayoría de las composiciones estudiadas. Los números de transporte iónico son cercanos a la unidad a alta temperatura y en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno. Debido a la baja sinterabilidad de estos materiales, los valores de conductividad dados en la literatura varían mucho de una fuente a otra, incluso para composiciones similares, desde 8.4·10⁻⁵ hasta 4.3·10⁻³ S·cm⁻¹ a 773 K para La₁₀Si₆O₂₇ (Nakayama 1998, Tao 2001).

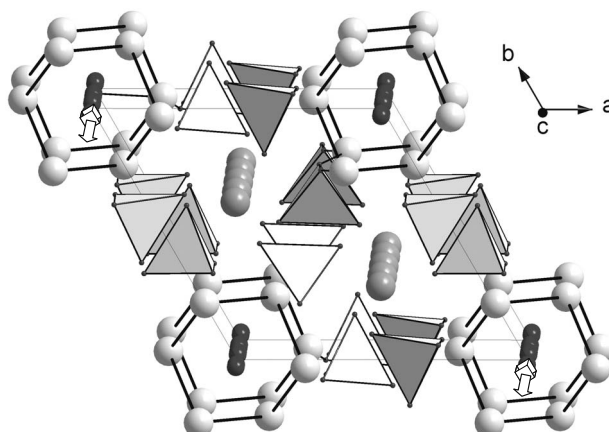


Fig. 1.12. Estructura tipo apatito para $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

1.4.6. Estructura tipo cuspidina.

La búsqueda de nuevos conductores iónicos con mayor estabilidad en condiciones reductoras hace que estén apareciendo nuevos materiales con estructuras diferentes a las estudiadas hasta ahora, entre las recientemente estudiadas cabe destacar los materiales con estructura tipo cuspidina. Las cuspidina forman una gran familia de compuestos con fórmula general $\text{A}_4(\text{SiO}_4)\text{X}_2$ (A =catión divalente y $\text{X}=\text{OH}^-$, F^- , O^{2-}). La fórmula estructural de la cuspidina se puede describir mejor como: $\text{Ca}_2(\text{Si}_2\text{O}_7\Box_1)(\text{OH},\text{F})_2$, para mostrar las vacantes entre los grupos disilicatos (Fig. 1.13). El llenado de estas vacantes convierte los grupos disilicatos aislados en cadenas infinitas de bipirámides trigonales distorsionadas.

Diferentes series de cuspidina han sido caracterizadas eléctricamente, Martín-Sedeño *et al.* han estudiado la serie $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2})\text{O}_2$, y simultáneamente Chesnaud *et al.* estudiaron una serie similar con Nd^{3+} , en lugar de La^{3+} , $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2})\text{O}_2$, encontrándose en ambas series que la conductividad aumenta con la introducción de oxígeno en las vacantes de la estructura, al aumentar el número de portadores de carga (Martín-Sedeño 2004, Chesnaud 2004). La conductividad en la serie de La^{3+} es mayor que en la de Nd^{3+} , debido al menor volumen de la celda unidad en esta última que reduce el espacio libre por donde moverse los iones óxido.

A pesar de que la conductividad en estos materiales no es elevada ($\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3})\text{O}_2$ a 1173 K) presenta una gran estabilidad en condiciones reductoras, con números de transporte iónico cercanos a 1 entre 0.21 y 10^{-20} atm. Estas estructuras parecen ser también susceptibles a absorber agua, presentando cierta

conductividad protónica, siendo más importante en la serie dopada con Ti^{4+} , $La_4(Ga_{2-x}Ti_xO_{7+x/2})O_2$ (Martín-Sedeño 2005).

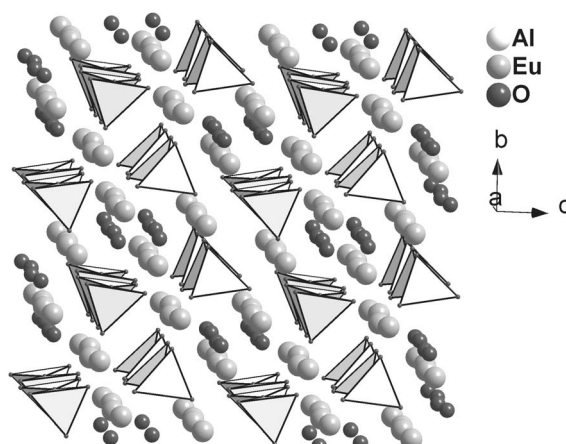


Fig. 1.13. Estructura tipo cuspidina del $Eu_4(Al_2O_7)O_2$.

1.5. ANTECEDENTES Y MOTIVACIÓN DEL TRABAJO.

La síntesis por primera vez del molibdato de lantano, $La_2Mo_2O_9$, se le ha atribuido a J. P. Fournier *et al.* en 1970, quienes estudiaron el diagrama de fases temperatura-composición para el sistema La_2O_3 - MoO_3 , por medio de medidas térmicas (DTA) y difracción de rayos-X, además de otros molibdatos de tierras raras (Fournier 1970a y 1970b). La fase, $La_2Mo_2O_9$, fue considerada cúbica con parámetro de celda de $\sim 7.15 \text{ \AA}$, aunque se encontró que presentaba una transformación reversible a 845 K que no pudo ser interpretada por aquella época. No obstante, cinco años antes aparece una referencia sobre este compuesto de otro autor francés, P. H. Hubert, quien estudió las fases que se formaban al calentar una mezcla de óxidos de lantano y molibdeno en diferentes atmósferas hasta una temperatura de 1523 K. De las diferentes fases encontradas se hace referencia al $La_2Mo_2O_9$ (P. H. Hubert 1965).

Durante casi 30 años no hubo mucho interés en este material, al menos que quedase reflejado en la literatura científica, no apareciendo ningún otro trabajo en la bibliografía hasta 1998. En 1998 Kuang *et al.* interesados en las propiedades catalíticas de los molibdatos para la oxidación de hidrocarburos, publicaron un trabajo sobre materiales nanocristalinos preparados por un método de citrato (Kuang 1998a) y posteriormente

otros dos sobre la actividad catalítica del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, para la oxidación del tolueno a benzaldeído (1998b y 1998c).

No fue hasta el 2000 cuando se descubrieron las propiedades conductoras de ion óxido del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (Lacorre 2000). Se encontró que este compuesto presenta una transición de fase a 853 K, como anteriormente sugirió Fournier *et al.* del tipo orden-desorden, como consecuencia de una reorganización en la subred de oxígeno, de manera similar a lo que ocurre en otros electrolitos, como los basados en el Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ y $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, mostrando una importante mejora de la conductividad por encima de la transición de fase, de casi dos ordenes de magnitud ($\sim 0.06 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1073 K) y comparable a la YSZ. El polimorfo de alta temperatura fue resuelto por difracción de neutrones por Goutenoire *et al.*, presentando una estructura diferente a la de los conductores iónicos conocidos hasta entonces (Goutenoire 2000). La estructura- β de mayor conductividad resultó ser isoestructural con SnWO_4 , de manera que la similitud entre ambas estructuras ha dado lugar al concepto de sustitución del par solitario de electrones (LPS), que ha sido también propuesto para la búsqueda de nuevos conductores iónicos a partir de materiales ya conocidos y que contengan un par de electrones solitarios (Lacorre 2000b), aunque hasta la fecha no se ha encontrado ningún nuevo conductor basándose en esta teoría. Las medidas de difracción de electrones indicaron que el polimorfo- α de baja temperatura presentaba una superestructura $2\times 3\times 4$ del polimorfo- β de alta y con una ligera distorsión monoclinica. El gran volumen de celda unidad y el importante número de átomos que contiene esta estructura hizo imposible su resolución hasta que Evans *et al.* en el 2005 obtuvieron monocristales por medio del método de recristalización lenta de un fundido (Evans 2005). Los resultados de difracción de monocristal indicaron que esta estructura presenta 312 átomos independientes por celda unidad, siendo una de las estructuras más grandes resuelta hasta entonces en la ICSD-2004 y cuya principal diferencia con el polimorfo de alta temperatura se encuentra en la subred aniónica. Al mismo tiempo Voronkova *et al.* prepararon monocristales de mayor tamaño y midieron la conductividad en diferentes direcciones cristalográficas. Estas medidas mostraron que la conductividad era isotrópica y comparable a la obtenida en muestras policristalinas (Voronkova 2005).

Después del descubrimiento de las propiedades conductoras del molibdato de lantano por Lacorre *et al.* en el 2000 y en vista de las posibles aplicaciones de este material en diferentes dispositivos, p.e: membranas permeables de oxígeno, sensores, incluso electrolitos para SOFCs, ha hecho que muchos investigadores se interesen por

esta estructura, existiendo actualmente unas 65 publicaciones sobre materiales basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, y con una fuerte tendencia a seguir creciendo.

La mayor parte de estos trabajos se han centrado básicamente en tratar de estabilizar al polimorfo- β con la introducción de dopantes, tanto en la posición del lantano, como la del molibdeno. Fueron inicialmente Goutenoire *et al.* quienes estudiaron la estabilización del polimorfo- β (Goutenoire 2001). Una gran cantidad de sustituyentes fueron introducidos en la estructura, obteniéndose nuevos conductores iónicos denominados LAMOX de composición $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{A}=\text{Sr}^{2+}$, Ba^{2+} , Bi^{3+}) y $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_9$, ($\text{B}=\text{Re}^{6+}$, S^{2-} , W^{6+} , Cr^{6+} , V^{5+}) (Goutenoire 2001) e incluso F^- en la posición del oxígeno $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-0.5\delta}\text{F}_\delta$ (Aruralj 2002), aunque el límite de solubilidad y estructura de estas fases no fueron estudiadas. Todos estos dopantes parecen suprimir la transición de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$ y el cambio brusco de conductividad por encima de la misma, sin embargo, la conductividad no parece mejorar con respecto a la fase sin dopar. La única peculiaridad de las fases dopadas con F^- en la posición de O^{2-} es que hay un cambio de estructura, siendo la fase de baja temperatura para $x > 0.2$ una superestructura $3 \times 3 \times 3$ a diferencia de la supercelda $2 \times 3 \times 4$ observada en la fase original. La introducción de F^- , además de no estabilizar al polimorfo- β , no mejora la conductividad e incluso son inestables a alta temperatura al perder el fluor.

Wang *et col.* publicaron varios trabajos sobre medidas de fricción interna para estudiar el mecanismo de difusión por vacantes de oxígenos en el material puro (Wang 2001, Yi 2003), y diferentes composiciones dopadas con: Bi^{3+} (Wang 2002a), Ca^{2+} (Wang 2002b) y K^+ (Wang 2005). Estudios de difusión en la familia de conductores LAMOX fue también investigada por Georges *et al.* por medio de técnicas SIMS para el estudio de la profundidad de penetración del isótopo del oxígeno O^{18} dentro de un electrolito denso. Los coeficientes de difusión encontrados para algunas composiciones son mayores que los obtenidos para electrolitos con estructura fluorita (Georges 2004).

Por otro lado, la alta conductividad iónica de los materiales basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fue inicialmente cuestionada por Subasri *et al.* Las medidas de conductividad llevadas a cabo en muestras preparadas por estos autores mostraron valores de conductividad tres ordenes de magnitud inferiores a los dados inicialmente por Lacorre *et al.*, además de presentar una importante conductividad tipo-n en condiciones oxidantes (Subasri 2003).

Durante los últimos años otros dopantes se han ido introduciendo en la estructura $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, aunque estos estudios se han centrado básicamente en la estabilización del polimorfo- β con medidas de análisis térmico (DTA y dilatometría) y la determinación de

la conductividad total. Además de los trabajos citados anteriormente, podrían destacarse estos otros: Nb^{5+} , Ta^{4+} (Khadasheva 2002, Basu 2005), W^{6+} (Collado 2002, Georges 2003a), Nd^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} (Georges 2003b), Pb^{4+} (Zhang 2003), Ba^{2+} (Basu 2004), Sm^{3+} , Bi^{3+} (Yang 2005b), metales alcalinos (Tealdi 2004), tierras raras (Tsai 2005). Todos estos dopantes estabilizan el polimorfo- β a temperatura ambiente, excepto el Nd^{3+} (Georges 2003b), Nb^{5+} (Basu 2005) y Na^+ (Tealdi 2004).

Muy pocos trabajos se han centrado en el verdadero problema que presentan los materiales LAMOX para su posible uso como electrolito para SOFCs. La reducción del molibdeno en condiciones reductoras a estados de oxidación inferiores daría lugar a una inestabilidad del material y la aparición de conductividad electrónica no deseable. La fase del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ cambia a otra estructura hexagonal de composición $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ después de ser reducida en hidrógeno (Hubert 1965, Goutenoire 1999). Esta última fase también puede ser obtenida por síntesis mecánica, usando un molino a muy altas revoluciones en un mortero de carburo de tungsteno (Lacorre 1997). La reducción de estos materiales puede evitarse a baja temperatura con la sustitución de Mo^{6+} por W^{6+} (Collado 2002, Georges 2003a).

Estudios llevados a cabo por Tarancón *et al.* demostraron que la conductividad electrónica del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ es despreciable en atmósfera oxidante con números de transporte iónico mayores de 0.99 entre 673 y 1073 K y estable en condiciones reductoras por encima de 10^{-17} atm a 1073 K. Por otro lado, Marozau *et al.* obtuvieron números de transporte iónico determinados por eficiencia faradaica entre 0.995-0.977, en el rango de temperaturas comprendido entre 973 y 1173 K (Marozau 2005), resultados totalmente contradictorios con los publicados previamente por Susbari *et al.* (Subasri 2003).

La microestructura juega un efecto importante sobre las propiedades de transporte de los materiales de estructura LAMOX, reduciéndose considerablemente la conductividad total cuando las muestras son porosas. Esto ha sido una importante fuente de confusión ya que la introducción de dopantes afecta a la sinterización, y en muchos trabajos se ha encontrado que no hay una dependencia clara entre la conductividad y la composición, debido precisamente a los diferentes valores de densidad relativa de las muestras (Georges 2003b). La preparación de muestras mucho más densas provoca una mejora importante de la conductividad, como han encontrado diferentes autores (Georges 2005a, Yang 2005a).

Recientemente, Lacorre *et col.* han propuesto una nueva manera de describir la estructura de la forma- β basada en la aproximación de O'Keeffe, donde la construcción de los poliedros, a diferencia del método clásico, se hace en base a la coordinación de los

caciones, de manera que la estructura puede describirse en forma de antitetraedros $[OLa_3Mo]$ unidos, formando canales donde se encuentran los oxígenos O2 y O3 responsables de la conductividad iónica. La curvatura de los Arrhenius y la anómala expansión térmica a alta temperatura sugiere también, que existe un cambio en el mecanismo de conducción de un comportamiento típico Arrhenius a baja temperatura a VTF a alta, similar a como ocurre en polímeros y ciertos conductores de ion litio. Este comportamiento ha sido estudiado por simulación y parece deberse a una pequeña rotación de los antitetraedros por los que está constituida la estructura (Lacorre 2006).

El descubrimiento relativamente reciente de este material hace que sea un sistema interesante para estudiar. Cuando se comenzó este trabajo de investigación, tan solo existían dos publicaciones sobre los materiales LAMOX, dejando abierto un campo de investigación muy amplio. En esta memoria se ha llevado cabo una caracterización exhaustiva de los materiales LAMOX, incluyendo la síntesis de nuevas fases, caracterización estructural, microestructural, eléctrica y óptica. La caracterización eléctrica ha sido uno de los principales objetivos del presente trabajo y para ello se han hecho uso de diferentes técnicas electroquímicas, para estudiar las posibles aplicaciones de este material como electrolito para SOFCs, y el rango de aplicabilidad de los mismos.

1.6. DESARROLLO DEL TRABAJO

Este trabajo de investigación comenzó en el 2002 dentro de una nueva línea de investigación en la Universidad de La Laguna (ULL) dedicada a la síntesis y caracterización de materiales cerámicos para Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos.

Durante el transcurso de este trabajo se han montado y puesto a punto numerosas técnicas electroquímicas para la caracterización de conductores iónicos, aunque actualmente se están estudiando, también, materiales de electrodo, incluso se ha montado una celda para hacer medidas de *fuel test*. Este trabajo no se hubiera podido llevar a cabo sin la disponibilidad del equipamiento científico de los Servicios Generales de la ULL. Además, durante los últimos años se han instalado nuevos equipos de difracción de rayos-X, análisis térmico y caracterización de superficies, y en los que miembros del grupo de investigación han participado activamente en su adquisición, funcionamiento y puesta a punto.

Debemos mencionar que la síntesis y caracterización de todos los materiales que se presentan en este trabajo se realizaron íntegramente en la Universidad de La Laguna,

excepto las medidas de difracción de electrones que se hicieron durante una estancia en la Universidad de St Andrews y XPS en la Universidad de Málaga.

Esta memoria se divide en 9 capítulos, el primero de ellos es la introducción donde se presentan algunas características de las pilas de combustible y los diferentes tipos de electrolitos que existen actualmente. En el capítulo II se presentan las diferentes técnicas instrumentales que se han utilizado, describiéndose más detalladamente las técnicas electroquímicas que fueron montadas y puestas a punto durante el transcurso de este trabajo de investigación.

En el capítulo III se estudia la estructura y microestructura del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y los diferentes polimorfos, mediante difracción de rayos-X y electrones, además de la caracterización de la transición de fase. El capítulo IV trata básicamente de la síntesis del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ por diferentes métodos de precursores y el efecto de la microestructura sobre las propiedades de transporte. En el capítulo V se estudia la serie, $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_9$ ($\text{B}=\text{W}^{6+}$, Nb^{5+} , Cr^{6+}) dedicando especial atención a la estabilidad de estos materiales en condiciones reductoras y a la determinación de la conductividad electrónica. El capítulo VI y VII se centra también a las fases dopadas, estudiándose el efecto que tiene la sustitución de determinados metales: alcalinos, alcalinotérreos (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y K^+) y tierras raras (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+}) sobre la estructura, la conductividad y las propiedades ópticas en el caso de las fases dopadas con tierras raras.

El capítulo VIII trata la posible aplicación de los electrolitos con estructura LAMOX en pilas de combustible. La compatibilidad física y química ha sido estudiada con diferentes electrodos para la posible construcción de una pila.

Finalmente, en el capítulo IX se presenta la síntesis y caracterización de películas delgadas y materiales microporosos, preparados por un nuevo método de sol-gel y usando esferas de PMMA como moldes.

Se incluye también un resumen amplio y conclusiones en inglés, debido a que esta memoria se presenta en la modalidad de Tesis con mención de *doctor Europæus*.

CAPÍTULO II

Técnicas Experimentales

En este capítulo se describen los métodos de síntesis utilizados en la preparación de los materiales cerámicos policristalinos y las diferentes técnicas utilizadas para su caracterización. Debido al gran número de técnicas utilizadas, las más elementales como la difracción de rayos-X, análisis térmico, etc. se describen de manera resumida, comentándose tan solo las características técnicas de los equipos utilizados y la preparación de las muestras para cada técnica.

Las técnicas más específicas se describen de manera detallada, especialmente las diferentes técnicas electroquímicas para la caracterización de los conductores iónicos. Estas técnicas se han ido introduciendo durante el transcurso del presente trabajo de investigación y merecen por tanto una detallada descripción del montaje experimental, así como de las diferentes aproximaciones y ecuaciones que se utilizan para el análisis e interpretación de los datos en cada caso.

2.1. SÍNTESIS DE MATERIALES POLICRISTALINOS.

El método de síntesis más comúnmente utilizado en la Química del Estado Sólido es el método cerámico. En este método, los reactivos de partida se mezclan en las proporciones estequiométricas y se calcinan a alta temperatura durante periodos de tiempo más o menos largos, para permitir la difusión de los reactivos y la completa reacción entre los mismos. La reacción en estado sólido depende, entre otros, de los siguientes factores: temperatura, tiempo de reacción y naturaleza de las especies reaccionantes. La temperatura es uno de los factores determinantes en las reacciones de estado sólido, la difusión y transporte de las diferentes especies que intervienen en la reacción se favorece a mayor temperatura. Por otro lado, hay especies que difunden mucho más lentas que otras, por lo que el tiempo de reacción es otro de los factores a tener en cuenta. Debido a las altas temperaturas de síntesis en el método cerámico y la dificultad para obtener determinados compuestos que son inestables a alta temperatura, durante las últimas décadas han surgido nuevos métodos de síntesis basados en precursores (Rao 1986, Moulson 1989). En estos métodos, la reacción en estado sólido no está tan limitada por la difusión, ya que las diferentes especies reaccionantes están íntimamente mezcladas a escala atómica en el precursor.

2.1.1. MÉTODO CERÁMICO.

El método de síntesis cerámico, como comentamos anteriormente, consiste en la reacción en estado sólido de los reactivos de partida a elevadas temperaturas y durante un tiempo de síntesis relativamente largo. Este método que es el más extendido en la Química del Estado Sólido, va acompañado de una serie de inconvenientes, entre los que cabe destacar:

a) Problemas de difusión. Si los reactivos de partida están formados por granos excesivamente grandes y no funden durante el proceso de síntesis, la distancia a recorrer por las diferentes especies será relativamente alta. La reacción entre los reactivos tendrá primero lugar en las fronteras de los granos que están en contacto (Fig. 2.1-a1) y luego progresará por difusión al interior de los mismos (Fig. 2.1-a2). La distancia que deben recorrer los reactivos es cada vez mayor a medida que crece la interfase (Fig.2.1-a3) al ir penetrando en el grano, por lo que la velocidad de reacción se verá frenada. Sin embargo, mediante moliendas intermedias durante las diferentes etapas de calentamiento puede acelerarse la reacción.

Todo esto provoca que la reacción venga limitada por la difusión de las especies reaccionantes. Para que la reacción transcurra a una velocidad mayor se necesitan temperaturas más elevadas para favorecer la difusión, incluso en estas condiciones se necesitan periodos de tiempo largos, debido a las grandes distancias que deben recorrer los reactivos.

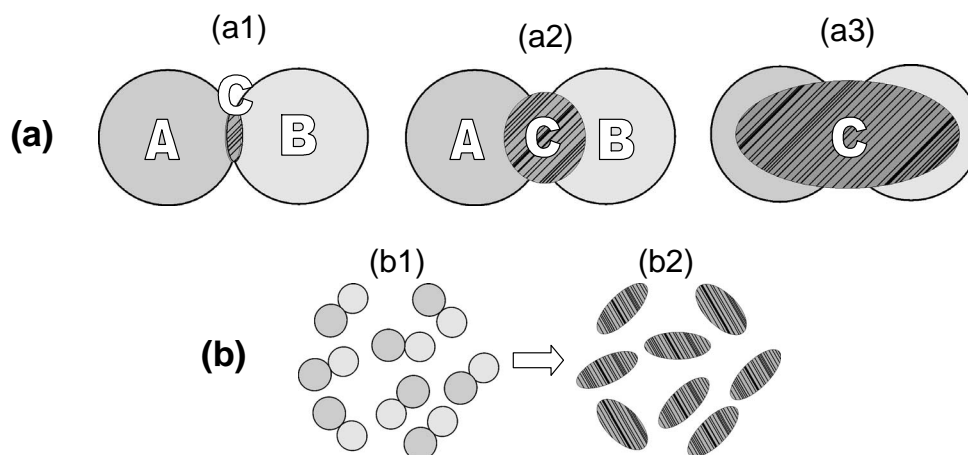


Fig. 2.1. Comparación entre la reacción en estado sólido por método cerámico $A+B \rightarrow C$ (a) y precursor (b).

b) *Fases inhomogéneas*. El segundo inconveniente del método cerámico es la dificultad, en algunos casos de obtener compuestos monofásicos, debido a la reacción incompleta de las especies reactantes (Fig. 2.1-a3). Esto puede ocurrir debido al gran tamaño de los granos de reactivo o a la existencia de gradientes de concentración de diferentes especies, si no se ha hecho inicialmente una molienda adecuada. También podría ocurrir que parte de las especies reaccionantes se sublimasen al trabajar a muy alta temperatura. Todo esto podría dar lugar finalmente a un material inhomogéneo.

c) *Tamaño de grano grande*. Por último, la alta temperatura de síntesis necesaria en el método cerámico, provoca que los granos de reactivo se unan entre sí, obteniéndose un material con tamaño de grano relativamente grande y formas irregulares, que en ocasiones es perjudicial para las diferentes propiedades del material, como es el caso de la reactividad y estabilidad mecánica. El tamaño de grano cerámico después de la síntesis puede ser reducido mediante técnicas mecánicas como *ball-milling*, con un molino de bolas. No obstante, el uso de estas técnicas mecánicas puede ser perjudicial, debido a que se introducen impurezas provenientes de las bolas utilizadas para la molienda o del propio recipiente. Estas impurezas normalmente no son detectables mediante técnicas elementales como XRD ya que son minoritarias o amorfas como es el caso de la sílice. Además, estas impurezas pueden afectar a otras propiedades físicas del material cerámico, como es el caso de la conductividad. En muchos trabajos se han estudiado los efectos negativos de la sílice en las propiedades de transporte (Martin 2003). La sílice tiende a distribuirse sobre las fronteras de grano dando lugar a capas aislantes que aumentan de manera considerable los efectos bloqueantes en esta región, y provocando una reducción significativa de la conductividad total del material.

2.1.2. MÉTODOS DE PRECURSORES

Debido a las limitaciones que presenta el método cerámico, se hace necesario la búsqueda de nuevos métodos de síntesis alternativos que reduzcan la temperatura de reacción y permitan obtener materiales más puros y homogéneos. Los nuevos métodos de síntesis basados en precursores intentan, en general, aumentar la velocidad de reacción, disminuir la temperatura de síntesis y reducir el tamaño de grano del producto final. La utilización de estos métodos persigue no solo sortear las limitaciones del método cerámico, sino posibilitar la obtención de materiales que no son susceptibles de obtener por el método cerámico (El-Hinri 2004). Con este objetivo han aparecido métodos alternativos de síntesis basados en precursores, entre los que cabe destacar: los métodos de sol-gel, coprecipitación, liofilización, etc. (Rao 1986). En estos métodos se parte de un precursor, que es una mezcla de reactivos a escala atómica, por lo que las distancias de difusión se acortan, y en general aumenta considerablemente la velocidad de reacción

(Fig. 2.1-b). Esto permite la obtención del producto a más baja temperatura, menor periodo de tiempo, y además con tamaño de grano mucho menor, a veces nanométrico. Los materiales obtenidos por métodos de precursores poseen normalmente mejores propiedades fisico-químicas que los preparados por el método cerámico. La reducción del tamaño de grano hasta el rango del nanómetro provoca un aumento considerable de la superficie específica, aumentando por tanto la reactividad de los mismos. Esta alta reactividad va a favorecer también a una mejor sinterización de los mismos a la hora de preparar muestras cerámicas densas. Por otro lado, los materiales nanoestructurados poseen un gran interés en numerosos campos que van desde la catálisis hasta dispositivos ópticos y pilas de combustible.

Durante el desarrollo del presente trabajo de investigación se han usado diferentes métodos de precursores, que en algunos casos se han modificado mejorando notablemente su eficiencia.

2.1.2.1. Método del sol-gel.

Los métodos de sol-gel comenzaron a utilizarse para la obtención de materiales inorgánicos a mitad del siglo XVII con los estudios de Ebelman y Graham sobre la sílica gel (Ebelmen 1846, 1847, Graham 1864), pero fueron Roy y colaboradores quienes observaron las posibles aplicaciones de este método en la síntesis de óxidos mixtos, preparando nuevos materiales cerámicos con composición de Al, Si, Ti, Zr, etc., que no pudieron ser obtenidos anteriormente por el método cerámico (Roy 1956).

Para la obtención de materiales haciendo uso de este método, se debe preparar un *sol* a partir de los reactivos de partida en un disolvente adecuado, normalmente agua. Un *sol* es una dispersión coloidal de partículas en un líquido con diámetros entre 1-100 nm, mientras que un gel es un sólido con poros de dimensiones micrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud es mayor de una micra. En este proceso, la disolución inicial se transforma en un gel homogéneo. Tras la eliminación del disolvente, el gel deshidratado se calienta a la temperatura adecuada para obtener el producto deseado. Existen diferentes variantes de los métodos de sol-gel, entre los más utilizados cabe destacar el método de Pechini, citrato y acetyl-acetonato (Hench 1990, Livage 1988, Pechini 1967, Lessing 1989, Brinker 1990, Pickup 1999, Segal 1991, Nagarajan 1991, Klein 1988).

2.1.2.2. Métodos de coprecipitación.

En este método se parte de una disolución homogénea de cationes metálicos en la relación estequiométrica requerida, y donde es necesaria la precipitación simultánea de

los iones metálicos. Esto se hace en general mediante un agente precipitante que da lugar a la formación inmediata de: carbonatos, oxalatos, hidróxidos, etc. Se obtiene una mezcla muy homogénea que permite la obtención de un óxido puro después de calcinar. La limitación fundamental de este método de síntesis es que no siempre es posible la precipitación simultánea de todos los cationes en disolución, debido a la diferente solubilidad de éstos en las condiciones de coprecipitación.

2.1.2.2. Spray combustión.

En el método de *spray-combustion*, los reactivos disueltos en el disolvente adecuado, son pulverizados en finas gotas ($\sim 10 \mu\text{m}$) en una cámara caliente. El disolvente se evapora instantáneamente conduciendo a una mezcla íntima de los reactivos. El pequeño tamaño de las gotas y la rapidez de evaporación del disolvente minimizan la segregación de los componentes durante el secado (Dubois 1989). Este método es el más empleado en la industria para obtener materiales cerámicos nanocristalinos.

2.1.2.4. Método de liofilización.

El método de liofilización es un método de secado que se ha usado ampliamente desde hace años, tanto en la industria farmacéutica como alimenticia. Muchos productos no pueden ser deshidratados mediante la evaporación del disolvente con calor, debido a que estos se pueden degradar o cambiar sus propiedades. La liofilización es un método que permite eliminar el disolvente sin necesidad de aumentar la temperatura del producto.

En la Química del Estado Sólido los primeros en utilizar la liofilización para la obtención de materiales cerámicos fueron Schenetter *et. al.* (Schenetter 1968). Esta técnica permite mantener la homogeneidad y estequiometría de los cationes en disolución en el producto liofilizado después de deshidratar. El método consiste en la sublimación en vacío del disolvente a partir de una disolución previamente congelada, y que contiene los cationes metálicos en la estequiometría requerida. Después de calcinar este material amorfo a una temperatura relativamente baja se obtiene la fase final con un tamaño de cristalito de dimensiones reducidas.

Existen varias razones por las que la liofilización es un método de precursor con muchas ventajas cuando se compara a otros métodos, como el sol-gel y coprecipitación. Los métodos de coprecipitación, como comentamos anteriormente, solo se pueden aplicar cuando todos los cationes precipitan al mismo tiempo, mientras que en los métodos de sol-gel pueden quedar restos de carbono provenientes del agente complejante o

gelificante que no descomponen totalmente hasta llegar a los 1273 K. El precursor amorfo que se obtiene con el método de liofilización, en general, tan solo contiene nitratos que se descomponen a muy baja temperatura (~473 K).

Principios de liofilización

Para la obtención del precursor liofilizado se ha de llevar a cabo una etapa previa al proceso de liofilización. En esta etapa se prepara una disolución de sales de los cationes metálicos en las correspondiente relaciones estequiométricas. Normalmente, las sales utilizadas para hacer las disoluciones son preferiblemente nitratos, carbonatos, acetatos o bien óxidos solubles en agua, aunque la mayor parte de los óxidos se pueden disolver fácilmente en medio ligeramente ácidos o básicos.

En el proceso de liofilización se distinguen tres etapas: precongelación, secado primario y secado secundario. En el equipo utilizado, no se distingue el secado primario y secundario, pues no se usa una cámara de congelación, sino que es un sistema *manifold* y la muestra se va calentando gradualmente hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Precongelación

Tal y como se ha dicho anteriormente, el material a liofilizar debe ser previamente precongelado. El método de precongelación y la temperatura final del producto congelado puede afectar al buen secado del mismo. Una rápida congelación provoca pequeños cristales de hielo más fáciles de secar, y al contrario, un enfriamiento lento hace que se formen grandes cristales de hielo más difíciles de liofilizar y se pueden producir inhomogeneidades en la concentración del soluto, provocando segregaciones de fase.

En nuestro caso, esta etapa se realiza por congelación directa en nitrógeno líquido de la disolución acuosa que contiene los cationes en las proporciones estequiométricas adecuadas. Esta disolución se deja gotear lentamente desde un embudo de decantación sobre un vaso de precipitado lleno de nitrógeno líquido, a la vez que se agita vigorosamente con una varilla de vidrio para evitar que las gotas congeladas se fusionen entre sí ó se aglomeren en un bloque, lo que dificultaría el proceso de extracción del agua (Fig. 2.2). La temperatura del nitrógeno líquido (77 K) es la temperatura de congelación, permitiendo una congelación inmediata, de manera que no se producen gradientes de concentraciones en las gotas congeladas, y consiguiéndose una mezcla íntimamente

homogénea a nivel atómico de los iones metálicos. Además, se garantiza que la muestra esté por debajo del punto eutéctico o transición vítrea.

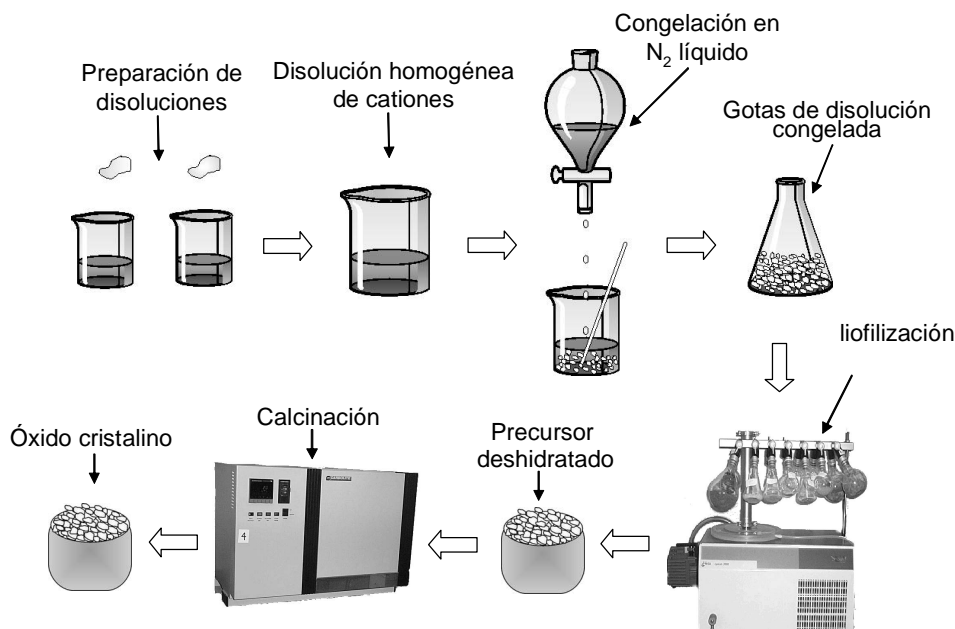


Fig. 2.2. Diferentes etapas durante la síntesis del método del precursor liofilizado.

Etapas de secado

Después de la congelación del producto se deben establecer las condiciones para que el disolvente sea eliminado del producto por medio de la sublimación y esto se hace con un liofilizador.

Un liofilizador consta básicamente de una bomba de vacío que se utiliza para mantener una baja presión de vapor en el entorno del producto. La otra parte importante de un liofilizador es el condensador, el cual recoge el agua extraída del producto congelado, y además de evitar daños en la bomba de vacío.

La velocidad de sublimación del hielo va a depender de la diferencia de temperatura entre el producto y el condensador. Las moléculas de agua migrarán desde la muestra que permanece a mayor temperatura hasta el condensador más frío. También es importante que la temperatura a la cual el producto se liofiliza, esté entre la temperatura que mantiene la integridad del producto y la temperatura que maximice la presión de vapor en el entorno del mismo.

En el secado primario, después de la que la muestra esté adecuadamente congelada, el sistema se evacua con la bomba de vacío. La duración de este proceso de secado depende esencialmente de la temperatura del producto y condensador, del grado de vacío, y de la cantidad total de producto a secar.

En la figura 2.3 se muestra un diagrama de fases típico de una disolución acuosa. El producto a liofilizar debe ser congelado por debajo del punto eutéctico o bien por debajo del punto de transición vítrea (punto A). El condensador debe estar a unos 20 grados por debajo de la temperatura de la muestra (punto D). La temperatura de la muestra se elevada justamente por debajo de la temperatura crítica (punto B), reduciendo la presión y haciendo vacío con la bomba (punto C). En este punto comienza el proceso de secado.

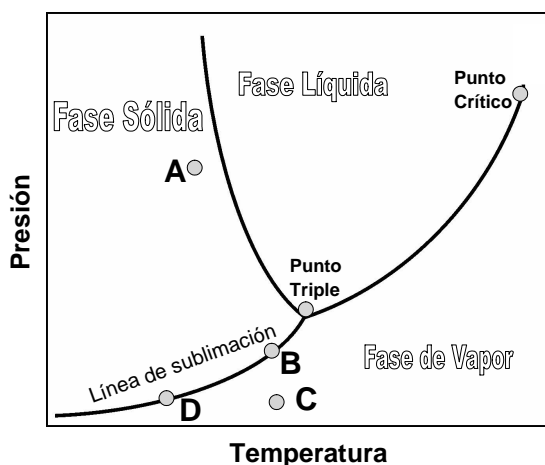


Fig. 2.3. Diagrama de fases de una disolución acuosa.

Algunos productos pueden sufrir cambios estructurales durante el proceso de secado, resultando un fenómeno conocido como colapso. De manera que, aunque el producto sea congelado por debajo del punto eutéctico, el calentamiento durante el proceso de liofilización puede afectar la estructura de la matriz congelada. Para evitar que el material se licue, la temperatura del producto debe mantenerse por debajo de la temperatura de colapso durante el secado primario. Algunos sistemas de liofilización con cámara de congelación distinguen también un segundo proceso de secado. Después de que se ha sublimado todo el hielo en la cámara de congelación a temperatura constante, pueden quedar restos de humedad. El secado secundario consiste en sublimar esa humedad, mientras se calienta el material lentamente hasta temperatura ambiente. En nuestro caso el liofilizador utilizado (Heto Lyolab 3000) no distingue el secado primario y secundario. La muestra va absorbiendo calor del exterior hasta alcanzar la temperatura ambiente al final del proceso.

2.2. SÍNTESIS DE MATERIALES BASADOS EN $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

La síntesis de los materiales estudiados en este trabajo se ha hecho principalmente a partir de precursores. Se han usado diferentes métodos: citrato, coprecipitación, acetyl-acetonato, liofilización y el método cerámico, para poder comparar la microestructura, sinterización y propiedades de transporte de las fases preparadas por cada uno de estos métodos.

Para aplicar los métodos de precursores se necesitan reactivos solubles en agua y en principio, la utilización de nitratos como productos de partida sería la opción más razonable, ya que en general son solubles en agua. Sin embargo, la mayoría están hidratados y son higroscópicos, por tanto, para tener una correcta relación estequiométrica de cationes es necesario saber el grado de hidratación del nitrato de partida que puede obtenerse mediante un análisis termogravimétrico.

Materiales alternativos a los nitratos pueden ser los carbonatos y acetatos, aunque muchos de estos no son solubles en agua, pero si en una disolución ligeramente ácida. Finalmente, los óxidos tienen la ventaja de ser mucho más baratos que los nitratos, y estables en cuanto a la hidratación se refiere. Además, la mayor parte de ellos se pueden disolver en medio ácidos o básicos.

Para la síntesis del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ se han usado los correspondientes óxidos metálicos: La_2O_3 (99.9% Aldrich) y MoO_3 (99.9% Aldrich). Estos dos óxidos son solubles en ácido nítrico y amoníaco, respectivamente. Los lantánidos son higroscópicos y absorben CO_2 de la atmósfera, por eso, han de ser precalcificados a 1273 K durante varias horas antes de su utilización.

Para la preparación de las diferentes fases de este trabajo se ha hecho uso de los reactivos que se indican en el apéndice A. La preparación de disoluciones de determinados cationes con peculiaridades distintas se presenta también en dicho apéndice.

2.2.1. Método cerámico.

Para la preparación del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ por el método cerámico, se usaron como materiales de partida La_2O_3 (99.9% Aldrich) y MoO_3 (99.9% Aldrich). El óxido de lantano fue previamente calcinado a 1273 K durante 2 horas para eliminar el agua y las especies orgánicas absorbidas y asegurar la correcta estequiometría del producto final.

El óxido de lantano y molibdeno fueron mezclados en proporciones estequiométricas en un mortero de ágata y pre-calcificados en un crisol de alúmina a 773 K

durante 5 h. Después de esta primera calcinación, los polvos fueron finamente molidos en un mortero de ágata con acetona y calcinados a 1223 K durante otras 5 horas para obtener finalmente la fase.

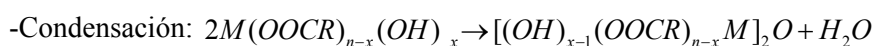
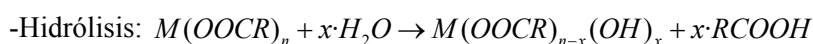
2.2.2. Método de citrato.

El método de citrato que se ha usado es similar al descrito en la literatura para la preparación de fases similares (Lakerman 1994, Kuang 1998).

Al igual que en el método cerámico se emplearon los óxidos de La_2O_3 y MoO_3 como materiales de partida, y que fueron disueltos por separado. Aproximadamente 3.6 g de óxido de lantano fueron calentados con agitación en una placa calefactora en 30 ml agua destilada, añadiendo lentamente con una pipeta una disolución diluida de ácido nítrico al 10% v/v. El nítrico se fue añadiendo hasta la completa disolución del óxido, obteniéndose finalmente una disolución de 40 ml con un pH próximo a 3. El óxido de molibdeno fue disuelto de manera similar, pero usando amoniaco diluido al 10 %. El pH de la disolución de molibdeno se llevó a 7 después de eliminar por evaporación el exceso de amoniaco. Las disoluciones de lantano y molibdeno fueron mezcladas en relaciones estequiométricas de 1:1 (La/Mo), no observándose ningún precipitado ni turbidez en la disolución final.

Finalmente, una disolución de ácido cítrico con una relación ligando/metal de 0.3 se añadió lentamente a la mezcla de cationes bajo agitación constante.

El ácido cítrico actúa como agente complejante para los cationes metálicos en disolución. Las dos principales reacciones que ocurren son:



El pH de la disolución resultante fue ajustado a 3 añadiendo amoniaco, y calentado en una placa calefactora a 343 K durante una noche hasta que el proceso de gelificación fue completado; obteniéndose un gel de color amarillo y totalmente transparente. El gel fue secado a 373 K en un horno durante varias horas y finalmente calcinado a 573 K, produciéndose la pirolisis de la materia orgánica. Después de la pirolisis se obtiene un polvo de color gris, cuya fase identificada por XRD es la del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ con pequeños picos de óxido de lantano que aún no han reaccionado. El color ligeramente gris de la fase es debido a restos de materia orgánica, como se pudo comprobar posteriormente con las medidas de termogravimétricas. El precursor fue calcinado a diferentes temperaturas hasta obtener una fase pura.

2.2.3. Método de coprecipitación.

Una disolución de cationes de La^{3+} y Mo^{6+} preparada de igual manera que para el método de citrato fue calentada lentamente en una placa calefactora a 343 K con agitación hasta obtener un precipitado. El precipitado fue molido en un mortero y calcinado a 723 K, obteniéndose la fase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

2.2.4. Método de acetyl-acetonato.

El método de acetyl-acetonato utilizado es similar al descrito en otros trabajos (Rocha, 2003, Piñol 2004).

Los materiales de partida para la síntesis del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fueron, óxido de lantano La_2O_3 (Aldrich 99.9 %) y heptamolibdato de amonio, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99.9 %). Cantidades estequiométricas de estos dos productos fueron pesadas y disueltas separadamente en ácido nítrico diluido para el óxido de lantano, y en agua para el molibdato de amonio. A la disolución de molibdeno se le añadió agua oxigenada para asegurar la presencia de Mo^{6+} en disolución. Ácido acético en exceso (10% v/v) se añade a ambas disoluciones para obtener los correspondientes acetatos. Después de varias horas, una disolución de acetyl-acetonato (AcAc) se añade a las disoluciones de los acetatos en una proporción molar AcAc/acetato de 28:1. Finalmente, ambas disoluciones de acetatos fueron mezcladas con un volumen igual de agua. La disolución fue evaporada lentamente en una estufa hasta la formación de un gel a 338 K. El gel se secó a baja temperatura hasta obtener un precursor sólido que se calcinó a 573 K durante 30 min y finalmente a 823 K durante 4 h.

2.2.5. Método de liofilización.

Para la síntesis del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ por este método, se prepararon disoluciones de La_2O_3 en ácido nítrico diluido y MoO_3 con amoníaco diluido. Estas disoluciones fueron preparadas con agitación y calentamiento continuo en una placa calefactora.

La disolución de molibdeno fue evaporada hasta eliminar el exceso de amoníaco, resultando una disolución con pH igual a 7. La disolución de lantano se fijó a un pH ~3-4, por encima de este pH el lantano empieza a precipitar, probablemente por hidrólisis. Estas dos disoluciones se mezclan en cantidades estequiométricas y el volumen ajustado a 100 ml añadiendo agua, de manera que la concentración de iones La^{3+} en disolución es de

aproximadamente 0.05 M y el pH~3-4. La disolución se congelada gota a gota en nitrógeno líquido y los cristallitos de hielo formados se liofilizan durante 2-3 días en un liofilizador Heto-Lyolab 3000. El precursor obtenido es un producto muy “esponjoso” y sensible a la humedad, de manera que fue calcinado inmediatamente después de ser extraído del liofilizador. La morfología del producto policristalino después de calcinar es similar al del precursor amorfo antes de calcinar.

2.2.6. Método de liofilización modificado.

Por la experiencia adquirida al preparar diferentes tipos de materiales con el método del precursor liofilizado, se ha encontrado que existen una serie de inconvenientes a la hora de preparar determinadas disoluciones de cationes y obtener un buen producto liofilizado. Entre los que cabe destacar:

- a) La concentración de cationes de la disolución a congelar no puede ser demasiado elevada, para evitar la formación de grandes agregados de partículas en el producto policristalino final, siendo esto perjudicial para la sinterización de los materiales.
- b) El pH es otro factor importante a tener en cuenta. Se ha observado que todas las disoluciones con pH muy ácido, por debajo de 3, no liofilizan correctamente, produciéndose el colapso del material y licuándose la disolución durante el proceso de liofilización. Esto es probablemente debido a la tendencia de los ácidos a captar agua. Muchas de estas disoluciones que se han licuado durante el proceso de liofilización se les subieron posteriormente el pH por encima de 3, añadiendo amoníaco, y en estos casos el proceso de liofilización transcurre satisfactoriamente sin que se produzca el colapso del material. Por el contrario, las disoluciones con pH básico liofilizan correctamente, se han conseguido liofilizar disoluciones con pH de 10-12 sin ningún problema.
- c) En muchos materiales que se han intentado preparar por el método de liofilización no ha sido posible subir el pH por encima de 3, porque se produce la hidrólisis de algunos cationes metálicos. Por ejemplo, en el caso de los compuestos basados en la ceria, al intentar subir el pH precipita el hidróxido, por lo que estos materiales a partir de nitratos y tal como está descrito este método de síntesis no liofilizan correctamente.

d) Existen otras disoluciones que a pesar de tenerlas a pH neutro o ligeramente ácido no liofilizan. Por ejemplo, disoluciones que contienen Co, Cr o Ni colapsan durante el proceso de liofilización, produciendo la licuación parcial o total de producto. Para estos casos, el disminuir la concentración de cationes en disolución favorece la obtención de un buen producto liofilizado.

e) Por último, muchas veces cuando se mezclan las diferentes disoluciones de cationes se forman especies y complejos que precipitan y que son difíciles de redisolver.

Para solucionar todos estos problemas a la hora de liofilizar, se ha modificado el método de liofilización (Marrero-López 2005a). Para ello se ha usado un agente complejante para aumentar el pH de la disolución, sin que precipiten los cationes metálicos. Se hicieron ensayos preliminares con ácido cítrico y etilendiamintetraacético (EDTA). Inicialmente se probó a usar ácido cítrico como agente complejante, dejando la disolución a pH neutro. De esta manera la liofilización se puede hacer sin que la disolución se licue en ningún momento, pero los restos de humedad que contiene el precursor liofilizado hacen que el producto gelifique al calentar, por lo que se pierden las ventajas del método de liofilización.

Los precursores obtenidos con EDTA no gelifican al calcinar, al contrario de lo que ocurre con el cítrico. Además, cuando se produce la combustión de la materia orgánica en torno a 573 K, se produce una gran expansión del material, obteniéndose materiales mucho más fino y con una mayor área superficial, BET, que cuando no se usa el EDTA. Esta importante expansión del material se produce porque el precursor está totalmente seco y por la rápida combustión del EDTA.

Este nuevo método de liofilización modificado ha sido utilizado para la preparación de otros materiales con excelentes resultados (ver apéndice B3, B4), reduciéndose la temperatura de sinterización como se verá más adelante en el capítulo IV. Además, ha permitido obtener fases que no se habían conseguido sintetizar por otros métodos de síntesis hasta ahora (Martín-Sedeño 2006, El-Himri, 2004).

El método de preparación del precursor es similar al descrito en el apartado anterior (2.2.5), excepto que una vez preparadas las disoluciones de cationes por separado se añade una disolución de EDTA con relación EDTA/metal de 0.5:1 y el pH se ajusta a 7 ó bien se deja básico.

2.3. PREPARACIÓN DE MATERIALES DENSOS DE $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Para una buena caracterización eléctrica de los materiales cerámicos, es importante que estos tengan una densidad superior al 90% comparada a la teórica obtenida a partir de los datos cristalográficos. Si las muestras presentan porosidad alta, aparecerán diferentes contribuciones en los espectros de impedancia, debidas al interior de grano y las interfases (límite de grano y porosidad). Esto hace que sea mucho más difícil la interpretación de los resultados y que no se puedan obtener con un cierto rigor los valores reales de conductividad del interior de grano. Además, para una completa y correcta caracterización de los conductores de ión óxido, estos deben de ser muy densos y estancos a los gases, ya que en la mayor parte de las técnicas electroquímicas, la alta densidad de las muestras es uno de los requisitos indispensables para su utilización.

Para la preparación de muestras densas, el polvo cerámico se compacta en una prensa hidráulica bajo una presión de aproximadamente 130 MPa durante 5 min. Los troqueles usados para hacer las pastillas tienen diámetros de 6, 10, 13 ó 20 mm, dependiendo de la técnica para la que se utilicen. Así, las pastillas para hacer medidas dilatométricas se hicieron de 6 mm de diámetro y 6-7 mm de espesor, mientras que para las medidas de impedancia se usaron troqueles de 10 ó 13 mm de diámetro y 1.5-2.0 mm de espesor.

El polvo prensado en forma de pastillas se sinteriza a alta temperatura, entre 1023 K y 1473 K, para conseguir una alta densidad. La óptima temperatura de sinterización se determinada mediante medidas termomecánicas con un dilatómetro. En este estudio la muestra se calienta con una rampa constante de 5 K/min; determinándose la temperatura del máximo de la curva de sinterización. Las muestras se sinterizaron normalmente 50 K por encima de esta temperatura, obteniéndose una densidad superior al 90%. La densidad relativa de las pastillas sinterizadas se calculó a partir de sus dimensiones y la densidad teórica obtenida con los parámetros de celda.

Para las medidas eléctricas, en general, ambas caras de las pastillas se pintaron con pasta de platino (Engerlhard INK6082) y se calcinaron entre 973 y 1273 K para eliminar la resina orgánica y conseguir una buena adherencia y conductividad de los electrodos de Pt. La temperatura de calcinación de los electrodos fue siempre inferior a la de sinterización de las pastillas, para evitar cambios microestructurales en las mismas.

2.4. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y TÉRMICA.

2.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La difracción de rayos- X es esencial tanto para el seguimiento de la síntesis en estado sólido después de los diferentes tratamientos térmicos, como para la determinación estructural de las fases una vez obtenidas.

Se ha hecho uso de dos difractómetros PANalytical (antiguamente Philips) que forman parte del Servicio Integrado de Difracción de Rayos-X de La Universidad de La Laguna (SIDIX). Estos dos equipos son:

a) Un Philips X'Pert con cargador automático de muestras, spinner y detector de centelleo, usando radiación $\text{CuK}\alpha_{1,2}$, para medidas de rutina.

b) Un Philips X'Pert PRO con monocromador primario y detector de tipo X'Celerator, para una mejor resolución estructural. El detector X'celerator proporciona una serie de ventajas respecto a los de centelleo. Gracias a la tecnología de detección RTMS (Real Time Multiple Strip), el tiempo requerido para obtener un difractograma puede reducirse a menos de un minuto, sin comprometer la resolución de la medida. Este equipo viene, también, equipado con un monocromador primario de haz incidente del tipo Johansson con un cristal orientado de Ge (111) que elimina la componente $\text{K}\alpha_2$ de la radiación. Este difractómetro, además, dispone de accesorios para el estudio de la muestra en transmisión con capilares, cámara de alta temperatura para trabajar entre RT y ~ 1673 K (Anton Paar TTK 450) y la posibilidad de trabajar en alto vacío ($\sim 5 \cdot 10^{-9}$ atm). También dispone de una cámara de baja temperatura que permite operar entre temperatura ambiente y 123 K en atmósfera de vacío o bien usando He como gas de purga.

Las medidas para estudios estructurales en este equipo fueron llevadas a cabo en el modo de alta resolución, usando sollar slip de 0.02 rad., máscara de 10 mm, y antiscatter slip de $1/4^\circ$. Los patrones de difracción fueron tomados entre 10 - 120° con un paso de 0.008 - 0.016° y tiempo de adquisición de 300-1000 seg/paso.

Los análisis estructurales se hicieron con el método de Rietveld (Rietveld 1969) utilizando el programa FULLPROFF (Rodríguez-Carvajal 2005) y el WinPlotr para visualización de los difractogramas (Roissnel 2005).

Para la identificación de las fases y representación de las estructuras se ha hecho uso, además, de los siguientes programas:

-X'Pert HighScore Plus (v. 2.0.1), 2004.

-FindIt (v. 1.3.3) con la base de datos cristalográfica ICSD (2004-02).

-Diamond (v. 2.1c), 1999.

Preparación de muestras

Los rayos-X de rutina para la identificación de las fases se realizaron en el X'Pert, depositando el producto sobre portamuestras de vidrio o silicio, no se tuvieron muy en cuenta la posible aparición de orientaciones preferenciales, ni se tuvo un cuidadoso control del tamaño de partícula, aunque se usó el *spinner* con lo que las posibles orientaciones preferenciales fueron minimizadas.

En los estudios de XRD para la obtención del tamaño de cristalito se depositaron las muestras en portamuestras de silicio, para evitar la componente amorfa que aparece en el background cuando se usan de vidrio.

Los estudios estructurales y obtención de parámetros de celda se llevaron a cabo en el X'Pert Pro usando polvo cerámico previamente molido y tamizado con un tamiz de 100 μm . Una pequeña cantidad de producto se deposita en portamuestras de silicio, presionando hasta obtener una superficie plana y evitar posibles orientaciones preferenciales. Cuando se disponía de suficiente material se usaron los portamuestras de retrocarga.

2.4.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

Los microscopios electrónicos se desarrollaron debido a las limitaciones de los microscopios ópticos, los cuales están limitados por la longitud de onda de la luz visible a magnificaciones de tan solo 1000 aumentos y resoluciones como máximo de 0.3 μm . La razón de esta limitación es la larga longitud de onda de la luz visible, mientras que la longitud onda asociada a una partícula acelerada es mucho menor, permitiendo diferenciar detalles por debajo del nivel atómico.

Un microscopio electrónico funciona de manera parecida a uno óptico, excepto que los electrónicos usan un haz de electrones focalizado, en vez de luz en el rango visible. El haz de electrones se acelera por un potencial positivo hacia la muestra, incidiendo sobre ésta como un haz muy fino y monocromático usando aperturas metálicas y lentes magnéticas. Dependiendo de cómo sea dispersado el haz de electrones, después de interactuar con la muestra, se puede clasificar la microscopía electrónica en diferentes técnicas: microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de electrones (SAED), espectroscopía de energía dispersada (EDS), cátodo-luminiscencia (CL), etc.

2.4.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido se usa para observar detalles superficiales de un objeto de dimensiones reducidas. Se utiliza para ver la forma, tamaño y organización de partículas muy pequeñas, pudiéndose detectar detalles de unos pocos nanómetros.

El funcionamiento es bastante sencillo y consiste en un haz de electrones muy fino de 2-50 nm de diámetros focalizado sobre la muestra y un detector que recoge la señal proveniente de la superficie de la muestra, dando lugar a una imagen.

En este trabajo se usaron dos microscopios electrónicos de barrido. Un Jeol JSM-6300 perteneciente al Servicio General de La ULL (SEGAI) y un JEOL-5300 de la Universidad de St. Andrews. Estos dos equipos tienen características similares, permitiendo trabajar a un potencial de aceleración de 3-30 kV con filamento de LaB₆ y resolución de 3 nm. Los dos equipos tienen acoplado un EDX (Oxford InstrumentsTM) que permiten hacer estudios de composición puntuales o por regiones.

Preparación de muestras

El SEM se ha utilizado para el estudio de la microestructura de muestras en forma de polvo, pastillas sinterizadas, láminas delgadas y materiales microporosos. Las primeras fueron preparadas tamizando una pequeña cantidad de polvo sobre cintas de grafito con la ayuda de un tamiz de 25 µm. Las muestras fueron tamizadas para evitar una acumulación importante de las partículas y poder ser más fácilmente estudiadas. Las cintas de grafito se fijaron sobre portamuestras de aluminio.

Las muestras sinterizadas en forma de pastilla fueron manualmente pulidas; primero con lijas de agua de carburo de tungsteno de diferente grosor y luego con pasta de diamante con tamaño de partícula desde 10 a 1 µm. Una vez pulidas se realizó un *etching* térmico para producir el revelado del grano. El *etching* térmico se realiza calentando la muestra a 50 grados por debajo de la temperatura de sinterización durante 15 min. Finalmente, las pastillas se depositan en cintas de grafico sobre los portamuestras de aluminio.

Las muestras al ser aislantes se quedan, generalmente, cargadas bajo el haz de electrones, disminuyendo la resolución de la imagen. Una de las maneras de evitar que se carguen es trabajando con bajos voltajes de aceleración, sin embargo, esto limita la resolución y los aumentos a los que se puede trabajar. Las muestras se recubrieron con una fina capa de oro de 1-5 nm de espesor, usando un *sputtering*. No obstante, las muestras en forma de pastilla después de recubrir con oro seguían teniendo problemas de cargas sobre su superficie, debido a que el oro se deposita preferentemente sobre la superficie de las pastillas, pero no en los laterales de la misma, impidiendo que haya un

buen drenaje de cargas desde la superficie. Para resolver este problema, el lateral de las pastillas y los bordes de la superficie fueron recubiertas con pintura de plata.

En muchos casos las pastillas fueron fracturadas superficialmente, se le hizo el *etching* térmico y fueron recubiertas con oro. De esta manera se obtuvieron imágenes con mayor resolución. Esto es debido a que en las pastillas pulidas con pasta de diamante, el oro depositado por *sputtering* queda en una capa muy fina con poco contacto con el material cerámico, mientras que en las muestras fracturadas la superficies es más rugosa, permitiendo que se deposite mejor el oro.

Los *films* de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ preparados sobre sustratos de cuarzo fueron también recubiertos con una pequeña película de oro y también se recubrió parte de su superficie con pintura de plata para evitar que se cargasen. Los *films* preparados sobre sustratos de silicio orientado no fueron recubiertos y se trabajó con un potencial de aceleración de 5-10 kV. En este caso el Si que es un semiconductor evita que las muestras se carguen con el haz de electrones.

2.4.2.2. Microscopía de transmisión (TEM).

El microscopio que se ha usado en este trabajo es un JEOL JEM 2011 perteneciente a la Universidad de St Andrews. El JEOL-JEM 2011 opera a 200 kV y está equipado con un goniómetro que permite la rotación de la muestra en el plano xy de $\pm 20^\circ$. La fuente de electrones es de LaB_6 y esta controlado por un ordenador FasTEMTM, el cual mantiene a los detectores automáticamente calibrados para el alineamiento de las lentes.

Los estudios que se pueden llevar a cabo con un microscopio de transmisión incluyen tres principales técnicas: difracción de electrones (SAEDs), imágenes (HRTEM) y espectroscopía EDS. La combinación de estas técnicas hace al TEM una herramienta muy útil para la caracterización de materiales sólidos. Por otro lado, existe la posibilidad de hacer simulaciones de imágenes de alta resolución usando un software específico para ello (MacTempas), el cual permite la comparación entre la imagen experimental y calculada a partir de las posiciones atómicas del material que es objeto de estudio.

Un microscopio de transmisión proporciona una imagen dimensional a escala atómica. La principal ventaja de esta técnica es que la organización de átomos en un material puede ser determinada a partir del *scattering* experimentado por los electrones, después de interactuar con el potencial causado por los átomos en la estructura.

2.4.2.2.1. Difracción de electrones (SAEDs).

Una estructura periódica de un cristal dará lugar a la difracción de electrones si se satisfacen las condiciones de Bragg. Una familia de planos cristalográficos difractaran de manera coherente al haz de electrones como ocurre en XRD ($2d \cdot \sin\theta = n\lambda$).

Los patrones de difracción de electrones (SAEDs) son una representación de la red recíproca de un material. Por tanto, las distancias en el espacio recíproco d^* pueden ser transformadas al espacio directo d_{hkl} por la ecuación:

$$d^* = \frac{\lambda \cdot l}{d_{hkl}} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde l es la constante de cámara que depende de la longitud de onda de los electrones, λ (0.0251 Å, cuando se trabaja a 200 kV) y del propio equipo. La constante de cámara se determina usando una muestra patrón con constantes de red conocidas.

La difracción de electrones tiene los mismos principios que la difracción de rayos-X y por tanto puede usarse para determinar parámetros de celda y posiciones atómicas. La mayor ventaja que presenta la difracción de electrones frente a los rayos-X es la mejor exactitud en la determinación de superestructuras, además de ser más sensible a los elementos ligeros como el oxígeno. Por otro lado, los SAEDs dan más información sobre la estructura local, mientras que la difracción XRD da una estructura promedio del material. Esto hace que la difracción de electrones, junto con las imágenes de alta resolución sea una herramienta muy útil para el estudio de defectos, texturas de microdominios, *microtwinning*, etc. La difracción de electrones es también una buena técnica para la determinación de grupos espaciales. Permite diferenciar entre familias de reflexiones, por ejemplo la reflexión (100) aparece separada de la (010) en materiales con estructura cúbica, además del estudio de ausencias sistemáticas en algunas reflexiones.

2.4.2.2.2. Espectroscopía de dispersión de electrones (EDS).

La espectroscopía de dispersión de electrones se basa en las características de emisión de rayos-X de cada elemento. El haz de electrones interactúa con la muestra, y debido a la energía del haz, los átomos del material generan radiación de rayos-X. Esta radiación es característica y diferente para cada elemento de la tabla periódica, siendo recogida por un detector semiconductor de Si. Cuando la radiación de rayos-X interacciona con el detector se produce un salto de electrones de la banda de valencia a la de conducción, formándose pares electrón-hueco. El número de pares electrón-hueco formados es función de cada elemento y del *gap* del semiconductor. La carga recogida en

el detector durante un periodo de tiempo se convierte a voltaje dando lugar al espectro de EDS.

Esta técnica permite la posibilidad de conocer la composición y proporción elemental en una región determinada de la muestra que está siendo estudiada por difracción de electrones. Esto es bastante útil, porque en un material policristalino preparado por estado sólido pueden quedar pequeñas impurezas no detectables por XRD, y sin un conocimiento de la composición de la muestra es bastante difícil hacer una buena interpretación de los resultados obtenidos por TEM.

2.4.2.2.3. Simulación de imágenes.

Las imágenes de alta resolución se pueden simular usando un software específico, permitiendo comparar los modelos estructurales obtenidos con otras técnicas de difracción. El software que se ha usado, MacTempas (v. 3.1.1) (Kilaas 2003) se basa en la reconstrucción de las interacciones del haz de electrones con la muestra, a partir de las funciones de onda de los electrones después de irradiar la muestra. La imagen simulada se obtiene de las correspondientes posiciones atómicas de la estructura que se determinan normalmente mediante otras técnicas de difracción. Se deben introducir una serie de parámetros en el programa: las posiciones atómicas, eje de zona y espesor de la muestra. También es necesario introducir las condiciones ópticas: astigmatismo y foco, para obtener un buen contraste con la imagen real de HRTEM. Estas condiciones deben ser optimizadas por el operador.

2.4.2.2.3. Análisis de las imágenes de HRTEM.

Las imágenes de TEM de alta resolución fueron analizadas con el programa DigitalMicrograph v.3.4.4 (Meyer 1999). Este programa permite estudiar las imágenes por regiones, para la posible búsqueda de defectos o cambios microestructurales locales en un cristal. En la Fig. 2.4a se presenta una imagen de TEM de una fase con composición $\text{La}_{1.99}\text{K}_{0.01}\text{Mo}_2\text{O}_9$ en el eje de zona [1-10]. Las distancias entre planos se pueden medir a partir de la variación de intensidad de las columnas de átomos, como se puede observar en la Fig. 2.4b y comparar estas distancias con las obtenidas mediante la difracción de electrones. También se puede hacer la transformada de Fourier de la imagen, para obtener el correspondiente patrón de difracción de electrones (Fig. 2.4c) y

poder comparar con el obtenido a partir de la difracción de electrones (Fig. 2.4d) y ver si hay alguna variación en la microestructura en las diferentes regiones del cristal.

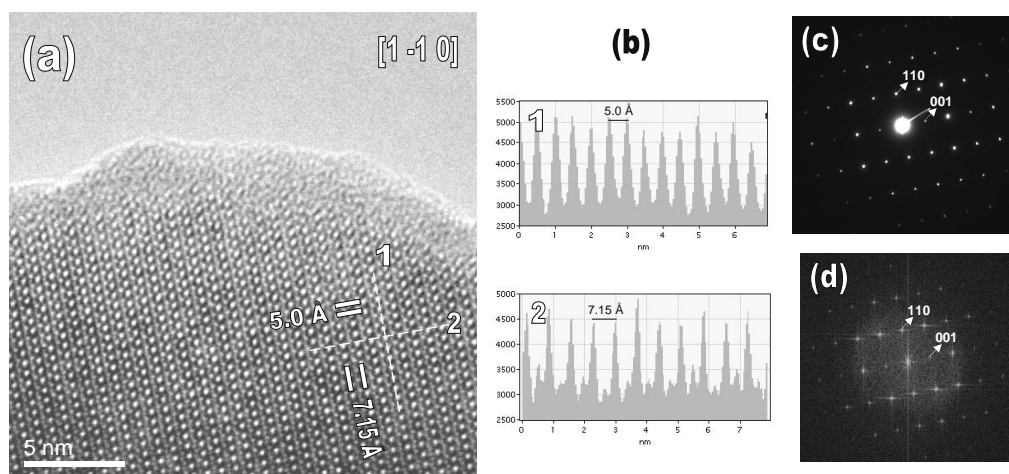


Fig. 2.4. Imagen de TEM de alta resolución para una muestra de composición, $\text{La}_{1.99}\text{K}_{0.01}\text{Mo}_2\text{O}_9$, en el eje de zona $[1-10]$ (a), variación de la intensidad de las columnas de átomos en las direcciones indicadas en la imagen con 1 y 2 (b), difracción de electrones del cristalito a baja magnificación (c) y transformada de Fourier de la imagen (d).

Preparación de muestras.

Las muestras para el estudio por TEM se prepararon a partir de la suspensión de una pequeña cantidad de producto en acetona. Unas gotas de esta suspensión se depositan con una pipeta en un *grid* de cobre, cubierto con una delgada capa de carbón perforado.

2.4.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X.

La técnica de XPS se basa en la radiación de un sólido en alto vacío con rayos-X blandos monoenergéticos y en la energía emitida por los electrones de los átomos por efecto fotoeléctrico. Los electrones emitidos por los átomos presentan una energía cinética: $E = h\nu - BE - \phi$, donde $h\nu$ es la energía de los fotones, BE , la energía de ligadura de los electrones en los orbitales atómicos donde se arrancan, y que corresponde a la diferencia de energía entre el estado inicial y final, después de que el fotoelectrón abandone el átomo y ϕ es la función de trabajo del espectrofotómetro.

El XPS es una técnica superficial, debido a que los rayos-X interactúan tan solo con las capas atómicas más externas. Como cada elemento tiene un conjunto único de

energías de ligadura, el análisis por XPS puede usarse para identificar y determinar la concentración y estado de oxidación de los elementos en la superficie.

La *BE* de un electrón interno en un átomo depende del estado de oxidación del elemento químico y la posición de un pico puede variar varios eV al pasar de un estado de oxidación a otro. Además, el *BE* de los átomos puede presentar un pequeño desplazamiento dependiendo del entorno químico.

Los espectros XPS se han realizado con un espectrómetro Physical Electronics PHI-5700 en la Universidad de Málaga. El equipo viene equipado con una fuente dual de radiación de rayos-X de Mg- K_{α} ($h\nu=1253.6$ eV) y de Al- K_{α} ($h\nu=1483.6$ eV). Los espectros se registraron en un ángulo de 45° con un analizador hemisférico multicanal Electronics modelo 80-365B, que opera a un paso de energía constante de 25.9 eV. Durante la toma de datos se mantuvo una presión residual en la cámara de ionización por debajo de $1.3 \cdot 10^{-7}$ Pa. La energía de ligadura se determinó con una precisión de ± 0.1 eV, usando como referencia la señal C(1s) del carbono adventicio a 284.4 eV.

Para el análisis de los datos se utilizó el software PHI ACCES ESCA-V6.0 F. El espectro se ajustó usando curvas Gauss-Lorentz para determinar de forma adecuada las energías de ligadura del nivel interno de los diferentes elementos.

En este trabajo de investigación, la técnica de XPS se ha usado para conocer los estados de oxidación del Mo en muestras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, tratadas en diferentes condiciones oxidantes y reductoras. El Mo puede presentar diferentes estados de oxidación desde +6 hasta +3. El conocer que estado de oxidación adopta cuando se reduce es de gran importancia para estudiar la estabilidad de estos materiales.

2.4.4. ANÁLISIS TÉRMICO.

El Servicio de Análisis Térmico de la ULL (SAT-SEGAI) dispone de varios equipos para la caracterización térmica de materiales que incluyen: un calorímetro de potencia compensada (DSC), un analizador termogravimétrico (TG/DTA) y un analizador termomecánico (TMA). Todo ellos de la empresa Perkin Elmer y de la serie Pyris Diamond. Las características técnicas de cada uno se describen a continuación.

2.4.4.1. Medidas termogravimétricas (TG/DTA).

El Diamond TG/DTA es un equipo que permite hacer medidas simultáneas de termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (DTA). Puede operar desde temperatura ambiente hasta los 1773 K, y con rampas de calentamiento/enfriamiento que

van desde 0.1 hasta 100 K/min. El sistema simultáneo de TG/DTA puede ser usado para aplicaciones tales como oxidaciones, pérdidas de agua, análisis de composición, etc.

Para muestras orgánicas que descomponen a baja temperatura (<873 K) se emplean crisoles de aluminio desechables, mientras que para más alta temperatura se usan crisoles de Pt o alúmina, dependiendo del tipo de material a estudiar. La máxima masa recomendable para utilizar en este equipo es de 200 mg con una precisión de medida de 0.2 µg en pérdida/ganancia de peso y 0.006 µV en las medidas de DTA (según el fabricante).

El equipo puede trabajar con una gran variedad de gases (aire, N₂, Ar, O₂, 5%H₂/Ar, NH₃, 5%CH₄/Ar, y mezcla de estos), para ello hace uso de un mezclador de gases que se controla con el software del equipo. Además, el TG/DTA tiene acoplado un espectrómetro de masas QuadStar 422 (marca Pfeiffer), para identificar la especie/s que se están desprendiendo o absorbiendo en cada momento de la muestra.

El versátil software del equipo (MUSE v. 2.01) permite hacer medidas con diferentes rampas de calentamiento/enfriamiento, estabilización y el uso en cada rampa de distintos gases. Esto es muy útil para el estudio de estabilidad de los materiales en diferentes atmósferas.

Este equipo se ha utilizado para estudiar la descomposición de los precursores y conocer la temperatura óptima de cristalización, así como en la determinación del grado de hidratación en nitratos y otros reactivos que son higroscópicos y/o absorben CO₂ o cuya concentración catiónica no está bien definida en algunos casos, como es el caso de reactivos en estado líquido.

2.4.4.2. Análisis calorimétricos (DSC).

El Pyris Diamond DSC es un analizador calorimétrico de potencia compensada de muy alta resolución y sensibilidad. En este diseño, la muestra y la referencia van en dos pequeños hornos de Pt independientes. Esto permite hacer medidas directas de cambios entálpicos, a partir del flujo de calor experimentado por la muestra.

Los DSC de potencia compensada tienen una mayor sensibilidad para el estudio de transiciones de fase poco energéticas, dando lugar a picos de transición muy simétricos, además de tener la ventaja de que la línea base es prácticamente lineal con la temperatura.

El equipo permite trabajar en un amplio rango de temperatura, desde 103 K hasta 973 K y en diferentes gases de purga (p.e. N₂, Ar, aire, etc.). Por debajo de temperatura

ambiente se usa He como gas de purga, debido a su mejor conductividad térmica. El equipo puede operar en isotermas para estudios de cristalización y en barridos a muy alta y baja velocidad (± 200 K/min), siendo muy útil para hacer estudios cinéticos de transiciones de fase.

Se disponen también de diferentes tipos de crisoles, dependiendo del tipo de muestra a estudiar. Estos crisoles de aluminio, acero o Pt son planos y se cierran con tapas del mismo material, para garantizar un buen contacto térmico con los hornos del calorímetro. Se pueden, también, cerrar herméticamente bajo presión, permitiendo, además, el estudio térmico de materiales en estado líquido.

El DSC ha sido calibrado con diferentes muestras patrones: Indio y Zinc cuyas temperaturas de transición y entalpías son: 429.60 K y 28.450 W/g para el Indio y 692.67 K y 108.370 W/g para el Zinc. Para el rango de baja temperatura se usó como muestra patrón el ciclohexano con una temperatura de transición de 185.94 K. La línea base calorimétrica y la temperatura de los hornos fueron también calibradas.

2.4.4.3. Análisis termomecánicos (TMA).

El analizador termomecánico (TMA) permite determinar cambios de dimensiones en los materiales, en función del tiempo, temperatura y presión. Se usa para medir cambios en longitud, anchura y volumen de los materiales.

El equipo viene con una gran variedad de accesorios que permiten hacer diferentes tipos de experimentos, incluyendo, coeficientes de expansión térmicos, transiciones de fases estructurales, transiciones vítreas, medidas de relajación-fatiga para el estudio de la resistencia mecánica de los materiales a ciclos de esfuerzo, medidas del módulo de Young, etc. Puede operar desde temperatura ambiente hasta los 1773 K, y con rampas de calentamiento/enfriamiento que van desde los 0.1 hasta los 100 K/min. La sensibilidad del equipo a las variaciones de longitud es de 0.02 μm .

Este equipo se ha usado para hacer básicamente dos tipos de experimentos. En primer lugar, para la determinación de los coeficientes de expansión térmicos de los materiales cerámicos y en segundo lugar para obtener la temperatura óptima de sinterización de los materiales policristalinos.

Para las medidas de coeficiente de expansión se prepararon pastillas densas de 6-8 mm de espesor y ~5 mm de diámetro. Las medidas fueron tomadas durante los ciclos de enfriamiento/calentamiento entre temperatura ambiente y 1173 K, a una velocidad de 1 K/min. Los estudios de sinterización se llevaron a cabo en muestras policristalinas prensadas a 180 MPa en pastillas de 6 mm de diámetro y aproximadamente 6-8 mm de espesor. Las medidas se llevaron a cabo con una rampa de calentamiento de 5 K/min, entre temperatura ambiente y 1273-1523 K.

2.4.5. ANÁLISIS DE SUPERFICIES Y PARTÍCULAS.

Recientemente, se ha puesto en marcha en los Servicios Generales de la ULL un laboratorio de caracterización de partículas y superficies, que incluye a los siguientes equipos de la empresa Micromeritics: dos analizadores de superficie (GEMINIS V, ASAP 2020), un porosímetro de mercurio (AUTOPORE IV), un picnómetro de gases, un microdurómetro, etc. Estos equipos, aunque tienen numerosas aplicaciones se han usado en este trabajo, básicamente para dos tipos de experimentos: la determinación de la superficie específica BET de los materiales policristalinos obtenidos por métodos de precursores y la determinación de la porosidad y tamaño medio de poro de los materiales microporosos estudiados en el capítulo IX.

2.4.5.1. Determinación de la superficie BET.

El GEMINI V es un analizador de superficie que permite obtener la isoterma de absorción en un tiempo relativamente corto, usando la técnica de volumen estático (Webb 1997). Es un equipo de rutina comparado al ASSAP, pero aún así mide superficies específicas con gran resolución, además de poderse llevar a cabo medidas de materiales con áreas superficiales muy pequeñas, sin la necesidad de usar kriptón. A diferencia del GEMINI, el ASAP 2020 permite hacer medidas de adsorción y desorción de gases con mayor resolución. Ambos equipos disponen de un software para la adquisición y análisis de los datos. Los datos experimentales se pueden tratar con diferentes modelos, aunque para los materiales aquí estudiados se usó el modelo BET (Brunauer 1938, Webb 1997).

Los materiales antes de ser medidos fueron desgasificados a 473 K bajo un caudal constante de N₂ seco durante varias horas.

2.4.5.2. Porosimetría de mercurio.

La porosimetría de mercurio es una de las herramientas más utilizadas para la caracterización de materiales porosos. La técnica se basa en la intrusión y extrusión de una cantidad conocida de mercurio dentro de una estructura porosa bajo una presión controlada. El mercurio no tiende a entrar espontáneamente dentro de un material debido a su baja capilaridad, y por tanto, se requiere de una presión inversamente proporcional al tamaño de poro para hacer que el mercurio entre. A partir de la curva presión frente al volumen de intrusión, el software del equipo genera el volumen y distribución de poros usando la ecuación de Washburn (Washburn, 1984). El software del AUTOPORE V incluye diferentes modelos para el análisis de los datos y proporciona diferentes parámetros con los que se puede caracterizar a un material poroso: el volumen total de poros, el área superficial y diámetro medio de los mismos, densidad de la muestra, etc. El equipo es capaz de determinar tamaños de poros a baja presión de 360 hasta 3.6 μm y alta presión desde 6 hasta 0.0055 μm .

2.5. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.

La caracterización electroquímica de los conductores de ion óxido es fundamental para estudiar las diferentes contribuciones a la conductividad y el rango de estabilidad de los materiales, para su posible aplicación como electrolito sólido.

Generalmente, la conductividad total de un conductor de ion óxido es suma de varias contribuciones: iónica y electrónica. Para los electrolitos aplicados a pilas de combustible es deseable que la contribución iónica sea lo más alta posible para evitar las pérdidas óhmicas en la celda. Mientras que la contribución electrónica debe ser muy pequeña para que no haya cortocircuito entre el ánodo y el cátodo y la consecuente pérdida de eficiencia. Por tanto, para un electrolito sólido es importante conocer los números de transporte de cada una de las especies conductoras presentes en función de la temperatura, y la presión parcial de O_2 . Para este estudio se requiere el uso de diferentes técnicas electroquímicas que se describen detalladamente a continuación. La mayor parte de estas técnicas se han ido introduciendo en La Universidad de La Laguna durante el transcurso del trabajo experimental de esta memoria, por eso la descripción de las técnicas se ha hará con sumo detalle, incluyendo el análisis de los datos experimentales.

2.5.1. MECANISMOS DE CONDUCCIÓN IÓNICA.

Existen básicamente tres mecanismos de conducción por el cual las vacantes de oxígeno se mueven en la red de un óxido sólido. Los iones óxido pueden saltar desde un sitio de la red ocupado hasta una vacante adyacente debido a procesos de activación térmica (Fig. 2.5a). Existe también la posibilidad de que los iones óxido se muevan entre posiciones intersticiales (Fig. 2.5b) o bien entre vacantes e intersticios (Fig. 2.5c).

La facilidad de los iones óxidos para moverse, determina la viabilidad del material como conductor iónico. La movilidad de los iones depende directamente de la energía de activación y la temperatura, a partir de la relación:

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 2.2})$$

siendo E_a la energía de activación y μ_0 un factor pre-exponencial que depende de factores tales como: distancia de salto, número de vacantes vecinas, etc.

La movilidad de los iones se puede relacionar con la conductividad mediante la ecuación de Arrhenius (Almond 1983).

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 2.3})$$

La representación de $\ln(\sigma T)$ frente a $1/T$ es una línea recta de cuya pendiente se puede obtener la energía de activación. En el caso de que haya más de un mecanismo de conducción con la temperatura habrá un cambio de pendiente en esta representación.

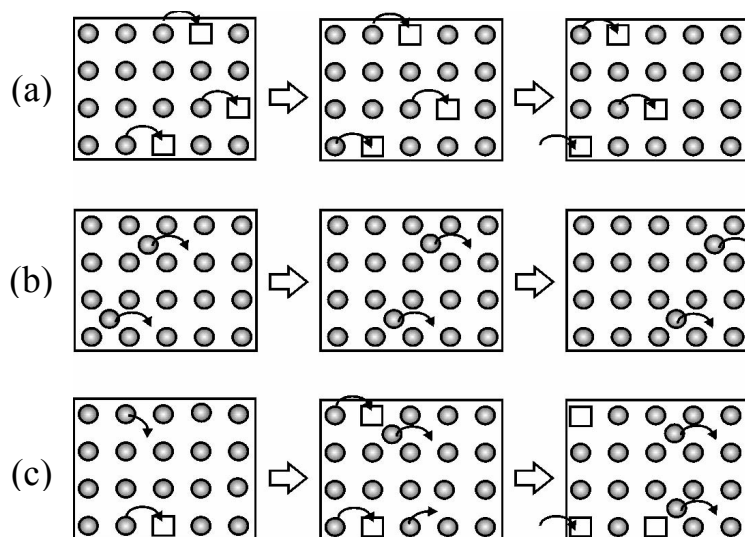


Fig. 2.5. Posibles mecanismos de conducción en óxidos sólidos: por vacantes (a), posiciones intersticiales (b) y vacantes-intersticios (c).

Todos los óxidos tienen vacantes de oxígeno por encima de los 0 K, debido a la entropía del sistema, y pueden ser de diferente tipo. Los defectos de Schottky consisten en pares de vacantes aniónicas y catiónicas, de manera que se conserva la neutralidad de la red. Los defectos de Frenkel involucran la generación de una vacante de oxígeno de la red y la ocupación de un hueco intersticial. Es decir, un ión O^{2-} pasa de una de posición de la red a un hueco intersticial. Estos dos tipos de vacantes son intrínsecas al material.

Una manera de aumentar la conductividad iónica en los óxidos es mediante la creación de vacantes extrínsecas en la estructura. Esto se puede hacer por la sustitución en la red de cationes de similar radio iónico y estado de oxidación inferior, de manera que para conservar la electroneutralidad de la red se generan vacantes de oxígeno extrínsecas al material. La introducción de iones aliovalentes/vacantes no puede ser muy elevada por varias razones. La introducción de una gran cantidad de vacantes puede distorsionar la red, produciendo el colapso de la estructura, además, una excesiva concentración de vacantes provoca también una disminución de la conductividad, como consecuencia de las interacciones vacante-dopante. Esto ocurre porque las vacantes tienden a concentrarse

entorno a los dopantes formando clusters y limitando su movilidad (Kilner 1982, Burggraaf 1982).

La introducción de vacantes se usa también en materiales que presentan transiciones de fase, como es el caso del Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ y $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (Abraham 1990, Kharton 2001, Lacorre 2000). La transición de fase en estos materiales está asociada a una organización de la subred de oxígeno a baja temperatura. En general, esta se puede suprimir mediante la introducción de dopantes que estabilizan la fase de más alta temperatura, debido a que las vacantes introducidas producen un desorden en la subred de oxígeno. Además, la fase de alta temperatura suele ser más conductora y estabilizándola se conseguirá una mayor conductividad a más baja temperatura. Por otro lado, es importante suprimir la transición de fase, ya que es perjudicial para fines prácticos. El estrés que sufre el material durante los cambios de fases en sucesivos ciclos de enfriamiento/calentamiento pueden llegar a degradar al material, dando lugar a la formación de fracturas.

2.5.2. DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD TOTAL.

La conductividad eléctrica es una magnitud característica de cada material que se puede determinar conociendo la resistencia eléctrica al paso de una corriente. Para un material con una geometría determinada (p.e. cilíndrica, rectangular, etc.), la resistencia eléctrica se puede calcular con la ley de Ohm, aplicando una diferencia de potencial (V) a la muestra, y midiendo la corriente que pasa a través de ella (I).

$$R = \frac{V}{I} \quad (\text{Ec. 2.4})$$

siendo la conductividad:

$$\sigma = \frac{L}{S \cdot R} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

donde L es el espesor de la muestra y S su superficie.

Sin embargo, para un conductor iónico este método de dos contactos no se puede aplicar para medir la conductividad total. Al aplicar un potencial constante, los iones O^{2-} y vacantes V_{O} se mueven hacia los electrodos positivo y negativo, respectivamente. Este movimiento produce la polarización del material, debido a la acumulación de cargas opuestas en los electrodos del mismo que hace que a la resistencia del electrolito se le sume una resistencia de polarización, de manera que la resistencia determinada con un método *dc* de 2 puntas es mayor que la real.

Para el estudio de la conductividad de materiales iónicos y semiconductores, existen distintos métodos de medida, pero uno de los más utilizados es el de la espectroscopía de impedancia compleja. Este método tiene numerosas aplicaciones en muchos materiales, que van desde el transporte de materia, medidas de difusión, corrosión, propiedades eléctricas, hasta defectos microestructurales e influencia de la composición sobre la conductividad. Además, se puede usar para el estudio de sistemas tan variados como sensores químicos, pilas de combustible o para investigar el comportamiento de las membranas en células vivas. Experimentalmente, los datos de impedancia son obtenidos para un determinado sistema y luego estos son analizados matemáticamente, basándose en un modelo físico que predice la impedancia teórica $Z_t(w)$, o bien comparando los datos con la impedancia de un circuito equivalente teórico $Z_{ec}(w)$ (West 1997). Este método de medida es muy sencillo, tan solo necesita muestras con una determinada forma geométrica, además las medidas son fáciles de automatizar. La principal desventaja deriva de las posibles interpretaciones que se pueden hacer de los resultados. Existen otros métodos alternativos para determinar la conductividad, como el método Van der Pauw (aplicable también a materiales semiconductores). Este método de 4 contactos ha sido usado también en el presente trabajo de investigación.

2.5.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA.

El método más común que se utiliza para medir la conductividad eléctrica en sólidos iónicos es el de la espectroscopía de impedancia compleja, que ha sido detalladamente descrito por J. R. Macdonald (MacDonald 1953, 1987). Esta técnica se basa en la aplicación de un campo alterno de frecuencia variable y amplitud muy pequeña sobre la muestra. La corriente a través del electrolito debe mantenerse pequeña, para evitar problemas como la polarización de electrodos y dañar irreversiblemente el material por un paso excesivo de corriente.

El potencial que se aplica sobre la muestra es de la forma:

$$\tilde{E}(t) = E_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

siendo E_0 amplitud del voltaje aplicado y w la frecuencia angular variable.

La corriente medida a través de la muestra es también función de la frecuencia:

$$\tilde{I}(t) = I_0 \cdot e^{i(\omega t + \theta)} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

siendo θ el desfase entre el potencial aplicado y la corriente. Este valor es igual a cero en el caso de que solo haya componente resistiva y no capacitiva, como es el caso de un metal.

Se define la impedancia, como el cociente entre $E(t)$ y $I(t)$.

$$\tilde{Z}(\omega) = \frac{\tilde{E}(t)}{\tilde{I}(t)} = |Z|e^{-i\theta} \quad (\text{Ec. 2.8})$$

La impedancia expresada en forma vectorial, puede separarse en componentes real e imaginaria en el plano complejo de impedancias, como:

$$\tilde{Z}(\omega) = |Z|\cos\theta - i|Z|\sin\theta = Z' - iZ'' \quad (\text{Ec. 2.9})$$

La representación de la parte imaginaria de la impedancia $Z''(\omega)$ frente a la parte real $Z'(\omega)$ en el plano complejo de impedancias, se conoce como diagramas de Nyquist. El diagrama de Nyquist más sencillo se encuentra en materiales monocristalinos con un único mecanismo de conducción. En este caso la representación en el plano de impedancias complejo es un semicírculo de radio R_b , igual a la resistencia del material y con centro en el eje real ($R_b/2, 0$). Los puntos situados a la derecha del diagrama corresponden a los de menor frecuencia, de manera que R_b es la resistencia óhmica en corriente continua del material (Fig. 2.6a).

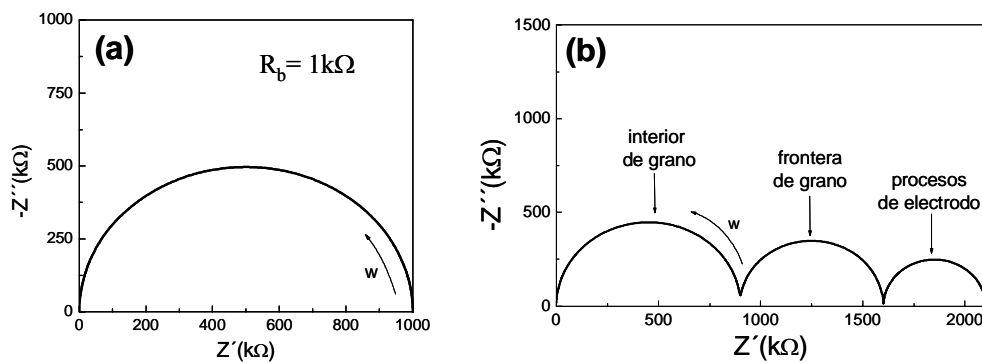


Fig. 2.6. Diagramas de Nyquist de un material con una única contribución (a) y diferentes contribuciones a la impedancia total (b).

En materiales policristalinos, las especies conductoras deben moverse por el interior de los granos y por las interfases entre éstos. La resistencia que se encuentran los iones en el límite de grano es diferente al interior de grano y tienen asociada también una capacidad diferente. Esto hace que en los espectros de impedancia aparezcan dos arcos, uno asociado al interior de grano (*bulk*) y otro a la frontera de grano (*grain boundary*). Suelen aparecer también otros procesos a muy baja frecuencia, debidos a la difusión de los iones óxido y a los procesos de transferencia de carga que ocurren en la interfaz electrodo/electrolito (Fig. 2.6b). Para el caso ideal mostrado en la Fig. 2.6b, donde los procesos aparecen separados, la resistencia de cada una de estas contribuciones se puede

obtener fácilmente a partir de la intercepción de cada semicírculo con el eje real. La capacidad de estos procesos se puede también determinar, a partir de las frecuencias de los máximos del espectro de impedancia, según la siguiente relación:

$$f_{\max} = \frac{1}{2\pi RC} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

Pero generalmente, los diferentes procesos no aparecen tan separados como se muestra en este caso ideal, como veremos en el siguiente apartado.

2.5.3.1. Ajuste con Circuitos Equivalentes.

Para un solo proceso es posible estudiar el sistema usando un circuito equivalente formado por una resistencia y un condensador en paralelo.

La impedancia de un circuito RC viene dada por:

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R} + jwRC} \quad (\text{Ec. 2.11})$$

siendo R la resistencia, C la capacidad y w la frecuencia angular. La componente real e imaginaria de la impedancia se puede escribir como:

$$Z' = \frac{\frac{1}{R}}{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (wRC)^2} \quad Z'' = \frac{wRC}{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (wRC)^2} \quad (\text{Ec. 2.12})$$

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

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \frac{R^2}{4} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

De donde se demuestra que un circuito (RC) es un semicírculo en el plano complejo de impedancias con radio $R/2$ y centro en $(R/2, 0)$.

En materiales policristalinos donde existen diferentes procesos, se pueden utilizar combinaciones de elementos (RC) para estudiar a cada uno de ellos por separado. Esto fue lo que hizo Bauerle (Bauerle, 1969), quien propuso un modelo basado en circuitos (RC) en serie, tantos como procesos aparezcan en el espectro de impedancias. De esta manera se podrían extraer los valores de capacidad y resistencia de cada proceso.

En la figura 2.7 se muestra un espectro de impedancia simulado con el programa *Zview* (Johnson 2002), usando tres circuitos RC en paralelo y con similares frecuencias de relajación, así como la deconvolución de los diferentes procesos.

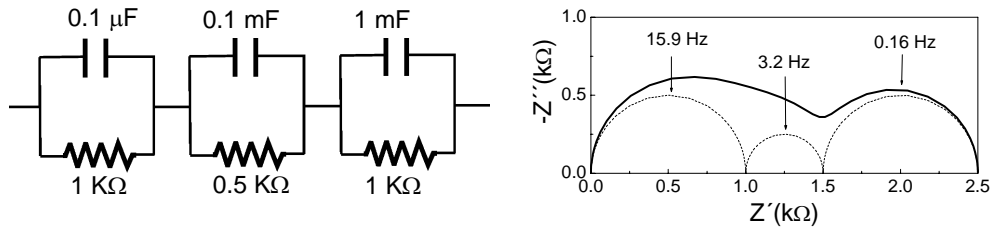


Fig. 2.7 Circuito equivalente formado por tres elementos RC en serie (izquierda). Espectro de impedancia simulado con los valores de R y C mostrados en el circuito equivalente (derecha). Los valores de frecuencia de relajación se muestran en el gráfico.

La asignación de cada circuito (RC) a un determinado proceso se hace a partir de los valores de capacidad. Los procesos de interior de grano suelen tener capacidades del orden de pF, mientras que el límite de grano presenta una capacidad en el rango del nF.

En la tabla siguiente se resumen los típicos valores de capacidad para los diferentes procesos que tienen lugar en un material cerámico (Irvine 1990).

Table 2.1. Valores típicos de capacidad para los diferentes procesos de un material cerámico.

proceso	Capacidad ($F \cdot cm^{-1}$)
Interior de grano	10^{-12}
Fases secundarias	10^{-11}
Límite de grano	$10^{-8} - 10^{-11}$
Interfaz material/electrodo	$10^{-5} - 10^{-7}$
Reacciones electroquímicas	10^{-4}

Generalmente, la combinación de circuitos (RC) no funciona bien para simular una determinada respuesta y ajustar los datos experimentales. Esto es debido a que los diferentes procesos no tienen su centro en el eje real del plano complejo, sino que aparece frecuentemente desplazado por debajo del eje real, como consecuencia de que la frecuencia de relajación no tiene un valor único, sino que es una distribución discreta alrededor de un determinado valor. El ángulo de depresión, ϕ , desplazamiento del centro del arco respecto al eje real, está relacionado con la anchura de la distribución de tiempos de relajación.

Los primeros en estudiar este problema fueron K. S. Cole y R. H. Cole (Cole 1941) quienes modificaron el modelo clásico de Debye (Albella 1982) e introdujeron por primera vez el concepto de distribución de tiempo de relajación.

A partir del modelo de Cole-Cole, se define el Elemento Constante de Fase (CPE=Q), cuya impedancia es de la forma:

$$Z_Q = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (\text{Ec. 2.14})$$

donde n toma valores en el intervalo, $0 \leq n \leq 1$, y está relacionado con el ángulo de depresión ϕ . Para el caso particular ($n=1$), nos queda el mismo valor de impedancia que el de un condensador.

Se puede encontrar una relación entre la capacidad real, C , y la pseudocapacitancia, Q , comparando sus frecuencias de relajación (Chinarro 2003).

$$\omega_i = (R_i C_i)^{-1} = (R_i Q_i)^{-1/n_i} \quad (\text{Ec. 2.15})$$

y finalmente

$$C_i = Q_i^{1/n_i} (R_i)^{(1-n_i)/n_i} \quad (\text{Ec. 2.16})$$

De los valores de capacidad se puede obtener la permitividad relativa, ϵ_r , del material como:

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot L}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (\text{Ec. 2.17})$$

2.5.3.2. Otros métodos de análisis para las medidas de impedancia.

La identificación y el ajuste de los diferentes procesos en un espectro de impedancia, resulta difícil con circuitos equivalentes, cuando las frecuencias de relajación son muy próximas entre sí. Por lo que se han propuesto diferentes representaciones para resolver procesos que aparecen muy solapados en los espectros de impedancia.

West *et col.* propusieron un método basado en las combinaciones de la representación espectroscópica de las componentes imaginarias de la impedancia Z'' y el módulo eléctrico M'' (Sinclair 1989, Irvine 1990). Este método puede ser usado para probar la homogeneidad eléctrica de los materiales. Además, el análisis cuantitativo del espectro se obtiene a partir de los picos de Debye en las representaciones de M'' y Z'' vs. $\log(f)$, considerando que Z'' es directamente proporcional a R , mientras que M'' es inversamente proporcional a C .

Abrantes (Abrantes 2000a, 2000b) demostró la ventaja de la representación de $\log(\tan\theta)$ vs. $\log(f)$ para diferenciar las componentes de interior de grano, límite de grano y procesos de electrodo. Además de comentar las limitaciones que presentan las representaciones en el plano complejo [Z'' vs. Z'] y [$\log(Z'')$ vs. $\log(f)$], el módulo eléctrico [$\log(M'')$ vs. $\log(f)$] y admitancia [$\log(Y'')$ vs. $\log(f)$]. Todas estas representaciones, como comentamos anteriormente, se basan en diferenciar los diferentes procesos, a partir de los máximos que aparecen en tales representaciones; sin embargo cuando las frecuencias de relajación son muy próximas estas representaciones dejan de ser útiles.

Schichlein *et al.* propusieron un método de deconvolución para los diferentes procesos. La distribución de tiempos de relajación puede ser calculada directamente a partir de los datos experimentales de impedancia, sin ninguna suposición sobre la estructura interna del sistema en la forma de circuitos equivalentes (Schichlein 2002). El punto de partida es un modelo hecho por circuitos RC en serie y la ecuación de deconvolución se obtiene a través del tratamiento de Fuoss y Kirkwood (Fuoss 1941). Aplicando la transformada de Fourier para trabajar en el espacio recíproco y aplicando posteriormente un filtro Hanning para evitar amplificación de los errores numéricos. Después del filtro, la transformación de Fourier inversa da la función de distribución.

Una representación alternativa ha sido propuesta por J. Ruíz-Morales *et al.* para obtener el número de procesos involucrados en un espectro y los valores de los parámetros de partida, para un posterior ajuste no lineal por mínimos cuadrados (Ruiz Morales, 2004, 2005b). Este método puede usarse cuando el número de procesos no es sencillo de identificar por medio de representaciones más comunes, como la impedancia o el módulo eléctrico. Esta nueva representación se basa en la derivada de la tangente del ángulo de fase $\log[\tan(\theta)]$, permitiendo discriminar procesos que estén muy solapados con frecuencias de relajación separadas en 1-2 ordenes de magnitud. Los diferentes parámetros obtenidos por este método se pueden usar para un posterior ajuste no lineal con circuitos equivalentes, de esta manera se puede llegar a una solución más rápidamente.

2.5.4. MODELO DE BRICK-LAYER.

El modelo más utilizado para interpretar los espectros de impedancia de un material cerámico es el conocido como modelo de bloques “*brick layer*” (Fleig 1998). En el modelo de *brick-layer* se supone que el material cerámico está formado por un tamaño de grano medio, D_g , considerando la conductividad en el interior de grano la misma para todos los granos, y que están separados entre sí por otra fase (*grain boundary*) con una

resistividad mucho mayor que la del interior de grano (Fig. 2.8). El límite de grano generalmente tiene una conductividad de hasta dos órdenes de magnitud inferior a la del interior de grano. La alta resistividad del límite de grano es normalmente asociada a pequeñas impurezas (e.g. SiO₂ o segregaciones de fase) que se concentran alrededor del mismo (Van Dijk 1981, Boutz 1994).

La conductividad total de un material cerámico viene dada por:

$$\sigma_t = \frac{L}{(R_{ig} + R_{lg}) \cdot S} \quad (\text{Ec. 2.18})$$

donde R_{ig} y R_{lg} son la resistencia del interior y límite de grano, respectivamente, que pueden obtenerse por separado a partir de las medidas de espectroscopía de impedancia.

La conductividad del interior de grano puede ser obtenida como:

$$\sigma_{ig} = \frac{D_g \cdot N}{R_{ig} \cdot S} \quad (\text{Ec. 2.19})$$

donde D_g es el diámetro medio de grano y N es el número de granos a través del material por el que pasa la corriente eléctrica (Fig. 2.8).

Teniendo en cuenta que el espesor del límite de grano, δ_{lg} , es normalmente mucho más pequeño que el del grano: $D_g \gg \delta_{lg}$, se puede afirmar que el espesor de material es principalmente debido a los granos:

$$L \cong N \cdot D_g \quad (\text{Ec. 2.20})$$

Por tanto, la conductividad del interior de grano se podrá escribir como:

$$\sigma_{ig} = \frac{L}{R_{ig} \cdot S} \quad (\text{Ec. 2.21})$$

La conductividad del límite de grano será proporcional al número de frontera de granos a través del material e inversamente proporcional a su resistencia.

$$\sigma_{lg} = \frac{\delta_{lg} \cdot N}{R_{lg} \cdot S} \cong \frac{L}{R_{lg} \cdot S} \cdot \frac{\delta_{lg}}{D_g} \quad (\text{Ec. 2.22})$$

Para obtener los valores de conductividad con la ecuación anterior es necesario conocer el espesor del límite de grano, y para eso habría que hacer uso de técnicas microscópicas, ya que éste suele ser del orden de varios nanómetros (Ernst 1999), aún así no es sencillo, ya que el espesor del límite de grano puede variar de un grano a otro y obtener un valor promedio resulta bastante complicado. Por tanto, parece necesario buscar otro método para obtener la conductividad del límite de grano.

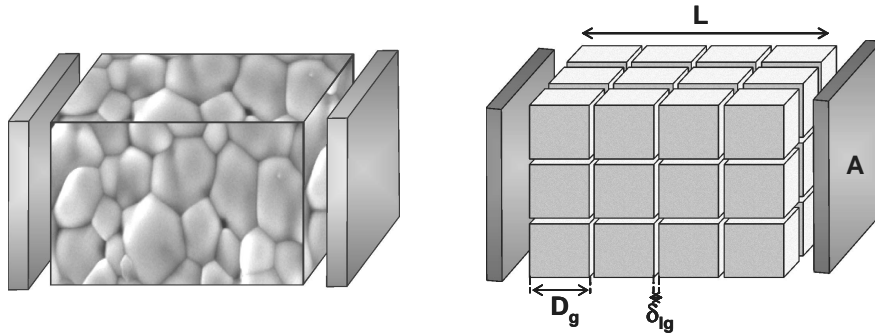


Fig. 2.8. Microestructura de un material cerámico policristalino (izquierda) y modelización del material cerámico usando el modelo de *brick-layer* (derecha).

Una manera alternativa de obtener la conductividad del límite de grano es a partir de la resistencia y capacidades del interior y límite de grano, como proponen algunos autores (Van Dijk 1981, Abrantes 2000).

La frecuencia de relajación y capacidad del límite de grano se pueden escribir como:

$$f_{lg} = \frac{1}{2\pi R_{lg} C_{lg}} \quad (\text{Ec. 2.23})$$

$$C_{lg} = \epsilon_0 \epsilon_{lg} \frac{S}{N \delta_{lg}} = \epsilon_0 \epsilon_{lg} \frac{S \cdot D_g}{\delta_{lg} \cdot L} \quad (\text{Ec. 2.24})$$

Combinando las dos ecuaciones anteriores y la (Ec. 2.22) se llega a la siguiente relación para la conductividad del límite de grano:

$$\sigma_{lg} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_{lg} \cdot w_{lg} \quad (\text{Ec. 2.25})$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío y $w_{lg} = 2\pi f_{lg}$ la frecuencia de relajación angular del límite de grano.

La permitividad del límite de grano se puede considerar igual a la del interior de grano ($\epsilon_{lg} = \epsilon_{ig}$), obteniéndose finalmente:

$$\sigma_{lg} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_{ig} \cdot w_{lg} \quad (\text{Ec. 2.26})$$

Por último, el espesor del límite de grano también puede ser determinado combinando las ecuaciones (Ec. 2.22) y (Ec. 2.25):

$$\delta_{lg} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ig}}{C_{lg}} \frac{DS}{L} = \frac{C_{ig}}{C_{lg}} \cdot D \quad (\text{Ec. 2.27})$$

Debemos mencionar, también, que muchos investigadores, tales como Guo y Maier, sugieren que la baja conductividad del límite de grano no es tanto debida a la

presencia de impurezas bloqueantes, sino a una depresión de vacantes de oxígeno en esa zona que aumentan su resistividad (Guo 2001, 2006). Estas ideas han dado lugar al modelo del espacio de cargas que sugieren que el límite de grano puede estar formado por dos capas de cargas espaciales separadas por el núcleo del límite de grano. El espacio de carga según este modelo es el responsable de los efectos bloqueantes del límite de grano.

2.5.5. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LAS MEDIDAS DE IMPEDANCIA.

Para hacer las medidas de impedancia se dispone de un analizador de frecuencias, modelo Solartron 1260, que tiene un rango de frecuencias útiles entre 1 mHz y 1 MHz. Las perturbaciones *ac* que se pueden usar van desde unos pocos milivoltios hasta 1 V, también se puede aplicar una polarización *dc* de hasta 30 V. El analizador de impedancias va conectado a través de una tarjeta de adquisición de datos GPIB con un ordenador. Para la adquisición de datos se dispone del programa *ZPlot* (Johnson 2002) y además se ha diseñado un software (CDT v.3.0) para el controlador de temperatura (Eurotherm 2604) que se ejecuta externamente desde el *ZPlot* (Ruiz-Morales 2002). Esto permite hacer las medidas de manera totalmente automatizada.

El montaje experimental para hacer las medidas de impedancia se muestra de manera esquematizada en la Fig. 2.9.

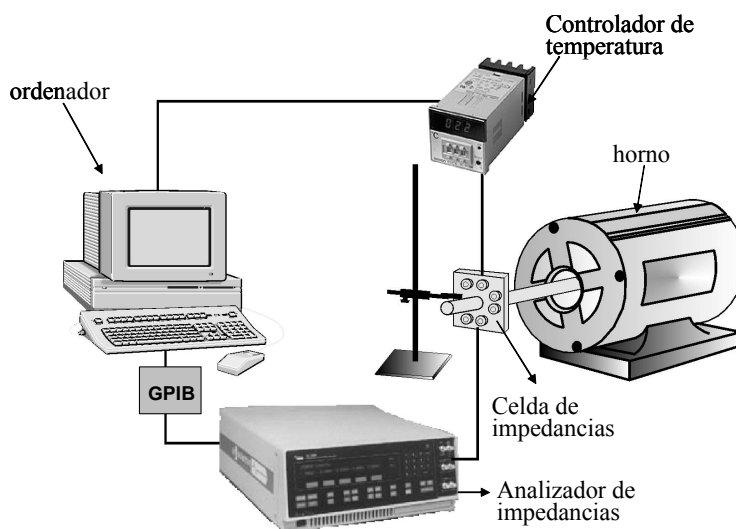


Fig. 2.9. Esquema del montaje experimental para hacer las medidas de impedancia.

2.5.5.1. Celda de impedancias.

Para hacer las medidas de impedancia a alta temperatura se ha construido la celda que se ilustra en la Figura 2.10. Esta consta principalmente de un tubo de alúmina que forma el cuerpo de la celda. La pastilla va colocada en un extremo del tubo apoyada en una pastilla de alúmina de mayor tamaño y presionada con los electrodos de Pt con la ayuda de dos resortes y un alambre metálico de nícron (aleación Cr-Ni) resistente a las altas temperaturas. Para evitar el contacto eléctrico del nícron con los electrodos, se introduce el hilo en un tubo delgado de alúmina que actúa de aislante. En el otro extremo de la celda van las conexiones eléctricas: el electrodo de trabajo, contraelectrodo, las referencias y las conexiones del termopar. Por tres tubos delgados de dos perforaciones cada uno, se introducen hilos de Pt para las conexiones eléctricas de la pastilla con el analizador de impedancias y termopar, que va situado a unos pocos milímetros de la pastilla para tener un correcto valor de la temperatura de la muestra en todo momento. El termopar tipo-S está hecho con dos hilos de Pt y Pt-10%Rh. El electrodo de trabajo y su referencia están cortocircuitados sobre la propia muestra, lo mismo para el contraelectrodo y su referencia. Con esta celda de 4 contactos, la resistencia que mide el analizador de impedancias es debida solo a la muestra, sin ninguna contribución óhmica asociada a los hilos de Pt que conectan al analizador de impedancia con la pastilla, permitiendo medir valores de resistencia tan pequeños como 0.05Ω .

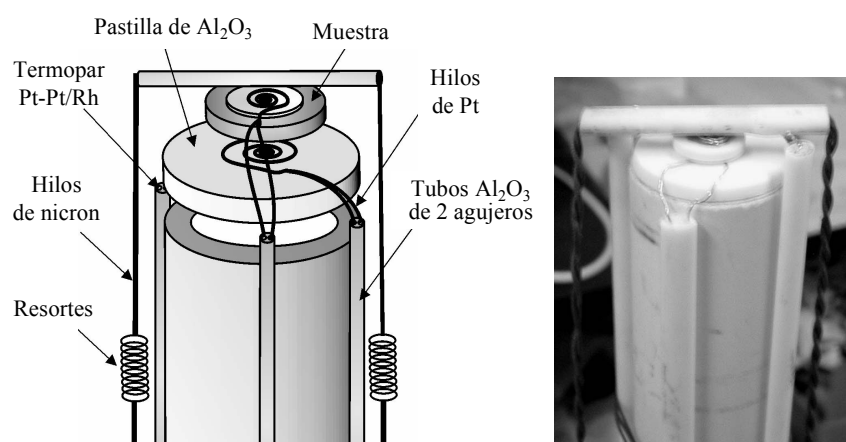


Fig. 2.10. Esquema de las diferentes partes de la celda de impedancias (izquierda) y fotografía de la celda (derecha).

La celda que se describió anteriormente se usó para hacer medidas de impedancia en aire estático. También se ha construido otra celda para hacer medidas en diferentes atmósferas, haciendo circular un gas (O_2 , Ar, 5% H_2 -Ar, 5% CH_4 -Ar, H_2 , CH_4) o mezcla de

estos gases. Esta celda se muestra de manera esquematizada en la Fig. 2.11 y es similar a la celda de impedancia en aire.

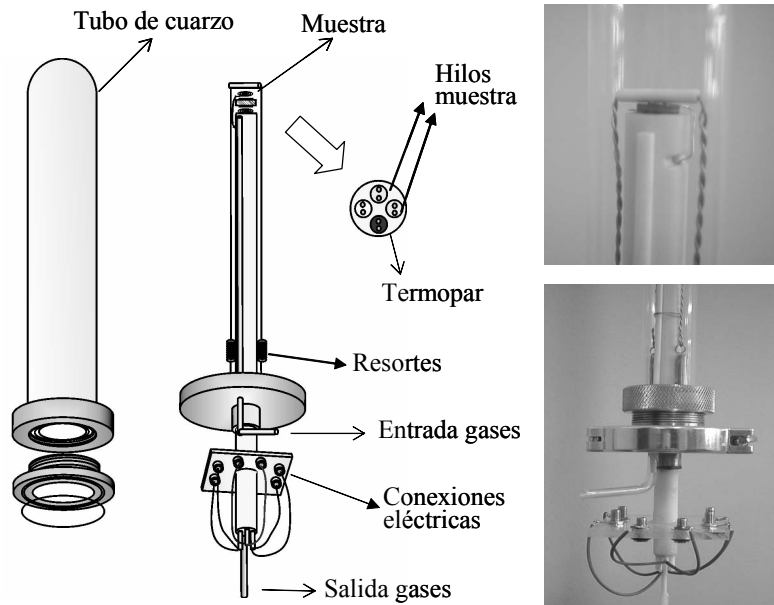


Fig. 2.11. Esquema de la celda de gases (izquierda) y fotografía (derecha), mostrando los detalles de las conexiones eléctricas, entrada/salida de gases, etc.

2.5.6. MÉTODO DE VAN DER PAUW.

El método de Van der Pauw, es un método de cuatro contactos, para determinar la conductividad continua (*d.c.*) de materiales semiconductores (Van der Pauw 1958).

Para poder aplicar este método, los materiales a medir deben ser láminas delgadas de espesor uniforme, libre de huecos y tener cuatro pequeños contactos A, B, C y D, arbitrariamente distribuidos en el perímetro de la muestra (Fig. 2.12a).

Si aplicamos una corriente I_{AB} entre los contactos A y B, y medimos la diferencia de potencial entre C y D, podemos definir la resistencia como:

$$R_{AB,CD} = \frac{V_C - V_D}{I_{AB}} \quad (\text{Ec. 2.28})$$

Análogamente, podemos definir la resistencia $R_{AC,BD}$, aplicando una corriente entre A y C y midiendo la diferencia de potencial entre B y D:

$$R_{AC,BD} = \frac{V_C - V_D}{I_{AC}} \quad (\text{Ec. 2.29})$$

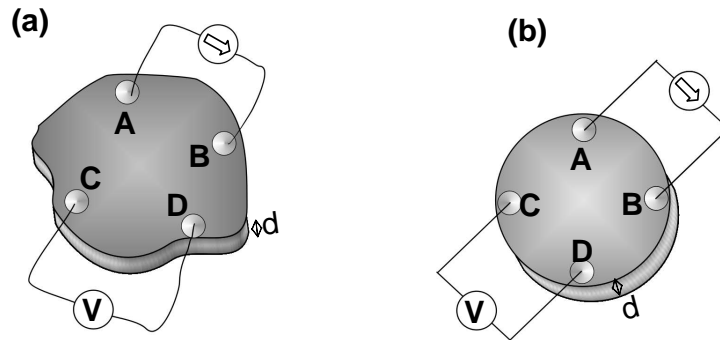


Fig. 2.12: Configuración de una lámina con forma arbitraria con cuatro contactos (a), y lamina circular con contactos simétricamente distribuidos (b), para aplicar el método de Van der Pauw.

El método de Van der Pauw se basa en el teorema de que existe una simple relación matemática entre las resistencias $R_{AB,CD}$ y $R_{AC,BD}$.

$$\exp(-\pi d \sigma_{dc} R_{AB,CD}) + \exp(-\pi d \sigma_{dc} R_{AC,BD}) = 1 \quad (\text{Ec. 2.30})$$

donde d es el espesor de la muestra y σ_{dc} la conductividad en continua del material.

Si d y las resistencias $R_{AB,CD}$ y $R_{AC,BD}$ son conocidas, se puede hallar el valor de la conductividad resolviendo numéricamente la Ec. 2.30

En el caso particular de que los contactos estén simétricamente distribuidos (Fig. 2.12b), entonces: $R_{AB,CD} = R_{AC,BD}$ y la conductividad se puede obtener más fácilmente, a partir de la siguiente relación:

$$\sigma_{dc} = \frac{\ln 2}{\pi d R_{AB,CD}} \quad (\text{Ec. 2.31})$$

La ventaja que presenta el método de Van der Pauw para medir conductividades en continua con respecto a otros métodos de cuatro puntas, es que los contactos no tienen por que ser puntuales. Pueden tener dimensión finita, siempre que sean mucho más pequeños que el diámetro de la muestra. Esto hace que la resistencia debida a los contacto sea despreciable, incluso a bajas temperaturas.

En la presente memoria, el método de Van der Pauw se utiliza para contrastar las medidas obtenidas por el método de impedancias y para la determinación de la conductividad de las capas delgadas.

2.5.7. DEFECTOS CRISTALINOS Y CONDUCTIVIDAD EN FUNCIÓN DE LA P_{O_2} .

Cuando se estudian conductores iónicos o mixtos, es crítico identificar los defectos cristalinos en función de parámetros tales como, la temperatura y la presión parcial de oxígeno (P_{O_2}). Estudiando la dependencia de estos parámetros con la conductividad, es fácil saber que defectos dominan bajo ciertas condiciones.

La notación de Kröger-Vink es la más ampliamente utilizada para describir los defectos cristalinos, en términos de sitios de red, posiciones intersticiales, vacantes, electrones, huecos, etc. En la tabla 2.2, se indican los símbolos más frecuentes en dicha anotación (Kröger-Vink 1956, 1964).

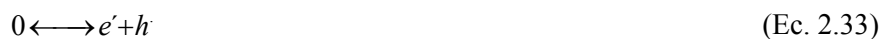
Tabla 2.2: Notación de Kröger-Vink para los defectos puntuales, en cristales de la forma MO con M^{2+} y O^{2-} .

Tipo de defecto	Notación
Oxígeno en una posición de la red	O_o^x
Vacante catiónica en sitio M^{2+}	V_M''
Vacante en sitio O^{2-}	$V_o^{\cdot\cdot}$
Ion en una posición de la red	N_M^x
Ión oxígeno intersticial	O_i''
Ion L^{n+1} en la posición M^n	L_M^{n+1}
Electrón libre	e'
Hueco libre	h^{\cdot}

Por ejemplo, los defectos Frenkel en la subred de oxígeno pueden representarse usando la notación de Kröger-Vink como:



mientras que la creación/aniquilación de pares electrón-hueco quedaría expresada por:



Los electrones y huecos positivos se generan térmicamente de las bandas de conducción y valencia.

Para saber si un material presenta conductividad mayoritariamente iónica o electrónica, el estudio de su variación con la presión parcial de oxígeno es uno de los

métodos más utilizados. Si un material presenta contribución mayoritariamente iónica en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno, en general, la conductividad será independiente de la presión parcial de oxígeno, en caso contrario, puede existir una importante contribución tipo-n o tipo-p, dependiendo de los portadores de carga electrónicos. Cuando la contribución electrónica es pequeña comparada con la iónica, es necesario el uso de otras técnicas para determinar los números de transporte (ion-blocking, fuerza electromotriz, permeabilidad, etc.).

Dependiendo de la presión parcial de oxígeno vamos a tener tres regiones donde el material va a ser predominantemente electrónico o iónico.

A presiones parciales de oxígeno elevadas, el oxígeno puede incorporarse en la red y ocupar las vacantes de oxígeno. Esto hace que se produzcan huecos de acuerdo a la siguiente reacción:



siendo la constante de equilibrio de la reacción.

$$K_{\text{ox}} = \frac{p^2 \cdot [O_{\text{O}}^x]}{[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] \cdot P_{O_2}^{1/2}} \quad (\text{Ec. 2.35})$$

y de donde se deriva que la concentración de huecos, $[h]=p$, en el material con la presión parcial de oxígeno (Fig. 2.13) es de la forma:

$$p \propto P_{O_2}^{1/4} \quad (\text{Ec. 2.36})$$

De manera similar, a bajas presiones de O_2 los iones oxígeno pueden abandonar su posición de la red, creándose electrones en la banda de valencia y vacantes de oxígeno para compensar la carga, de acuerdo a la siguiente reacción de reducción.



En este caso la constante de equilibrio de la reacción es:

$$K_{\text{R}} = \frac{[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] \cdot n^2 \cdot P_{O_2}^{1/2}}{[O_{\text{O}}^x]} = e^{-\Delta G/RT} = e^{\Delta S_{\text{R}}/R} \cdot e^{\Delta H_{\text{R}}/RT} \quad (\text{Ec. 2.38})$$

donde $n=[e']$ es la concentración de electrones libres.

Si consideramos la incorporación de un dopante catiónico N^{m+1} con estado de oxidación una unidad mayor comparado al catión M^m al que substituye, N_M^x , en un óxido cualquiera de la forma MO . Para que se conserve la neutralidad del cristal se deben crear

vacantes extrínsecas, de manera que la nueva estequiometría del óxido se podría escribir como: $M_{1-x}N_xO_{1-x/2-\delta}$, donde δ es la pérdida de estequiometría de oxígeno del material con la temperatura en condiciones reductoras.

La concentración de vacantes en condiciones reductoras, vendría, por tanto, dada por la suma de vacantes extrínsecas introducidas por el dopante N y por la pérdida de oxígeno de la red δ . De manera que la concentración de vacantes en el material se podría escribir como:

$$[V_o^{\cdot}] = x/2 + \delta \quad (\text{Ec. 2.39})$$

Por otro lado, la concentración de electrones que se crean por la pérdida de oxígeno, va a estar relacionada por:

$$n = 2\delta \quad (\text{Ec. 2.40})$$

y substituyendo las Ecs. 2.39 y 2.40 en 2.38 se llega a la siguiente solución general.

$$K_R = \frac{(x/2 + \delta) \cdot (2\delta)^2 \cdot P_{O_2}^{1/2}}{[O_o^x]} \quad (\text{Ec. 2.41})$$

En el caso particular de que la concentración de vacantes extrínsecas sea mucho mayor que la pérdida de estequiometría de oxígeno ($x/2 \gg \delta$), la ecuación anterior se reduce a:

$$K_R = \frac{(x/2) \cdot (2\delta)^2 \cdot P_{O_2}^{1/2}}{[O_o^x]} \rightarrow \delta \propto P_{O_2}^{-1/4} \quad (\text{Ec. 2.42})$$

En el caso contrario de que la pérdida de estequiometría sea mayor que la concentración de vacantes extrínsecas ($x/2 \ll \delta$):

$$K_R = \frac{4\delta^3 \cdot P_{O_2}^{1/2}}{[O_o^x]} \rightarrow \delta \propto P_{O_2}^{-1/6} \quad (\text{Ec. 2.43})$$

De las dos relaciones anteriores se deriva que la conductividad electrónica va a tener dos comportamientos con la P_{O_2} . En condiciones ligeramente reductoras, la concentración de vacantes extrínsecas son dominantes y por tanto la conductividad electrónica varía de la forma $P_{O_2}^{-1/4}$ y en condiciones muy reductoras, cuando la pérdida de estequiometría de oxígeno, δ , es muy grande la conductividad electrónica varía de manera proporcional a $P_{O_2}^{-1/6}$.

Si consideramos que la conductividad iónica es sólo función de la concentración de vacantes existentes en el material. Ésta debería estar fijada por la concentración de vacantes extrínsecas, introducida con los dopantes catiónicos. Por tanto, la conductividad iónica se puede suponer constante en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno.

Teniendo en cuenta que la contribución tipo- p y tipo- n de la conductividad son proporcionales a $(P_{O_2})^{\pm 1/n}$ ($n=1/6-1/4$), la conductividad electrónica se puede escribir como:

$$\sigma_e = \sigma_p + \sigma_n = \sigma_p^o \cdot (P_{O_2})^{1/n} + \sigma_n^o \cdot (P_{O_2})^{-1/n} \quad (\text{Ec. 2.44})$$

Y suponiendo que la conductividad iónica es independiente de la P_{O_2} , la conductividad total se podrá escribir como:

$$\sigma_t = \sigma_o + \sigma_e = \sigma_o + \sigma_p^o \cdot (P_{O_2})^n + \sigma_n^o \cdot (P_{O_2})^{-n} \quad (\text{Ec. 2.45})$$

siendo σ_o la conductividad iónica, σ_p^o y σ_n^o la conductividad electrónica tipo- p y tipo- n , respectivamente a una presión parcial de oxígeno de referencia de 1 atm.

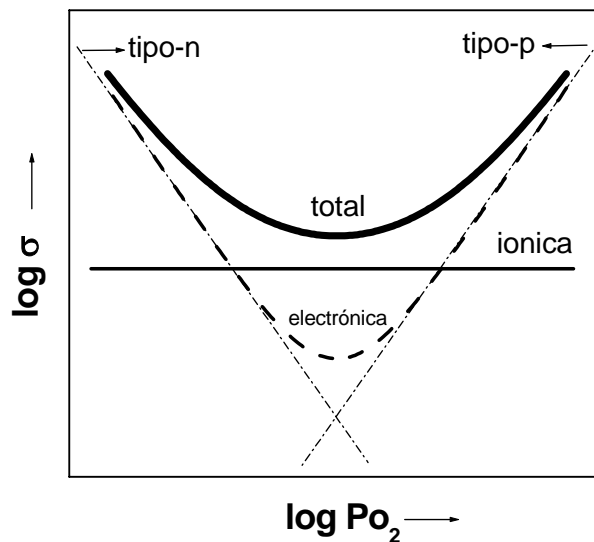


Fig. 2.13. Dependencia de la conductividad total y las diferentes contribuciones iónica/electrónica para un conductor mixto.

Las diferentes contribuciones de la conductividad para un conductor mixto se presentan en la Figura 2.13. Como se puede observar, la conductividad tipo- n es predominante a bajas presiones parciales de oxígeno, mientras que la tipo- p prevalece a alta presiones de O_2 . En la región intermedia de P_{O_2} la conductividad es principalmente iónica, siendo la contribución electrónica minoritaria, para este caso simulado a partir de la Ec. 2.45.

2.5.7.1. Celda de conductividad en función de la P_{O_2} .

Para hacer las medidas de conductividad vs. P_{O_2} se ha construido una celda, tal y como se ilustra en la figura 2.14. La celda consta principalmente de un horno tubular, cuyo tubo interior es de mullita estanca a los gases. El horno se cierra con dos tapas metálicas quedando el interior herméticamente cerrado. En la tapa superior se ha colocado un tubo de YSZ que funciona como sensor de oxígeno, para tener en todo momento monitorizado la P_{O_2} . La tapa metálica del extremo opuesto al sensor lleva un tubo de alúmina de 4 agujeros, donde se alojan las conexiones eléctricas del termopar y la muestra. El montaje de las conexiones eléctricas de la muestra es similar al de la celda de gases e impedancias en aire (Fig. 2.10 y 2.11). La muestra se coloca a pocos milímetros del sensor en el centro del horno, para garantizar que los valores de P_{O_2} medidos corresponden con el de la muestra. Las entradas de los hilos para las diferentes conexiones eléctricas y el sensor se sellaron con un pegamento (Araldite) resistente al calor.

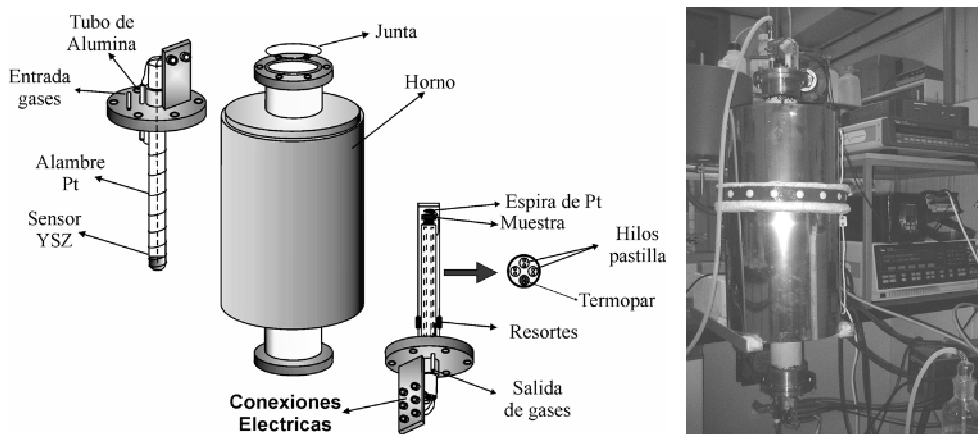


Fig. 2.14. Esquema de las diferentes partes de la celda de P_{O_2} (izquierda) y fotografía (derecha).

Para llevar a cabo las medidas, la muestra fue reducida a una temperatura determinada, haciéndole pasar un caudal constante de 5% H_2 -Ar. Dependiendo del tipo de muestra la reducción puede tardar desde varias horas hasta algunos días, en el caso de materiales que presenten una cinética de reducción lenta. Durante el proceso de reducción del material, la conductividad se mide en función del tiempo hasta que no se observe apreciable variación de la misma transcurrida unas horas. En ese momento se cierra la entrada y salida de gases de la celda de P_{O_2} y se hacen las medidas de impedancia durante el proceso de reoxidación, ya que el sistema es totalmente estanco.

Las medidas de conductividad se hacen automáticamente cada 30 min usando el programa *ZPlot*, y al mismo tiempo se mide el potencial en el sensor a través de un programa externo que se ejecuta, también, desde el *ZPlot*. El programa *Cdsensor* (J. Ruiz-Morales, 2003) es similar al de control de temperatura del horno, pero en este caso los potenciales en el sensor se registran a través de un canal del controlador de temperatura (modelo Eurotherm 2604).

En la figura 2.15 se muestra a título de ejemplo, la dependencia de la conductividad total con la P_{O_2} de un conductor con contribución principalmente electrónica y la variación con el tiempo de la P_{O_2} en el interior de la celda (Fig. 2.15b). Estas curvas corresponden a un titanato de composición $La_4Sr_8Ti_{11.5}Ga_{0.5}O_{37.75}$ que ha sido estudiado por sus buenas propiedades como material de ánodo para SOFCs (Ruiz-Morales 2006a). En condiciones oxidantes y ligeramente reductoras, la dependencia de la conductividad con la P_{O_2} es de la forma $(P_{O_2})^{-1/4}$, y en condiciones muy reductoras $\sim (P_{O_2})^{1/6}$. Este comportamiento es debido al cambio de estado de oxidación del titanio: $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$, dando lugar a un aumento de portadores de carga electrónicos, de acuerdo con las ecuaciones (Ec. 2.42) y (Ec. 2.43).

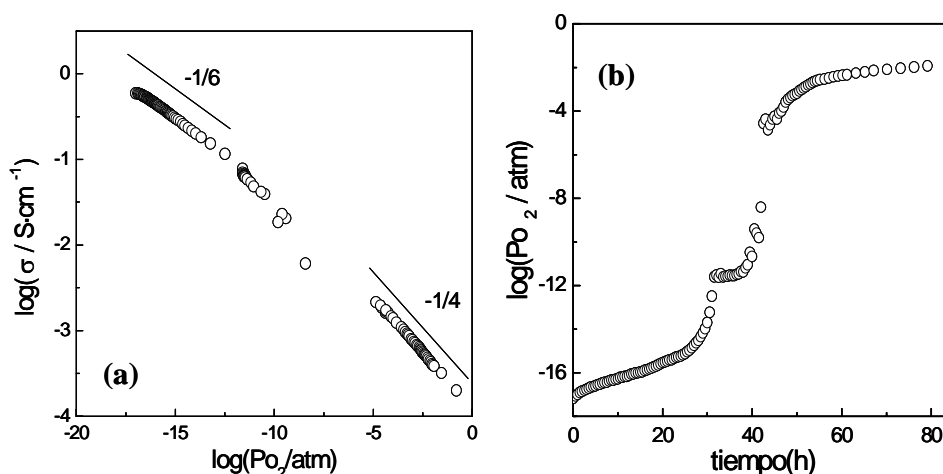


Fig. 2.15. Dependencia de la conductividad total con la presión parcial de oxígeno para un conductor tipo-n (a) y variación de la de la presión parcial de oxígeno con el tiempo en el interior de la celda de P_{O_2} (b).

Conviene destacar que las medidas de P_{O_2} tardan más de tres días en completarse en esta celda, lo que garantiza que la muestra está en equilibrio con la atmósfera, cuando se realizan las medidas a una presión parcial de oxígeno determinada. La reoxidación desde condiciones reductoras hasta 10^{-12} atm tarda más de 32 h, y en la región intermedia $10^{-12} - 10^{-5}$ atm la variación es mucho más rápida, debido a que el sistema no está en equilibrio y por tanto los resultados en este rango son bastante cuestionables. La manera

de conseguir condiciones de equilibrio en la zona intermedia de P_{O_2} es usando mezcla de gases (e.g CO y CO_2) y es algo que está intentando implementar el grupo de investigación en esta celda.

2.5.8. MÉTODOS DE POLARIZACIÓN DE ELECTRODOS (*Ion-Blocking*).

Los métodos de polarización de electrodos fueron inicialmente empleados por Hebb y Wagner, para estudiar la contribución electrónica en conductores de ión óxido (Hebb 1952, Wagner 1955). Actualmente existen diferentes variantes de este método, aunque su principio físico es el mismo (Jin-Ho 2000, Kobayashi 1996, Zipprich 2000). El método se basa en aplicar un potencial continuo (polarización) a una electrolito denso con uno de los electrodos en contacto con el aire; mientras que en el otro electrodo se bloquea físicamente la entrada del oxígeno, para suprimir el transporte iónico. En estas condiciones solo los electrones y huecos pueden circular a través del electrolito, suprimiéndose la contribución iónica, después de aplicar el potencial de polarización durante un tiempo lo suficientemente largo.

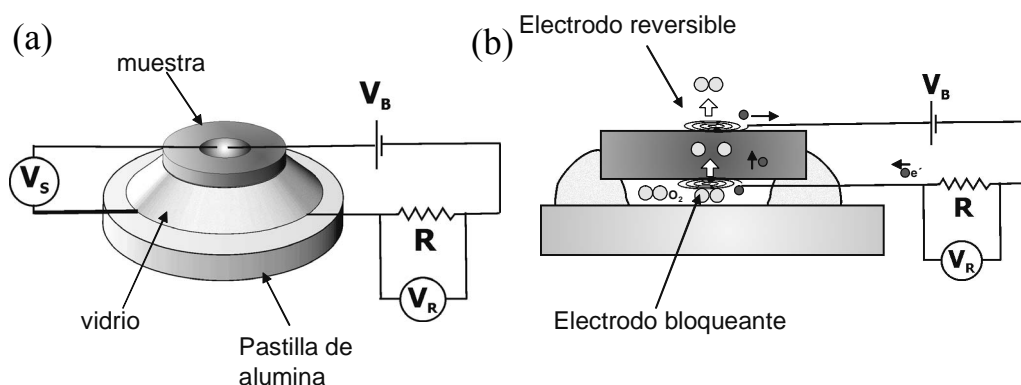


Fig. 2.16. Celda de *ion-blocking*, mostrando sus diferentes partes y conexiones eléctricas (a) y corte transversal de la celda mostrando esquemáticamente su funcionamiento (b).

La celda de *ion-blocking* se muestra de manera esquematizada en la Fig. 2.16. Para hacer estas medidas la muestra a medir debe tener una densidad relativa $>90\%$, de manera que sea estanca al O_2 . Se pintan electrodos de Pt sobre ambas caras de la pastilla y luego se pegan hilos de Pt para hacer las conexiones eléctricas. Por dos de estos hilos se aplica el potencial de polarización V_B y por los otros dos se mide la polarización real sobre la pastilla V_S . El potencial que se aplica con la fuente no va a ser igual al potencial de polarización en la pastilla, debido a la caída óhmica en la resistencia externa que se usa

para medir la corriente electrónica. Cuanta más alta sea la corriente electrónica del material, mayor será la diferencia entre el potencial aplicado y la polarización real.

La muestra se monta sobre una pastilla de alúmina muy densa, que actúa como electrodo bloqueante. Se prepara una suspensión de vidrio Pyrex molido con tamaño de grano comprendido entre 1-2 μm en una disolución etanol-agua al 50%. Esta suspensión se aplica cuidadosamente con un pincel rodeando lateralmente toda la pastilla. Normalmente se depositan varias capas de vidrio, para asegurar la ausencia de poros. La celda de *ion-blocking* se calienta lentamente a 2 K/min hasta 1173-1273 K hasta que el vidrio funde. De esta manera se crean las condiciones de *ion-blocking*, impidiéndose la entrada de oxígeno en el lado del electrodo bloqueante cuando se aplica un potencial de polarización. El potencial de polarización se aplica con una fuente Yokogawa 7651 en el rango de 50 mV hasta 700 mV. Un multímetro Keitley 2700 se usa para determinar la corriente electrónica que pasa por la resistencia externa V_R/R y el potencial de polarización en la pastilla V_S .

Un ejemplo de la curva corriente-tiempo para diferentes potenciales aplicados se muestra en la Fig. 2.17a. Para un potencial dado, la corriente decae con el paso del tiempo a medida que se va extrayendo el oxígeno del lado del electrodo bloqueante, hasta alcanzar un valor constante y se establece el equilibrio de Po_2 entre el electrodo bloqueante y reversible dado por la ley de Nernst. La corriente para tiempos suficientemente largos es debida únicamente a la contribución electrónica del material, debido a que se ha bloqueado la contribución iónica. En la Fig 2.17b se muestra la curva de polarización, corriente electrónica frente a potenciales aplicados.

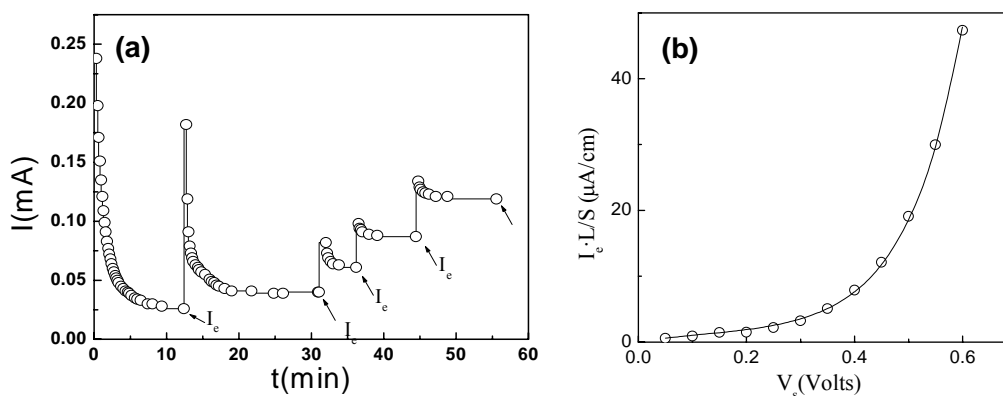


Fig. 2.17. Variación de la corriente en la celda de *ion-blocking* en función del tiempo y para diferentes potenciales aplicados (a) y variación de la corriente electrónica frente al potencial de polarización (b).

Existen básicamente dos aproximaciones para obtener la conductividad electrónica a partir de las curvas de polarización I_e-V . Una de ellas es a partir de la aproximación de Hebb y Wagner (Wagner 1955). En esta aproximación se supone que la

concentración de electrones y huecos en el material siguen la dependencia de $\pm 1/4$ con la P_{O_2} descrita anteriormente:

$$n \propto (P_{O_2})^{-1/4} \quad y \quad p \propto (P_{O_2})^{1/4} \quad (\text{Ec. 2.46})$$

De manera que las diferentes contribuciones electrónicas se podrán escribir como:

$$\sigma_n = \sigma_n^* \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right)^{-1/4} \quad \sigma_p = \sigma_p^* \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right)^{1/4} \quad (\text{Ec. 2.47})$$

donde σ_n^* y σ_p^* son la conductividad de electrones y huecos a la $P_{O_2}^*$ del electrodo reversible (normalmente aire).

Diferenciando las ecuaciones de la ley de Ohm y Nernst se llega a:

$$V = I \cdot R \rightarrow dV = R \cdot dI \quad (\text{Ec. 2.48})$$

$$V = \frac{R_g T}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \rightarrow dV = \frac{R_g T}{4F} d \ln P_{O_2} \quad (\text{Ec. 2.49})$$

donde R_g es la constante de los gases.

A partir de estas dos ecuaciones, teniendo en cuenta la definición de conductividad, $\sigma = L/(R \cdot S)$, e integrando se obtiene:

$$\int_{P_{O_2}}^{P_{O_2}^*} dI = \int_{P_{O_2}}^{P_{O_2}^*} \frac{dV}{R} \rightarrow I = \int_{P_{O_2}}^{P_{O_2}^*} \frac{R_g T S}{4LF} (\sigma_n + \sigma_p) d \ln P_{O_2} \quad (\text{Ec. 2.50})$$

Sustituyendo la ecuación (Ec. 2.47) en (Ec. 2.50) e integrando se llega a la ecuación de Hebb-Wagner, que relaciona la corriente electrónica con la conductividad tipo-p y -n, el potencial de polarización y la temperatura:

$$I_e = \frac{S \cdot R_g \cdot T}{L \cdot F} \left\{ \sigma_p^* \left[1 - \exp\left(-\frac{FV}{R_g T}\right) \right] + \sigma_n^* \left[\exp\left(\frac{FV}{R_g T}\right) - 1 \right] \right\} \quad (\text{Ec. 2.51})$$

Ajustando los datos experimentales de la curva I_e-V (Fig. 2.17b) a la ecuación (Ec. 2.51) se podrían obtener los valores de conductividad tipo-p y tipo-n a la presión de oxígeno del electrodo reversible. Conviene destacar que la aproximación de Hebb-Wagner supone que la concentración de electrones y huecos varían con $(P_{O_2})^{\pm n}$ con $n=1/4$, y una posible variación del exponente n con la temperatura o la P_{O_2} no es contemplado por esta aproximación.

Existe otra expresión más general usada por muchos investigadores, para obtener la dependencia de la conductividad electrónica con la P_{O_2} , sin hacer ningún tipo de

restricción. Está ecuación se obtiene directamente de la ley de Ohm, diferenciando numéricamente la curva I_e-V (Lübke 1999).

$$\sigma_e = \frac{L}{S} \left(\frac{dI_e}{dV_s} \right)_{T=cte} \quad (\text{Ec. 2.52})$$

2.5.9. TITULACIÓN CULOMBIMÉTRICA.

La técnica de titulación culombimétrica se usa para determinar la pérdida de estequiometría de oxígeno, en un óxido cualquiera, en función tanto de la P_{O_2} , como de la temperatura. Además, permite determinar el rango de estabilidad de materiales que son inestables en condiciones reductoras.

Existen básicamente dos métodos de titulación: los termogravimétricos y los culombimétricos. En los métodos termogravimétricos, la estequiometría de oxígeno es evaluada con un TG que tiene acoplado un sensor de P_{O_2} . La variación de masa de la muestra se registra con el TG y la presión de oxígeno con el sensor de P_{O_2} . La presión de oxígeno puede variarse, bien con una mezcla de gases adecuada o bien con la ayuda de una bomba electroquímica.

En los métodos de titulación culombimétrica, la muestra está en un compartimento herméticamente sellado y se va sacando el oxígeno desde su interior con la ayuda de una bomba electroquímica. Si el sistema es estanco a los gases y no entra O_2 desde el exterior, la cantidad de corriente que pasa por la bomba electroquímica será proporcional a la cantidad de oxígeno perdida por la muestra. Los métodos de titulación culombimétrica se pueden dividir también en dos grupos: potencioestáticos y galvanostáticos (Tikhonovich 2002, Lankhorst 1997).

En los métodos galvanostáticos se aplica una corriente a la bomba electroquímica durante un tiempo determinado, con lo que se puede saber la cantidad de oxígeno que se ha sacado de su interior. La presión de oxígeno después de aplicar esa corriente se determina poniendo la bomba electroquímica en circuito abierto y determinando el potencial en el sensor después de alcanzar el equilibrio.

En los métodos potencioestáticos, se aplica un potencial a la bomba electroquímica, extrayéndose parte del oxígeno del interior. El sistema alcanza el equilibrio cuando la corriente que pasa por la bomba caiga a cero, y el potencial en el sensor sea prácticamente igual al aplicado en la bomba. En este método, el potencial se va variando a un paso constante, de manera que se puede hacer un estudio de la pérdida de estequiometría de O_2 controlando la P_{O_2} . En el método galvanostático, sin embargo, no se puede hacer un control tan preciso de la P_{O_2} , debido a que uno no sabe a priori la cantidad

de O_2 que va a perder el material y por tanto, el tiempo que debe aplicar una determinada corriente para alcanzar el valor de P_{O_2} deseado.

En este trabajo se ha usado el método potenciostático, para estudiar el límite de estabilidad de los compuestos basados en $La_2Mo_2O_9$ y determinar la presión parcial de oxígeno a la que produce la degradación.

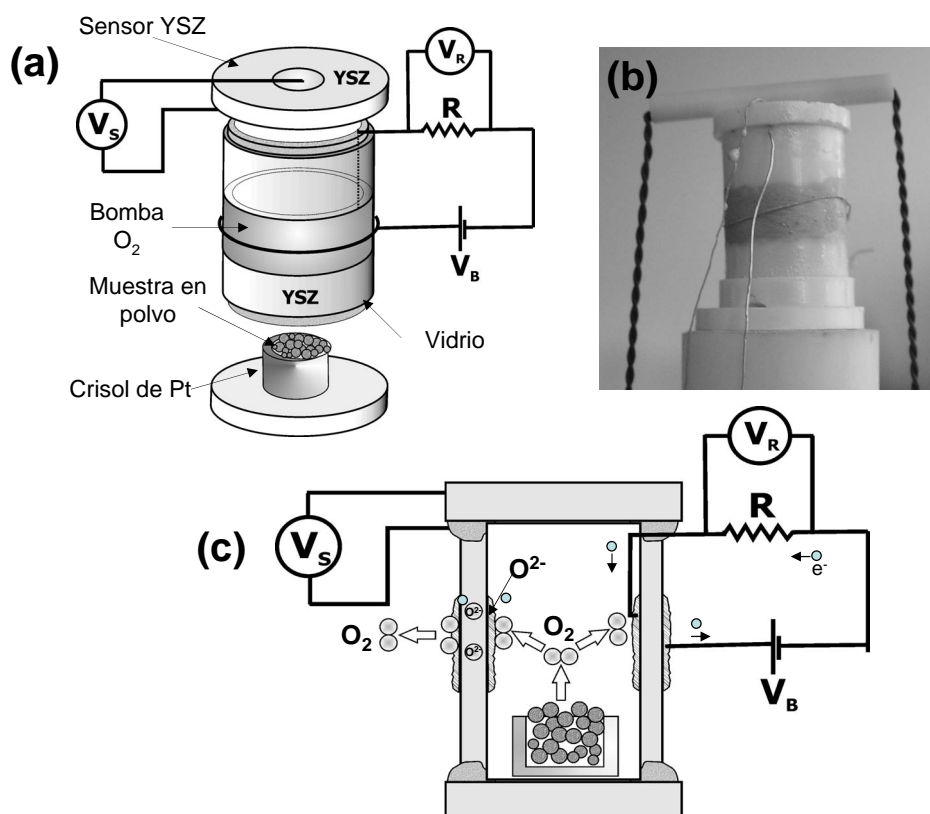


Fig. 2.18. Esquema de diferentes partes de la celda de titulación coulombimétrica (a), fotografía (b) y corte transversal de la celda mostrando su funcionamiento (c).

La celda electroquímica que hemos usado se presenta esquemáticamente en la Fig. 2.18a. Esta celda consta de un tubo de YSZ con electrodos de Pt, que actúa como bomba electroquímica cuando se le aplica un potencial. El óxido a estudiar en forma de polvo muy fino se coloca dentro de un pequeño crisol de Pt. Es importante que el tamaño de grano del material cerámico sea lo suficientemente fino para facilitar la reducción del mismo y conseguir un rápido equilibrio con la atmósfera.

La celda se sella con dos pastillas de YSZ, una de las cuales tiene pintados dos electrodos de Pt de manera que actúa como sensor de oxígeno. Para sellar la celda se usa un vidrio mecánica y térmicamente compatible con la YSZ que funde a muy alta temperatura (~ 1423 K).

La bomba electroquímica se conecta a una fuente Yokogawa 7651 y la corriente a través de ella se mide con una resistencia externa R . La corriente a través de la resistencia y el potencial en el sensor se miden con un Keithley 2700. Estas medidas se hacen de manera automatizada con el programa *DCM* (Abrantes 2003), que permite el control de diferentes variables para la realización de las medidas, tales como: potencial inicial y final, paso de potencial, tiempo que se aplica el potencial y los criterios de estabilidad para que el programa cambie de potencial cuando el material ya está reducido y en equilibrio a un determinado valor de P_{O_2} . Los criterios de estabilidad deben seleccionarse por el operador, de manera que unos criterios de estabilidad muy estrictos pueden hacer que la duración de la medida se extienda excesivamente, y al contrario, unos criterios no tan rigurosos pueden conducir a errores experimentales graves. Todos estos parámetros se pueden modificar durante el transcurso de la medida, dependiendo de la evolución del experimento.

Las medidas de titulación se hacen a temperatura constante, la celda se calienta lentamente (~ 2 K/min) hasta una determinada temperatura para evitar fracturas en el sello de vidrio, mientras que la bomba electroquímica se deja en circuito cerrado para igualar la P_{O_2} del interior y exterior de la celda, de manera que el potencial en el sensor sea cero.

Una vez la celda está en equilibrio se aplica un determinado potencial a la misma, para extraer el oxígeno del interior de la cavidad. La reacción electroquímica que tiene lugar en la bomba es la siguiente (ver Fig. 2.18c):



La corriente empieza a decaer en función del tiempo a medida que se va extrayendo el oxígeno del interior de la cavidad, al mismo tiempo que el potencial en el sensor va aumentando al disminuir la P_{O_2} en el interior de la celda (Fig. 2.19a), de acuerdo con la ecuación de Nernst:

$$V_s = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2'}} \right) \quad (\text{Ec. 2.54})$$

La corriente disminuye hasta alcanzar un valor constante y próximo a cero, mientras que el potencial en el sensor aumenta hasta un valor similar al aplicado en la bomba. Conviene comentar que la corriente para tiempos lo suficientemente largos no es exactamente cero, aunque el material esté totalmente reducido a ese P_{O_2} . Esto es debido a la permeabilidad de la YSZ, y en menor medida a pequeñas fugas, como consecuencia de

pequeñas microgrietas en el sello o en la propia YSZ. La corriente residual debe ser muy pequeña ($\sim 1-10$ nA), mientras que una corriente mayor significa que hay una grieta importante que debe sellarse. La mayor fuente de error de esta técnica proviene precisamente de la existencia de posibles fugas.

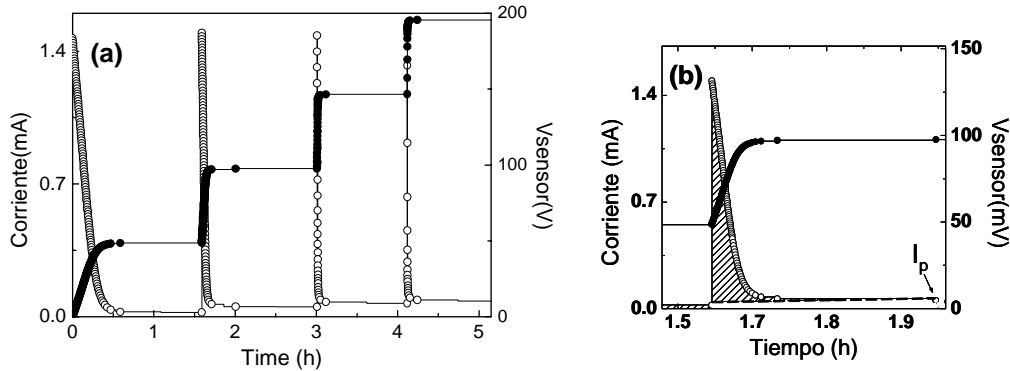


Fig. 2.19. Variación de la corriente y potencial del sensor en la celda de titulación coulombimétrica para diferentes potenciales aplicados (a) y para un solo potencial (b).

Este proceso se repite aplicando diferentes potenciales, pudiéndose obtener la pérdida de estequiometría de oxígeno a diferentes valores de P_{O_2} (Fig. 2.19a).

La carga total, Q_t , que atraviesa la bomba electroquímica para un potencial aplicado, se puede calcular por integración de la corriente en función del tiempo, después de sustraer la corriente debida a la permeabilidad de la zirconia I_p (Fig. 2.19b).

$$Q_t = \int_0^t (I - I_p) \cdot dt \quad (\text{Ec. 2.55})$$

El número de moles de oxígeno que se han extraído del interior de la cavidad vendrá dado por:

$$O_t = \frac{Q_t}{2 \cdot F} = O_m + O_{air} \quad (\text{Ec. 2.56})$$

donde F es la constante de Faraday.

El número de moles de O_2 extraídos del interior de la celda (O_t) procederán por un lado de la muestra, O_m , y por otro lado al aire, O_{air} , que hay en el interior de la cavidad. La cantidad de O_2 que proviene del aire se puede determinar conociendo el volumen de la celda y la variación de P_{O_2} , suponiendo un comportamiento de gas ideal del mismo.

$$O_{air} = \frac{\Delta P_{O_2} \cdot V_{cell}}{RT} \quad (\text{Ec. 2.57})$$

Finalmente, la pérdida de estequiometría del material se puede calcular como:

$$\delta = \frac{m}{2 \cdot F \cdot M} \cdot O_m = \frac{m}{2 \cdot F \cdot M} \int_0^t (I - I_p) dt - \frac{\Delta P_{O_2} \cdot V_{cell}}{R \cdot T} \quad (\text{Ec. 2.58})$$

donde m es la masa del producto usada en la medida y M su peso molecular. Este proceso se hace para todos los potenciales aplicados, obteniéndose la curva δ vs. P_{O_2} .

2.5.10. DETERMINACIÓN DE NÚMEROS DE TRASPORTE IÓNICO (MÉTODO DE GORELOV).

En muchas técnicas usadas para la determinación del número de transporte iónico o electrónico, los resultados experimentales pueden estar afectados por los procesos interfaciales entre el electrolito y los electrodos metálicos. Gorelov y Liu [Gorelov 1988, Liu 1996 1997] fueron inicialmente quienes observaron la importante influencia de los procesos de polarización de electrodos sobre las medidas de fuerza electromotriz (*emf*) y en la determinación de los números de transporte.

El método de fuerza electromotriz clásico, se basa en la medida del voltaje en circuito abierto de un electrolito con dos electrodos reversibles y colocado bajo un gradiente de potencial químico (Kharton 2001a, 2001b, 2003). En el caso de un electrolito con despreciable resistencia de polarización, la fuerza electromotriz (E_{obs}) es determinada por la ecuación de Wagner (Wagner 1933, Rickert 1982):

$$E_{obs} = \frac{RT}{4F} \int_{P_1}^{P_2} \frac{\sigma_o}{\sigma_o + \sigma_e} d \ln P_{O_2} = \frac{RT}{4F} \int_{P_1}^{P_2} t_o d \ln P_{O_2} \quad (\text{Ec. 2.59})$$

donde σ_o y σ_e son la conductividad iónica y electrónica respectivamente; t_o , el número de transporte iónico y P_1 y P_2 las presiones parciales de O_2 en ambos electrodos del material.

El número de transporte iónico, t_o , puede ser obtenido a partir de las medidas de *emf* de la muestra, E_{obs} , y el teórico, E_{th} , calculado éste último con la ley de Nernst:

$$t_o = \frac{E_{obs}}{E_{th}} \quad (\text{Ec. 2.60})$$

donde

$$E_{th} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (\text{Ec. 2.61})$$

El principal error en la determinación de los números de transporte por el método de *emf* puede estar causado por: una desviación de la temperatura en los electrodos, respecto a la teórica para determinar t_o , una importante porosidad en la muestra y la presencia de impurezas reductoras (p.e. CO) en la mezcla de gases para crear el gradiente de potencial químico (Chebotin 1978, Liu 1996). Mientras que estos errores pueden ser

evitados, usando una celda de medida apropiada y controlando las condiciones de trabajo. La resistencia de polarización presenta un problema más serio, especialmente a baja temperatura o en el caso de reacción entre los electrodos y el electrolito.

El circuito equivalente que describe a un conductor mixto sometido a un gradiente de Po_2 y que presenta una importante polarización de electrodos, se muestra en la Fig. 2.20a. La corriente eléctrica a través del electrolito se puede expresar como:

$$I = \frac{E_{th} - \eta}{R_o + R_e} = \frac{E_{obs}}{R_e} \quad (\text{Ec. 2.62})$$

donde η es la suma de los sobrepotenciales de electrodo y R_o y R_e , la resistencia iónica y electrónica, respectivamente.

Para bajos sobrepotenciales cuando la dependencia η - I es lineal, el potencial de polarización puede escribirse en función de la resistencia de polarización R_η como:

$$\eta = IR_\eta \quad (\text{Ec. 2.63})$$

Expresando el número de transporte iónico observado, t_o^{obs} , en función de R_o y R_e :

$$t_o^{obs} = \frac{\sigma_o}{\sigma_o + \sigma_e} = \frac{R_e}{R_o + R_e} \quad (\text{Ec. 2.64})$$

Y sustituyendo las Ec. 2.63 y 2.64 en 2.62 nos queda:

$$\frac{E_{obs}}{E_{th}} = t_o^{obs} = t_o \left[1 + \frac{R_\eta}{R_o + R_e} \right]^{-1} \quad (\text{Ec. 2.65})$$

Esta ecuación muestra que una importante polarización de electrodos da como resultado un valor de transporte iónico observado, t_o^{obs} , menor que el real, t_o . En el caso particular de que $R_\eta \ll (R_o + R_e)$, el número de transporte observado y medido serían iguales.

Gorelov propuso un método para determinar los números de transporte iónico, teniendo en cuenta los posibles procesos de polarización de electrodos en el material cerámico. Este método consiste en colocar una resistencia externa variable en paralelo con la muestra, para simular los efectos de la conductividad electrónica al poner la celda en cortocircuito (Gorelov 1988).

El circuito equivalente en este caso se muestra en la Fig. 2.20b, donde aplicando las leyes de Ohm se llega a:

$$E_{th} = I \left[R_o + R_\eta + \left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_m} \right)^{-1} \right] \quad (\text{Ec. 2.66})$$

Sustituyendo la Ec. 2.62 se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{E_{th}}{E_{obs}} - 1 = (R_o + R_\eta) \left[\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_m} \right] \quad (\text{Ec. 2.67})$$

Por tanto, los números de transporte iónico pueden ser calculados a partir de un ajuste lineal de la forma:

$$\frac{E_{th}}{E_{obs}} - 1 = \frac{A}{R_m} + B \quad (\text{Ec. 2.68})$$

donde

$$A = (R_o + R_\eta) \text{ y } B = (R_o + R_\eta) / R_e \quad (\text{Ec. 2.69})$$

La resistencia electrónica, R_e , puede ser obtenida como:

$$R_e = \frac{A}{B} \quad (\text{Ec. 2.70})$$

y el número de transporte iónico determinado como:

$$t_o = 1 - t_e = 1 - \frac{R_t}{R_e} \quad (\text{Ec. 2.71})$$

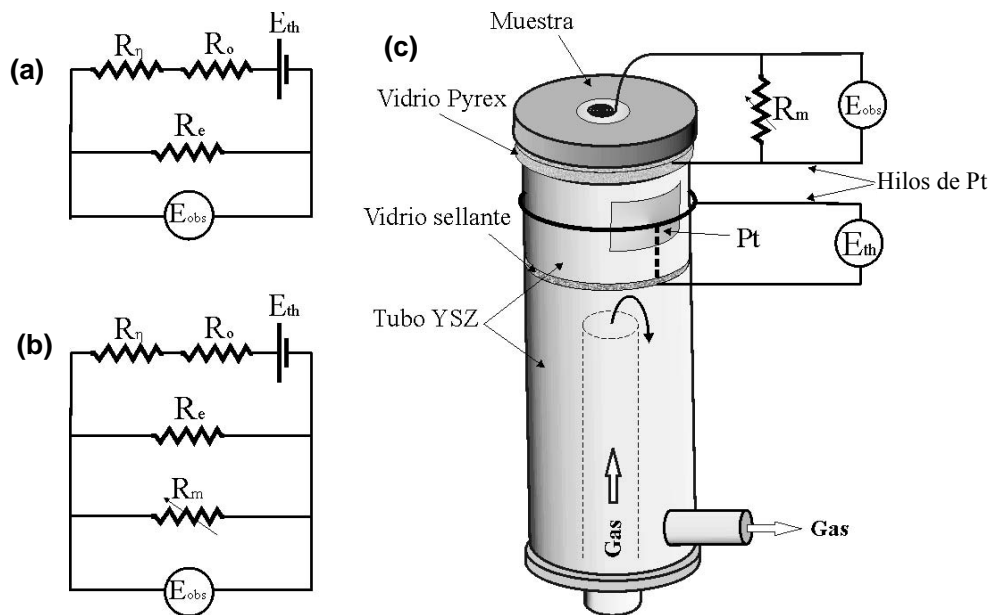


Fig. 2.20. Circuito equivalente para describir a un conductor mixto, bajo un gradiente de Po_2 , en circuito abierto (a) y circuito cerrado con una resistencia externa variable R_m (b). Celda de *emf* para la determinación de los números de transporte iónico (c).

siendo t_e el número de transporte electrónico y R_t la resistencia total del electrolito, suma de la contribución iónica y electrónica:

$$R_t = \frac{R_e R_o}{R_e + R_o} \tag{Ec. 2.72}$$

Esta resistencia total puede ser medida independientemente por espectroscopía de impedancia.

En el caso de que la resistencia electrónica del material sea muy elevada, el error al obtener el valor del parámetro B puede ser elevado. En este caso se ha optado por determinar, B , a partir del potencial en circuito abierto de la muestra. En condiciones de circuito abierto, $R_m = \infty$, y de la ecuación 2.67 se obtiene: $B = E_{th}/E_{obs} - 1$.

La celda de medida utilizada se muestra de manera esquematizada en la Fig. 2.20c. Esta celda consta principalmente de un tubo de YSZ que funciona como sensor de PO_2 para determinar el valor de E_{th} . La muestra a medir va en el extremo del tubo y se sella al mismo con vidrio Pyrex. Al pasar diferentes gases por el interior del tubo de YSZ, la muestra queda sometida a un gradiente de PO_2 . En esas condiciones se va midiendo el potencial E_{obs} en la muestra en función de una resistencia variable, R_m , que toma valores comprendidos entre 10Ω y $20 \text{ k}\Omega$ y al mismo tiempo se toma el valor de E_{th} en el sensor de YSZ para cada R_m . El proceso se repite para diferentes temperaturas, obteniéndose la dependencia de t_o vs. T .

Un ejemplo del ajuste que se obtiene con el método de Gorelov se muestra en la Fig. 2.21, para una muestra de composición, $La_2Mo_{1.5}W_{0.5}O_9$. El *inset* muestra la variación de la resistencia iónica R_o , electrónica R_e , y polarización R_η con la temperatura.

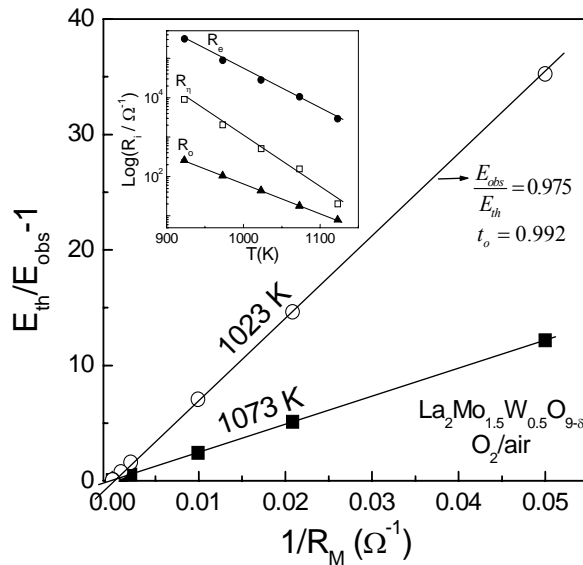


Fig. 2.21. Datos experimentales para una muestra de composición $La_2Mo_{1.5}W_{0.5}O_9$, mostrando el ajuste obtenido por el método de Gorelov. El *inset* muestra la dependencia de la resistencia iónica, electrónica y de polarización con la temperatura.

Existen otros métodos para determinar los números de transporte teniendo en cuenta la polarización de electrodos (Liu 1991). El método de Liu usa una combinación de *emf* en circuito abierto e impedancias para determinar la resistencia del electrolito y la resistencia de polarización de electrodos. En general, para poder determinar los números de transporte teniendo en cuenta los procesos de polarización, es necesario el uso combinado de varias técnicas, ya que con una sola no se pueden obtener todos los parámetros necesarios.

2.5.11. MEDIDAS DE PERMEABILIDAD.

Las medidas de permeabilidad se basan en el estudio del flujo de oxígeno que experimenta un conductor mixto (iónico + electrónico) bajo un gradiente de P_{O_2} (Figueiredo 1998, 1999, Khartoum 2000, 2001d, Gharbage 2000).

Si un conductor mixto en circuito abierto está bajo un gradiente de P_{O_2} , se producirá un flujo de O_2 desde la región de mayor P_{O_2} a la de menor, de acuerdo con la siguiente reacción electroquímica:



El flujo de oxígeno va a ser proporcional a la concentración de portadores de carga electrónicos, vacantes de oxígeno y a la movilidad de los mismos en el material. Esta técnica puede usarse para determinar una pequeña contribución electrónica en conductores iónicos, o bien para determinar una pequeña contribución iónica en conductores electrónicos.

La ecuación general de transporte para un material sometido a un gradiente de potencial químico con despreciables sobrepotenciales anódicos y catódicos ($\eta=0$), puede obtenerse a partir del circuito equivalente propuesto por Patterson (Fig. 2.20a).

El potencial químico bajo un gradiente de P_{O_2} se podrá expresar según la ley de Ohm como:

$$E = I(R_o + R_e) \quad (\text{Ec. 2.74})$$

Multiplicando ambos miembros por S/L , sustituyendo (Ec. 2.21) y diferenciando, se llega a:

$$dI = \frac{S}{L} (\sigma_o^{-1} + \sigma_e^{-1})^{-1} dE \quad (\text{Ec. 2.75})$$

Sustituyendo la ecuación de Nernst en (Ec. 2.75) se obtiene:

$$dI = \frac{RTS}{4FL} (\sigma_o^{-1} + \sigma_e^{-1})^{-1} d \ln P_{O_2} \quad (\text{Ec. 2.76})$$

Por otro lado, se define la conductividad ambipolar como:

$$\sigma_{amb} = (\sigma_o^{-1} + \sigma_e^{-1})^{-1} = \frac{\sigma_o \cdot \sigma_e}{\sigma_o + \sigma_e} = (1 - t_o) \cdot t_o \quad (\text{Ec. 2.77})$$

que substituyendo en (Ec. 2.76) conduce a:

$$\sigma_{amb} = \frac{4FL}{RTS} \frac{dI}{d \ln P_{O_2}} \quad (\text{Ec. 2.78})$$

En el caso particular de que la corriente electrónica sea mucho más pequeña que la iónica ($\sigma_o \gg \sigma_e$), la conductividad ambipolar es prácticamente igual a la electrónica:

$$\sigma_{amb} \cong \sigma_e = \frac{L}{S} \frac{dI}{dV} \quad (\text{Ec. 2.79})$$

Esta última ecuación obtenida es general y similar a la que se obtuvo para el método de *ion-blocking*.

El flujo de oxígeno ($J=I/S$) para un electrolito sólido sometido a un gradiente de potencial se puede obtener integrando la (Ec. 2.79) como:

$$J = \frac{I}{S} = \int_{V_1}^{V_2} \sigma_e d \ln dV \quad (\text{Ec. 2.80})$$

Sustituyendo la ecuación Ec. 2.44 e integrando se llega a:

$$J = \frac{RT}{FLn} \left[\sigma_p^o (P_2^n - P_1^n) + \sigma_n^o (P_1^{-n} - P_2^{-n}) \right] \quad (\text{Ec. 2.81})$$

Esta ecuación puede ser simplificada si la contribución tipo-n es mucho menor que la tipo-p en condiciones oxidantes ($\sigma_n \ll \sigma_p$).

$$J = \frac{RT}{FLn} \sigma_p^o (P_2^n - P_1^n) \quad (\text{Ec. 2.82})$$

donde σ_p^o es la conductividad tipo-p a una presión parcial de oxígeno de referencia P_1 y n una constante que toma valores comprendidos entre 1/6 y 1/4.

La celda de permeabilidad se muestra de manera esquematizada en la Fig. 2.22a. Esta celda tiene bastante similitudes con la de titulación coulombimétrica y consta de un tubo de YSZ (ϕ interno 5.5 mm y longitud 10 mm) que funciona como bomba de oxígeno y un sensor también de YSZ unido a uno de los extremos del tubo con un vidrio

térmicamente compatible con la YSZ y que funde a muy alta temperatura (~ 1423 K). En el otro extremo de la celda se coloca la muestra. La celda con la muestra en forma de pastilla se sella con la ayuda de vidrio Pyrex que funde a menor temperatura, quedando el sistema estanco al aire. Se usaron una fuente Yokogawa y un multímetro Keithley, para bombear el oxígeno del interior de la celda, para medir la corriente de permeabilidad a través de una resistencia externa, y para determinar el valor de *emf* en el sensor. El potencial en la bomba se varía desde 25 hasta 200 mV con un paso de 25 mV. La corriente a través de la bomba se registra con el programa *DCM* (Abrantes 2000b) en función del tiempo, hasta obtener la corriente de permeabilidad del material en el equilibrio para tiempos lo suficientemente largos.

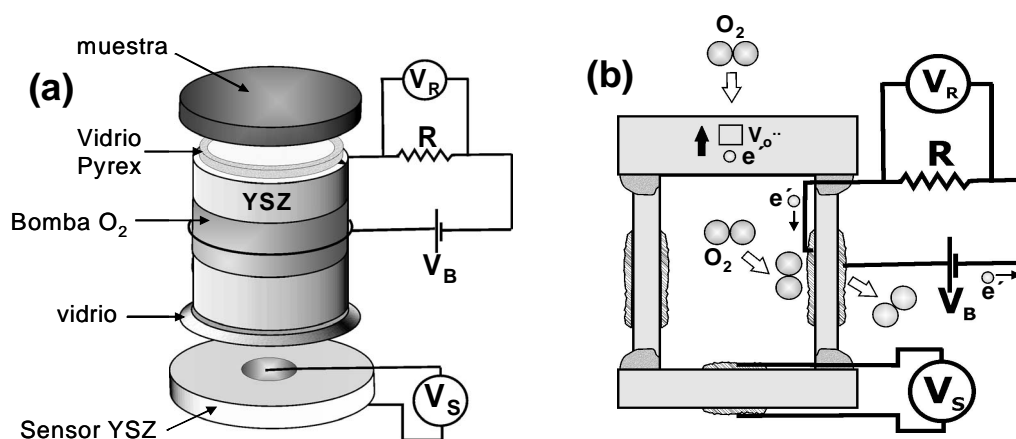


Fig. 2.22. Esquema de las diferentes partes de la celda de permeabilidad (a) y corte transversal de la celda explicando las reacciones electroquímicas que tienen lugar (b).

En la Figura 2.22b se muestra un corte transversal de la celda, mostrando el movimiento de las diferentes especies conductoras a través del electrolito.

La mayor fuente de error en las medidas de permeabilidad, al igual que en la técnica de titulación coulombimétrica, proviene de pequeñas grietas en la celda o en el sello de vidrio por donde podría introducirse oxígeno del exterior. Las posibles fugas en la celda de permeabilidad se pueden detectar estudiando la variación de la P_{O_2} en función del tiempo, después de dejar en circuito abierto la bomba de YSZ. Si se recupera rápidamente la presión parcial de oxígeno atmosférica, entonces es muy probable que haya una fuga importante y en caso contrario las fugas son menores y no afectarán

significativamente a las medidas. En la Fig. 2.23a se muestra la respuesta del sensor en la celda de permeabilidad, sellada con una pastilla de YSZ. Como se puede observar, la celda tarda casi un día en recuperar la presión parcial de oxígeno atmosférica, lo que indica la ausencia de fugas. La permeabilidad de la propia celda debida a la YSZ fue también determinada en función de la P_{O_2} (Fig. 2.23b), siendo varios ordenes de magnitud inferior a las muestras estudiadas en el presente trabajo.

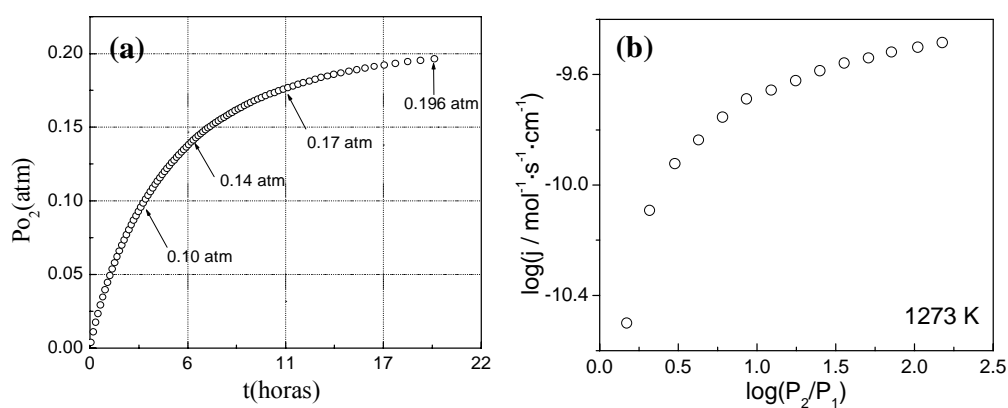


Fig. 2.23. Variación de la P_{O_2} en la celda de permeabilidad durante el proceso de reoxidación y después de dejar la bomba electroquímica en circuito abierto (a). La corriente de permeabilidad de la celda debida solo a la YSZ se presenta en (b).

CAPÍTULO III

**Estructura y transición de fase
del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$**

El molibdato de lantano, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, fue preparado por primera vez en 1970 por Fournier *et al.* (Fournier 1970a) y durante más de 30 años esta estructura ha sido considerada cúbica con parámetro de celda $\sim 7.155 \text{ \AA}$, hasta que fue estudiada por Lacorre *et al.* en el 2000 (Lacorre, 2000). Los estudios de análisis térmico y termo-difracción mostraron que este compuesto presentaba una transición de fase a 853 K con una importante aumento de la conductividad por encima de dicha transición. El polimorfo- α de baja temperatura y con menor conductividad iónica se describe como una superestructura del polimorfo- β cúbico de alta, que además presenta una ligera distorsión monoclinica. Esta estructura ha sido resuelta recientemente a partir de monocristales obtenidos por recristalización lenta de un fundido (Evans 2005), resultando ser una superestructura $2 \times 3 \times 4$ del polimorfo- β de alta temperatura y con una pequeña distorsión monoclinica, tal y como fue propuesto anteriormente por difracción de electrones (Goutenoire 2000).

El polimorfo- β de mayor conductividad ha sido estudiado por difracción de neutrones, presentando una estructura similar a $\beta\text{-SnWO}_4$ (Jeitschko, 1974). La similitud entre ambas estructuras ha dado lugar al concepto de sustitución del par solitario de electrones (LPS) que se ha propuesto como modelo para la búsqueda de nuevos conductores iónicos en materiales que tengan elementos con un par de electrones solitarios (Lacorre 2000b).

En este capítulo se realiza un estudio estructural de los dos polimorfos que presenta el $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, basado en los modelos estructurales previamente descritos por difracción de neutrones y monocristales (Goutenoire 2000, Evans 2005). Aunque no se han llevado a cabo medidas de difracción de neutrones en este trabajo, sí se ha realizado un estudio microestructural mediante difracción de electrones e imágenes de HRTEM que proporciona más información sobre la microestructura de estos materiales y el efecto que tienen los dopantes sobre la estabilización del polimorfo- β .

En primer lugar se estudiará la estructura de los dos polimorfos - α y - β y su relación con $\beta\text{-SnWO}_4$, a partir de las medidas de difracción de rayos-X y electrones llevada a cabo en este trabajo y usando los modelos que existen actualmente en la literatura. Finalmente se ha caracterizado la transición de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$ con diferentes técnicas: difracción de rayos-X a alta temperatura, dilatometría, DSC y se ha llevado a cabo un estudio cinético de la transición de fase del compuesto puro y dopado con Nd^{3+} .

3.1. Estructura del $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

La estructura del polimorfo de alta temperatura ha sido considerada cúbica, según los estudios previos llevados a cabo por Goutenoire *et al.* (Goutenoire 2000, 2001). Las únicas extinciones observadas para esta fase son para los planos de difracción $h00$, confirmado mediante difracción de electrones (Fig. 3.9). Esto sugiere que los posibles grupos espaciales sean $P2_13$ (n°198) y $P4_32$ (n°208). El modelo estructural estudiado por Goutenoire en el grupo espacial $P4_32$ no se ajustaba bien, así que optaron por elegir el $P2_13$ con $Z=2$. Estos autores estudiaron diferentes modelos basándose en la diferente ocupación de los cationes y los iones óxidos, llegando a la conclusión de que el oxígeno O1 en posición de Wyckoff $4a$ está totalmente ocupado, y los oxígenos O2 y O3 en posiciones $12b$ tienen una ocupación aproximadamente del 75 y 25%, respectivamente. Los factores térmicos para los iones óxidos son bastante elevados debido a su deslocalización, siendo esto típico en conductores con alta movilidad iónica, y sugiriendo que la conducción iónica es isotrópica. Por otro lado, los cationes presentan también factores térmicos excesivamente altos, dando lugar a una disminución rápida de la intensidad de los picos de difracción a alto ángulo.

El patrón de difracción de rayos-X para el polimorfo- β a 923 K se presenta en la Fig. 3.1a, donde se puede observar que el refinamiento Rietveld es relativamente bueno, no observándose desdoblamiento de picos, lo cual indica que este polimorfo puede considerarse cúbico a alta temperatura. Los picos de difracción son bastante anchos, debidos por un lado a las limitaciones que presenta el equipo utilizado para trabajar a alta temperatura y a la agitación térmica en el material.

El polimorfo- β puede ser estabilizado a temperatura ambiente mediante la sustitución de cationes adecuados en la posición del La^{3+} o Mo^{6+} . La mayor parte de la investigación llevada a cabo sobre $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ se ha centrado principalmente en tratar de estabilizar el polimorfo- β a temperatura ambiente, mediante la introducción de dopantes. En este sentido se han publicado numerosos trabajos con sustitución en la posición del La^{3+} , $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$, $\text{A}=\text{Sr}^{2+}$ (Subasri 2003, Subasri 2004, Yoo 2005), Ca^{2+} (Wang 2002, Subasri 2004), Ba^{2+} (Tianmin 2005, Basu 2004), K^+ (Wang 2005), Bi^{3+} (Wang 2002, Jianhua 2005), tierras raras (Georges 2003a, 2003b, 2005, Marrero-Lopez 2004b, 2005c, Jianhua 2005, Dah-Shyang 2005,) y en la posición del Mo^{6+} , $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_{9-\delta}$ $\text{B}=\text{Nb}^{5+}$ (Khadasheva, 2002, Basu 2005), W^{6+} (Collado 2002, Marrero-López 2005b, 2005c, Corbel 2005), Cr^{6+} (Goutenoire 2001, Yoo 2005, Corbel 2005). La mayor parte de estos dopantes parecen estabilizar el polimorfo- β a temperatura ambiente, aunque nuestros estudios demuestran que esto no es siempre así para todos estos elementos, como veremos en los próximos capítulos.

Como ejemplo, el Ca^{2+} y Ba^{2+} se estabilizan al polimorfo- β a temperatura ambiente, como se puede deducir de la Fig. 3.1b y de los resultados obtenidos del refinamiento Rietveld presentados en la Tabla 3.1. Esta tabla proporciona los parámetros cristalográficos obtenidos por Goutenoire *et al.* mediante difracción de neutrones y los obtenidos en este trabajo por difracción de rayos-X. No se observan diferencias importantes en las posiciones atómicas de los cationes obtenidas por ambas técnicas. Sin embargo, las posiciones y ocupaciones de los oxígenos si presentan diferencias considerables. Esto es debido al menor poder de dispersión de los elementos ligeros, tal como el oxígeno, mucho más ligero respecto al lantano y molibdeno y difícil de localizar por técnicas de difracción de rayos-X. Los factores de acuerdo R son también bastante próximos por ambas técnicas de difracción.

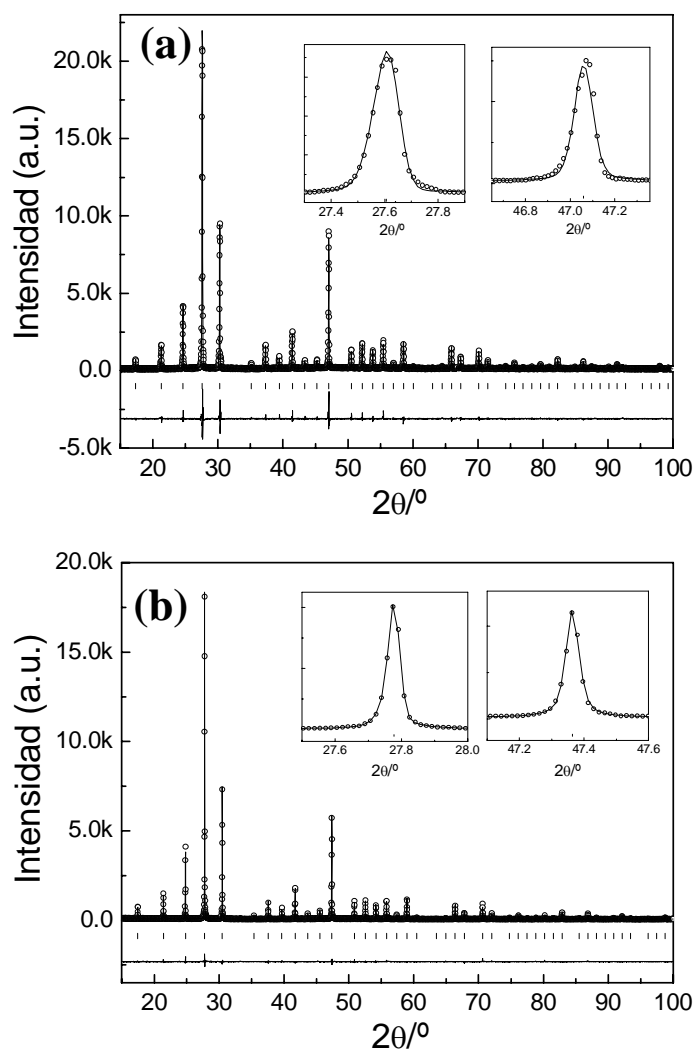


Fig. 3.1. Patrón de difracción de rayos-X para $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a 923 K (a) y $\beta\text{-La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ a temperatura ambiente (b).

Tabla 3.1. Parámetros cristalográficos para el polimorfo- β obtenidos por difracción de neutrones (bibliografía) y difracción de rayos-X a alta temperatura, y para fases estabilizadas con dopantes: $\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Mo}_2\text{O}_{9.8}$ (Ca0.05), $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9.8}$ (Ba0.1) y $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ (W1.5).

	$\beta\text{-SnWO}_4^a$	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9^{\text{NPD}}$	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9^{\text{XRD}}$	Ca0.05	Ba0.1	W1.5
$a(\text{Å})$	7.2989	7.2014(5)	7.2192(7)	7.1528(1)	7.1754(7)	7.1395(2)
La/Sn(4a)						
x	0.8416	0.8525(3)	0.8535(4)	0.8551(8)	0.8537(5)	0.8577(1)
B	0.96	5.9(2)	4.7(1)	4.2(1)	3.9(1)	3.76(4)
Occ	1	1	1	0.975	0.950	1
Mo/W(4a)						
x	0.1644	0.1695(5)	0.1691(4)	0.1672(7)	0.1634(5)	0.1676(1)
B	0.69	4.4(2)	3.6(1)	4.2(1)	3.9(2)	3.82(3)
Occ	1	1	1	1	1	0.25
O1(4a)						
x	0.3039	0.3179(6)	0.323(2)	0.319(4)	0.304(1)	0.3220(8)
B	1.60	8.4(2)	8.4(6)	9(1)	3.9(6)	5.6(2)
Occ	1	1	1	1	1	1
O2(12a)						
x	0.8638	0.9908(6)	0.969(3)	0.968(6)	0.965(5)	0.982(2)
y	0.7729	0.179(1)	0.190(4)	0.207(5)	0.184(5)	0.193(1)
z	0.5407	0.337(1)	0.350(4)	0.352(6)	0.345(5)	0.379(2)
B	2.02	6.7(5)	8.4(6)	9(1)	3.9(6)	5.6(2)
Occ	1	0.66(2)	0.69(1)	0.54(2)	0.53(2)	0.64(2)
O3(12a)						
x		0.912(2)	0.929(5)	0.904(8)	0.918(6)	0.913(2)
y		0.648(4)	0.713(4)	0.705(8)	0.720(5)	0.706(3)
z		0.544(2)	0.520(4)	0.553(7)	0.549(5)	0.587(4)
B		18(2)	8.4(6)	9(1)	3.9(1)	5.6(2)
Occ		0.34(1)	0.31	0.45(1)	0.45(2)	0.36(3)
$R_{wp}(\%)$	--	---	13.7	11.2	11.5	13.2
$R_{exp}(\%)$	--	---	6.5	9.3	9.7	9.8
$R_B(\%)$	--	5.7	4.3	4.9	5.7	3.1

^a Datos obtenidos de la base de datos ICSD#2840

^{NPD} Datos obtenidos por difracción de neutrones por Goutenoire *et al.* (Goutenoire 2001) a 943 K.

^{XRD} Datos obtenidos por difracción de rayos-X en este trabajo a 923 K.

3.1.1. Relación entre la estructura $\beta\text{-SnWO}_4$ y $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Existe una cercana relación entre la estructura $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y $\beta\text{-SnWO}_4$, que cristaliza en el mismo grupo espacial $P2_13$ y con la misma organización de cationes, aunque la estequiometría de oxígeno es diferente debido al menor estado de oxidación del Sn^{2+} respecto al La^{3+} . El Sn^{2+} con un par solitario de electrones en el orbital $5s^2$ distorsiona su entorno octaédrico. Se asume que el par de electrones solitarios ocupa la misma posición que una vacante aniónica (Wells 1987), lo que permite proponer un modelo estructural para explicar el origen de la conducción iónica del $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Considerando que el Sn^{2+} tiene un par de electrones solitarios, L , la estequiometría puede

ser reformulada como, $\text{Sn}_2\text{M}_2\text{O}_8\text{L}_2$. La sustitución de La^{3+} con similar radio iónico que el Sn^{2+} , pero sin par solitario crea dos vacantes de oxígeno, una de ellas ocupada por el oxígeno extra, el cual se introduce para compensar la carga por el aumento del estado de oxidación del catión La^{3+} , mientras que el molibdeno reemplaza al wolframio con características similares. La nueva formulación para este compuesto quedaría $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9+\square}$, donde la vacante extra \square permite la conducción de los iones óxido en la estructura. Esta propiedad se favorece por la disponibilidad del Mo^{6+} a adoptar entornos distorsionados con coordinación variable desde 4 a 6.

La relación entre $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y $\beta\text{-SnWO}_4$ es tal que la organización de los metales es esencialmente la misma (ver tabla 3.1), siendo la organización de los átomos de oxígeno y el cambio de estequiometría la principal diferencia entre ambas fases. En el $\beta\text{-SnWO}_4$ hay dos posiciones de oxígeno totalmente ocupadas O1 y O2, mientras que en el $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ hay tres, una totalmente ocupada O1 y otras dos O2 y O3 ocupadas aproximadamente al 75 y 25%, respectivamente. La posición O3 es la que ocuparía el par solitario del SnWO_4 (Fig. 3.2a).

En el SnWO_4 la coordinación del Sn^{2+} es octaédrica, mientras que el W^{6+} se encuentra en posición tetraédrica formando grupos aislados de WO_4 . La introducción de oxígeno extra en el $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ cambia la coordinación del Mo^{6+} rodeado por siete oxígenos parcialmente ocupados, dando lugar a poliedros distorsionados, mientras que los poliedros alrededor del La^{3+} son menos distorsionados que en el caso del Sn^{2+} debido al par solitario de electrones en éste último (Fig 3.2b).

La creación de vacantes en un óxido por la sustitución de un catión con par solitario por otro sin par solitario, ha dado lugar, como comentamos anteriormente a una nueva teoría para la búsqueda de nuevos conductores iónicos en materiales ya conocidos (Lacorre 2000b). Algunos elementos tales como el Tl^+ , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Te^{4+} , etc. presentan un entorno distorsionado, tal comportamiento se atribuye a la existencia de un par de electrones solitarios en la banda de valencia, el cual ocupa la posición normalmente ocupada por un ligando en elementos sin par solitario (Galy 1975). Lacorre propone la búsqueda de nuevos conductores iónicos a partir de óxidos ya conocidos que contengan un catión con par solitario de electrones. La sustitución por otro elemento de similar radio iónico y de igual carga o una unidad mayor crearía vacantes de oxígeno en el lugar ocupado por el par solitario. Este nuevo concepto, sin embargo, no ha dado lugar a nuevos conductores iónicos, debido a que la introducción de vacantes de oxígeno en la estructura no es el principal requisito para obtener un conductor iónico, sino que se debe tener en cuenta, también, la posible variación en la esfera de coordinación de los cationes, como ocurre con el Mo^{6+} en $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

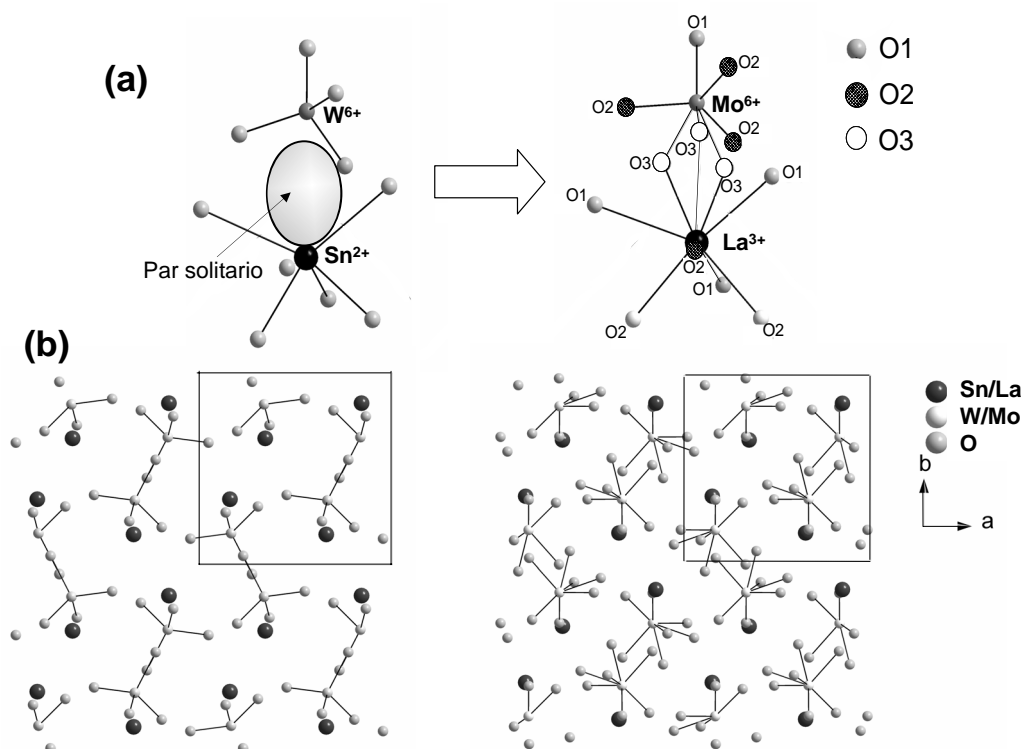


Fig. 3.2. Entorno de coordinación de los cationes en $\beta\text{-SnWO}_4$ y $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, mostrando la ocupación del par solitario en $\beta\text{-SnWO}_4$ y el oxígeno extra O3 introducido en $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en la dirección (110) (a). El entorno del La^{3+} ha sido limitado a sus primeros vecinos para clarificar la imagen. En (b) se muestra la estructura del $\beta\text{-SnWO}_4$ y $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en el plano [001] con los entornos de coordinación del W^{6+} y Mo^{6+} , respectivamente (las posiciones de los oxígenos O2 y O3 están parcialmente ocupadas).

Recientemente se ha propuesto un nuevo tipo de representación para el $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ diferente a la de poliedros descrita anteriormente, basada en la coordinación de los cationes. Ésta se basa en la aproximación de O'Keeffe, donde a diferencia de la representación clásica, los poliedros se construyen en base a la coordinación de los aniones (O'Keeffe 1985).

El oxígeno O1 totalmente ocupado en la estructura $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ está rodeado de 4 cationes (1Mo + 3 La) formando tetraedros. En esta representación los tetraedros rígidos formados por unidades de $[\text{O1La}_3\text{Mo}]$ están rodeados por los aniones O2 y O3 parcialmente ocupados.

En la Fig. 3.3a se muestra uno de estos tetraedros y sus seis primeros vecinos. El lantano está compartido por tres tetraedros vecinos, mientras que el molibdeno queda en un vértice que no se comparte. Esto permite escribir la ocupación de cada tetraedro de la

siguiente manera: $\text{OLa}_{3/3}\text{Mo}=[\text{OLaMo}]$, después de incluir los oxígenos extra O2 y O3, la estructura del $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ puede ser reformulada como $[\text{OLaMo}]_2\text{O}_7\Box$, donde \Box es la vacante originada por la ausencia del par solitario de electrones. La estructura con esta representación alternativa se muestra en la Fig. 3.3b, donde se muestran los canales de oxígeno O2 y O3 entre medio de los tetraedros, a través de los que tiene lugar el movimiento de los iones óxido y el origen de la conductividad iónica de los materiales LAMOX.

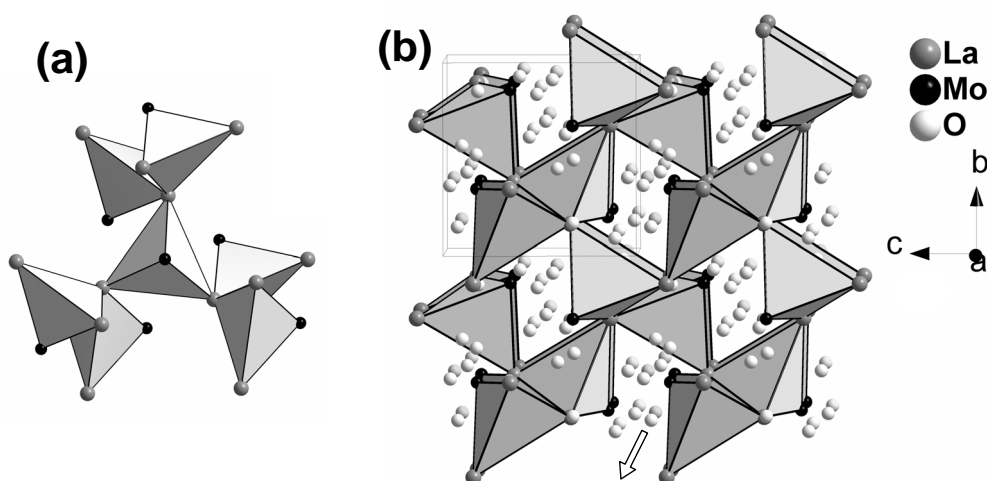


Fig. 3.3 Tetraedros $[\text{O1La}_3\text{Mo}]$ y sus seis vecinos en la nueva representación basada en la coordinación de aniones (a) y estructura del $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ con esta nuestra representación (b), mostrando los túneles donde se encuentran los oxígenos O2 y O3, y a través de los cuales tiene lugar el movimiento de los iones óxido.

3.2. Estructura del $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

La estructura- α de baja temperatura, como se ha comentado anteriormente, es una superestructura $2\times 3\times 4$ del polimorfo- β de alta temperatura y con una pequeña distorsión monoclinica, como se puede observar en difractograma de rayos-X llevado a cabo a muy alta resolución y con radiación monocromática $\text{CuK}\alpha_1$ (Fig. 3.4a). En una primera aproximación este difractograma ha sido indexado en el grupo espacial monoclinico $P2_1$, obteniéndose los siguiente parámetros de celda: $a=7.1443(7)$ Å, $b=7.1565(7)$ Å, $c=7.1580(7)$ Å y $\beta=90.438(5)^\circ$; sin embargo, en el background se observan pequeños picos que no pueden indexarse considerando únicamente una distorsión monoclinica del polimorfo- β . Estos pequeños picos se pueden asociar, por tanto, a la superestructura que presenta este polimorfo. Se ha llevado a cabo una nueva indexación de este difractograma, teniendo en cuenta la superestructura $2\times 3\times 4$ en el mismo grupo espacial

$P2_1$. Haciendo esto se consiguen indexar todos los picos de superestructura que aparecen en el background (Fig. 3.4b), alcanzándose la siguiente solución para los parámetros de celda: $a=14.2847(6)$ Å, $b=21.4533(1)$ Å, $c=28.6344(1)$ Å y $\beta=90.443(2)^\circ$. Estos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos recientemente a partir de medidas de monocristales (Evans 2005).

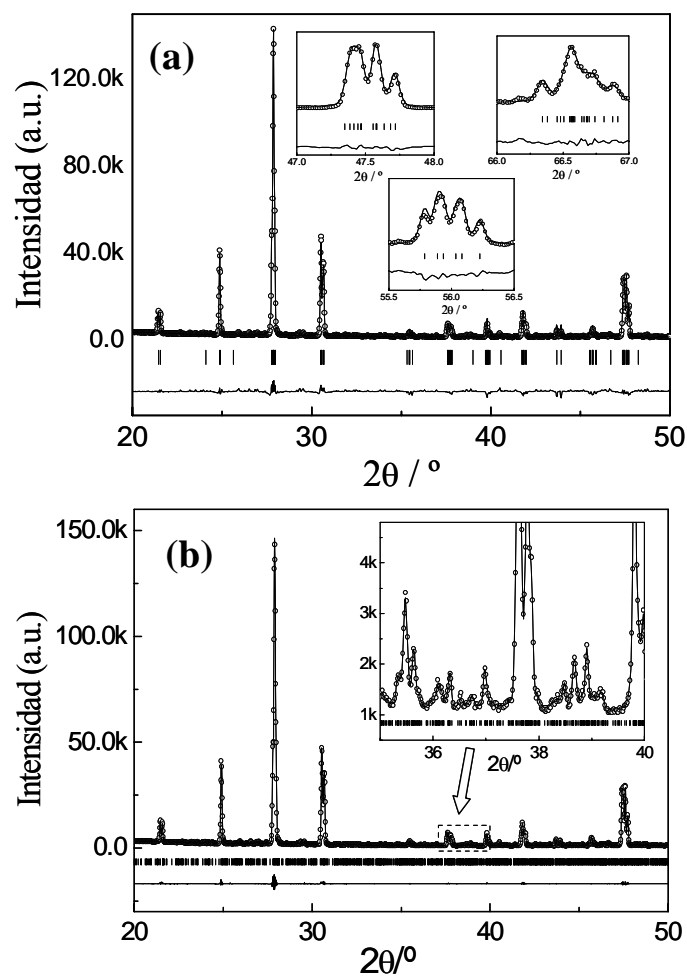


Fig. 3.4. Refinamiento Rietveld del $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ considerando la celda ligeramente monoclinica comparado a la estructura cúbica $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (a) y refinamiento considerando una superestructura $2\times 3\times 4$ del polimorfo- β (b).

Debido a la complejidad que presenta esta estructura, no se pudo resolver completamente hasta que se obtuvieron monocristales. La estructura $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ se aleja mucho de los óxidos inorgánicos más comunes, pues contiene 312 átomos

crystallográficos independientes: 48 La, 48 Mo y 216 O, siendo una de las estructuras inorgánicas con mayor número de átomos resueltas hasta ahora (ICSD 2004). En la estructura α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ la organización de cationes es básicamente la misma que en la del β - SnWO_4 y β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Las mayores diferencias se encuentran en la subred de oxígenos. Los desplazamientos de las posiciones cationes comparado con aquellas de la estructura β - SnWO_4 son pequeños: 0.35 Å para el La^{3+} y 0.28 Å para el Mo^{6+} , respecto al Sn^{2+} y W^{6+} , respectivamente (Evans 2005). El molibdeno presenta tres tipos de coordinación distinta: 15 tetraédricas, 15 trigonales y 18 octaédricas (Fig. 3.5).

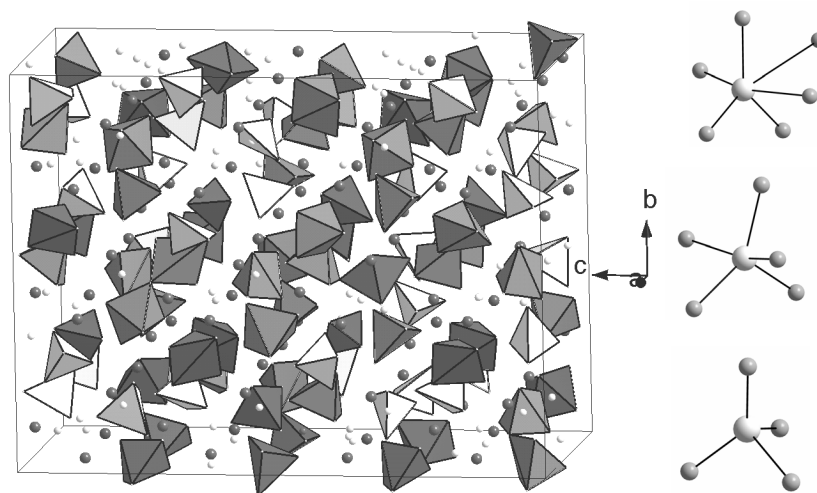


Fig. 3.5. Estructura del α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, mostrando los tres diferentes tipos de coordinación del Mo.

3.3. CARACTERIZACIÓN POR TEM.

3.3.1. α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Los patrones de difracción de electrones (SAEDs) confirman que el polimorfo- α es una superestructura $2 \times 3 \times 4$ del polimorfo- β de alta temperatura, como consecuencia del ordenamiento de las vacantes de oxígeno a baja temperatura (Fig. 3.6). Los SAEDs fueron indexados basándose en los resultados obtenidos por XRD. Los puntos brillantes en los SAEDs corresponden a las reflexiones de una celda ligeramente monoclinica con parámetros de celda muy próximos entre sí ~ 7.15 Å, como se observa en los ejes de zona principales [100], [010] y [001] (Fig. 3.6). Las reflexiones menos brillantes indica que la celda unidad presenta mayores dimensiones que una celda cúbica, $a_c \times a_c \times a_c$, y que está desdoblada en las diferentes direcciones cristalográficas de la siguiente manera: $3a_c \times 4a_c$

en el eje de zona [100], $2a_c \times 4a_c$ en el eje de zona [010] y $2a_c \times 3a_c$ en el eje de zona [001], dando lugar a una superestructura $2a_c \times 3a_c \times 4a_c$ del polimorfo- β de alta temperatura, donde a_c es el parámetro de celda de una fase pseudo-cúbica con $a_c \sim 7.15 \text{ \AA}$. Las imágenes de TEM de alta resolución (HRTEM) confirman aún más que el polimorfo- α es una superestructura y que los *spots* que aparecen entre las reflexiones más brillantes no son debidos a modulaciones, *microtwinning* o cualquier otro tipo de ordenamiento de corto alcance. Se puede ver claramente que las dimensiones de la celda unidad en los ejes de zona [001] y [010] son de $2a_c \times 3a_c$ y $2a_c \times 4a_c$, respectivamente.

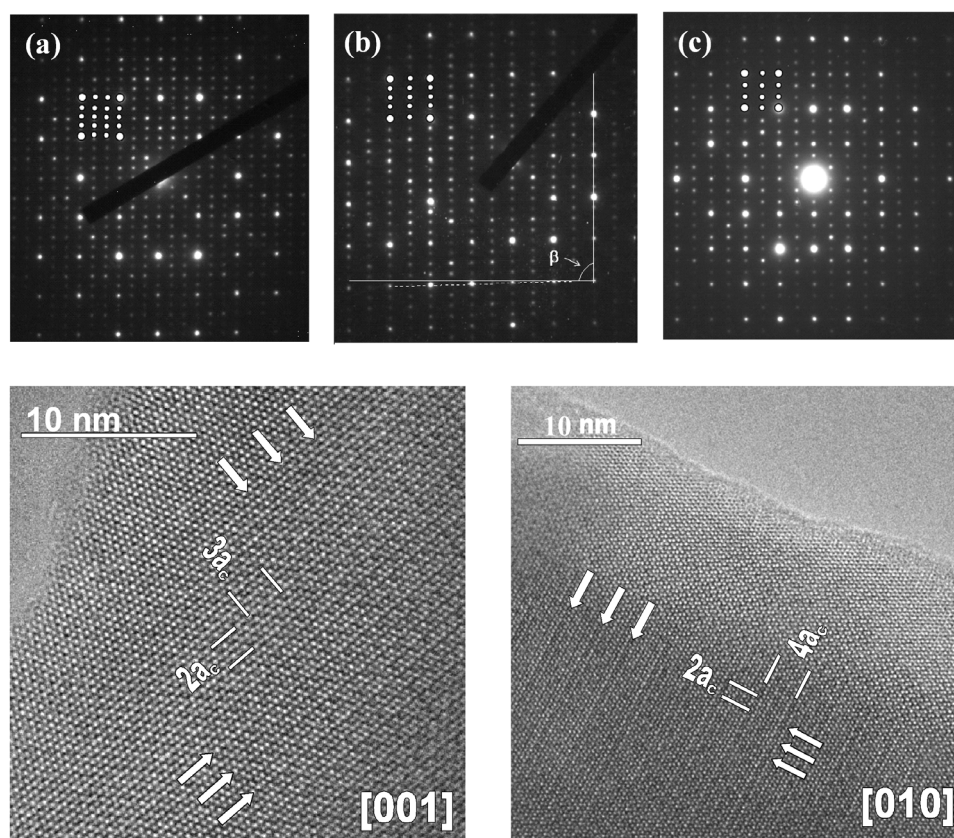


Fig. 3.6. Patrón de difracción de electrones en los ejes de zona [100] (a), [010] (b) y [001] (c), respectivamente. Los SAEDs fueron indexados considerando una superestructura $2 \times 3 \times 4$ del polimorfo- β . Los puntos más grandes resaltados en los SAEDs corresponden a una celda unidad pseudocúbica, similar a la fase- β y los más pequeños a la supercelda $2 \times 3 \times 4$. La distorsión monoclinica está indicada en (b). Debajo se muestran las correspondientes imágenes de HRTEM en los ejes de zona [001] y [010], mostrando una superestructura $2a_c \times 3a_c$ y $2a_c \times 4a_c$, respectivamente.

En muchos de los cristalitas estudiados por HRTEM para el polimorfo α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ se observó que estaban formados por microdominios (Fig. 3.7, ver también

apéndice C). En esta imagen se aprecia claramente la presencia de dos dominios perpendiculares entre sí y con superestructura 3×4 y 4×2 , coexistiendo en un mismo cristal. Podría pensarse que estos dominios son consecuencia del método de síntesis utilizado, ya que los métodos de síntesis por precursores pueden dar lugar a nanopartículas con la formación de nanodominios, incluso después de la cristalización a alta temperatura. Estos microdominios también fueron observados en los materiales policristalinos preparados a baja temperatura (ver Fig. 4.8, cap. 4). El tamaño de los microdominios en materiales nanocristalinos crece con el tratamiento térmico hasta la formación de grandes granos y la desaparición de los mismos. Los materiales para la caracterización por TEM fueron calcinados a muy alta temperatura y durante un largo periodo de tiempo ~ 12 h, para producir el crecimiento del tamaño de cristalito y evitar la presencia de nanopartículas, más difíciles de caracterizar por difracción de electrones. Estos dominios solo se observaron en el polimorfo- α , mientras que en las fases dopadas y donde se estabiliza el polimorfo- β no presentaron dominios en ninguno de los muchos cristalitos estudiados. Así pues, la formación de microdominios en el polimorfo- α no parece ser una consecuencia del método de síntesis utilizado, sino a la propia estructura en sí. La presencia de microdominios ha sido también observada en monocristales de α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ preparados por Voronkova *et al.*, indicando que éstos desaparecen al calentar por encima de la temperatura de transición de fase (Voronkova 2005), lo que confirma nuestras observaciones.

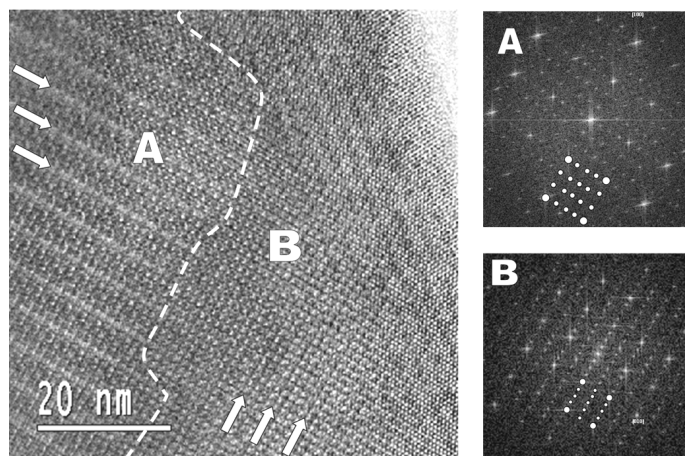


Fig. 3.7. Imagen de HRTEM para α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ mostrando dominios perpendiculares con superestructura 3×4 (A) y 4×2 (B).

También debe comentarse que el polimorfo- α es afectado por el haz de electrones al ser irradiado durante un periodo de tiempo largo. En la Fig. 3.8 se muestran dos imágenes de HRTEM en el eje de zona $[101]$, después de ser irradiado por el haz de

electrones durante un periodo de tiempo corto (Fig. 3.8a) y prolongado (Fig. 3.8b). Como se puede observar la superestructura desaparece y esto es confirmado por los SAEDs obtenidos de la transformada de Fourier (FFT) de la imagen, donde en la Fig. 3.8a, se observa claramente una superestructura 2×3 , mientras que en la Fig. 3.8b la superestructura desaparece. Las condiciones de alto vacío dentro del microscopio y el calentamiento local de la estructura debido al haz de electrones, parece ser la causa de que se produzca la transición $\alpha \leftrightarrow \beta$ (ver también apéndice C).

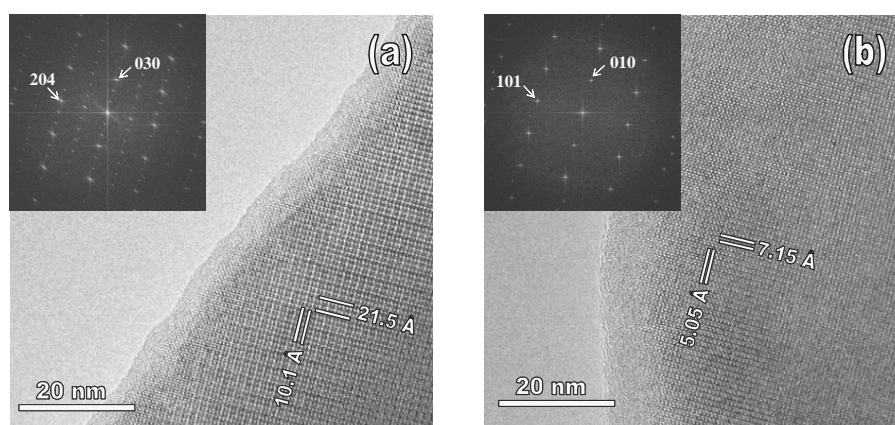


Fig. 3.8. Imágenes de HRTEM mostrando una vista del eje de zona [101] después de ser expuesto bajo el haz de electrones, produciendo una transformación de la fase- α (a) a la fase- β (b). Los *insets* muestran la transformada de Fourier (FFT) de las imágenes recogidas con la cámara CCD.

3.3.2. $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

El polimorfo $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ se ha intentado estabilizar a temperatura ambiente mediante un enfriamiento rápido en nitrógeno líquido (*quenching*). El patrón de difracción de rayos-X indica que el *quenching* no es totalmente efectivo para estabilizar al polimorfo- β a temperatura ambiente. Los picos de difracción son estrechos, como correspondería al polimorfo- β , pero ligeramente asimétricos, lo que parece indicar que hay una pequeña cantidad de polimorfo- α aun presente. No obstante, esta muestra fue estudiada por difracción de electrones para su caracterización.

Los patrones de difracción de electrones en los ejes de zona [001] y [010] se muestran en la Fig. 3.9, como puede observarse solo aparecen las reflexiones más brillantes, indicando que la superestructura ha desaparecido para este cristalito, aunque el ángulo entre ejes no es exactamente de 90.0° como puede deducirse en los SAEDs, indicando que hay una pequeña distorsión monoclinica, posiblemente como consecuencia de que el *quenching* no es 100% efectivo, lo que está en buen acuerdo con los datos de

difracción de rayos-X. La presencia de una distorsión monoclinica, a pesar de que desaparezca la superestructura, también ha sido observada en las fases dopadas con Nd^{3+} y W^{6+} , donde el similar radio iónico de estos elementos respecto al La^{3+} y Mo^{6+} al que sustituyen, hacen que la estructura no se vea muy afectada (Marrero-López 2005c). La superestructura desaparece por encima de una cierta concentración de dopante, pero permanece la distorsión monoclinica, disminuyendo ésta al ir introduciendo más dopante hasta obtenerse fases prácticamente cúbicas. Este efecto es mucho mayor en las fases dopadas con Nd, $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$, donde la superestructura desaparece para $x > 0.2$, pero la distorsión monoclinica se mantiene para toda la solución sólida hasta $x = 1.75$. El efecto de los dopantes sobre la estabilización del polimorfo- β será estudiado en los capítulos siguientes, V-VII.

Las imágenes de HRTEM confirman también que la superestructura desaparece, dando lugar a una celda cúbica o prácticamente cúbica como se muestra en el ordenamiento de las columnas de átomos de la Fig. 3.10 y donde el contraste que daba la superestructura desaparece (ver Fig. 3.6 y 3.10).

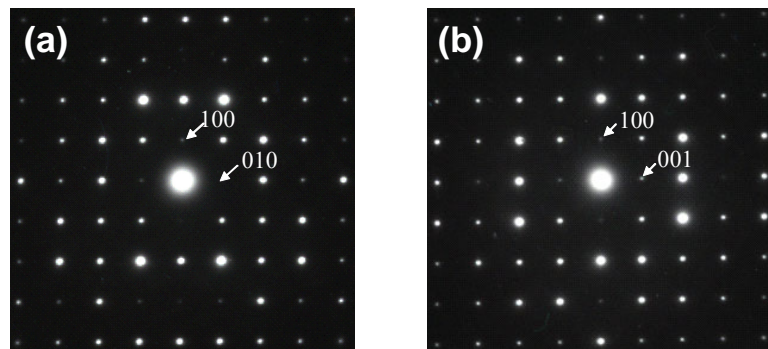


Fig. 3.9. SAEDs para $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, en los ejes de zona [001] (a) y [010] (b).

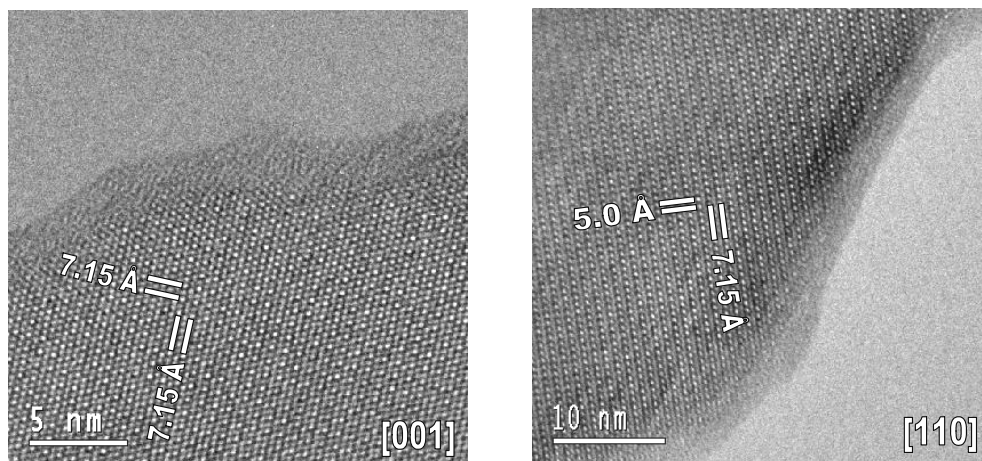


Fig. 3.10. Imágenes de HRTEM mostrando una vista del eje de zona [001] y [110] para $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenida por un *quenching* en nitrógeno líquido.

3.4. ESTUDIO DE LA TRANSICIÓN DE FASE.

3.4.1. Difracción de rayos-X a alta temperatura.

Se ha llevado a cabo un estudio de la transición de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$ del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ mediante difracción de rayos-X realizadas entre temperatura ambiente y 1073 K, durante los ciclos de calentamiento/enfriamiento. En la Fig. 3.11a se muestra la evolución de los difractogramas con la temperatura en una región 2θ seleccionada, entre 35 y 44°. Se puede observar como los difractogramas a baja temperatura presentan desdoblamientos en la mayoría de los picos, como consecuencia de una pequeña distorsión monoclinica del polimorfo de baja temperatura. También se observan en el background pequeñas reflexiones marcadas con (*) que son debidas a la superestructura. Por encima de los 875 K, la distorsión monoclinica y los picos de superestructura desaparecen al producirse la transformación de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$, que va acompañada además por un aumento en la intensidad de los picos de difracción (Fig. 3.11b).

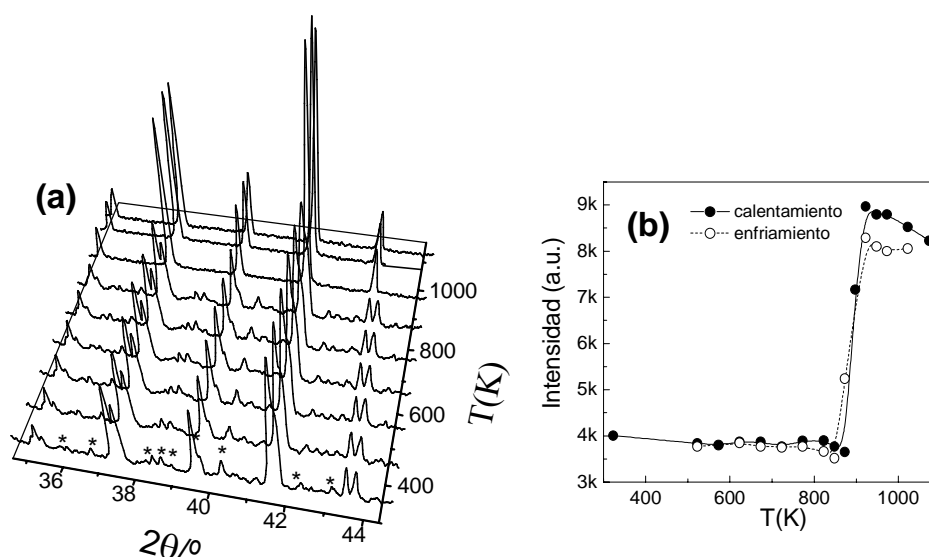


Fig. 3.11. Evolución con la temperatura de una región seleccionada de los difractogramas para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, (a) y variación con la temperatura del máximo de intensidad de un determinado pico de Bragg (231) (b), mostrando el cambio de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$.

Los difractogramas fueron refinados considerando una celda monoclinica a baja temperatura con el grupo espacial $P2_1$, sin tener en consideración los picos de superestructura, mientras que por encima de la transición de fase fueron refinados en una celda cúbica (s.g. $P2_13$). Se observa en la Fig. 3.12a que los parámetros de celda

aumentan de manera lineal con la temperatura, siendo además el ángulo monoclinico β para el polimorfo- α constante con la temperatura, y con un valor de $\sim 90.46^\circ$. Por encima de la temperatura de transición de fase se produce un aumento brusco en el parámetro de celda (Fig. 3.12a).

Los coeficientes de expansión de la red se definen como:

$$\alpha_a = \frac{1}{a_o} \frac{da(T)}{dT} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

tienen valores similares, comprendidos entre $14.0\text{-}14.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el polimorfo- α y $16.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el polimorfo- β de alta temperatura.

La variación del volumen de la celda unidad con la temperatura se muestra en el gráfico 3.12b. Se aprecia un cambio de volumen del $\sim 0.5\%$, en torno a la transición de fase y en un intervalo de temperatura de 25 K. Este cambio tan importante de volumen hace que las posibles aplicaciones de este material sean limitadas, debido al estrés térmico y mecánico que sufriría durante los ciclos de enfriamiento y calentamiento, que darían lugar a la formación de fracturas y un envejecimiento prematuro del material. Por tanto, la estabilización del polimorfo- β es uno de los objetivos prioritarios para que este material pueda tener algún tipo de aplicación.

El coeficiente de expansión lineal, α_l , puede ser obtenido a partir de la dependencia del volumen de la celda unidad con la temperatura como:

$$\alpha_v = \frac{1}{V_o} \frac{dV(T)}{dT} = 3\alpha_l \quad (\text{Ec. 3.2})$$

donde α_v y α_l son los coeficiente de expansión volumétrico y lineal, respectivamente, y se considera que la expansión térmica es isotrópica en las diferentes direcciones cristalográficas $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c$.

Los coeficientes de expansión obtenidos son: $\alpha_l^{\text{LT}} = 14.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el rango de bajas temperaturas y $\alpha_l^{\text{HT}} = 18.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el de alta temperatura.

La curva de dilatometría (Fig. 3.12c) muestra, también, la transición de fase a 840 K con una expansión de la pastilla de aproximadamente el 0.2%, en torno a la temperatura de transición. Esto equivale a un cambio de volumen del 0.53% que coincide bastante bien con los valores obtenidos mediante XRD.

Los coeficientes de expansión lineales son: $10.4 \cdot 10^{-6}$ y $13.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el polimorfo de baja y alta temperatura, respectivamente. Estos valores son algo más bajos que los obtenidos usando XRD, pero ambos resultados están dentro del orden de magnitud de aquellos descritos en la literatura (Marozau, 2004, Corbel 2005b).

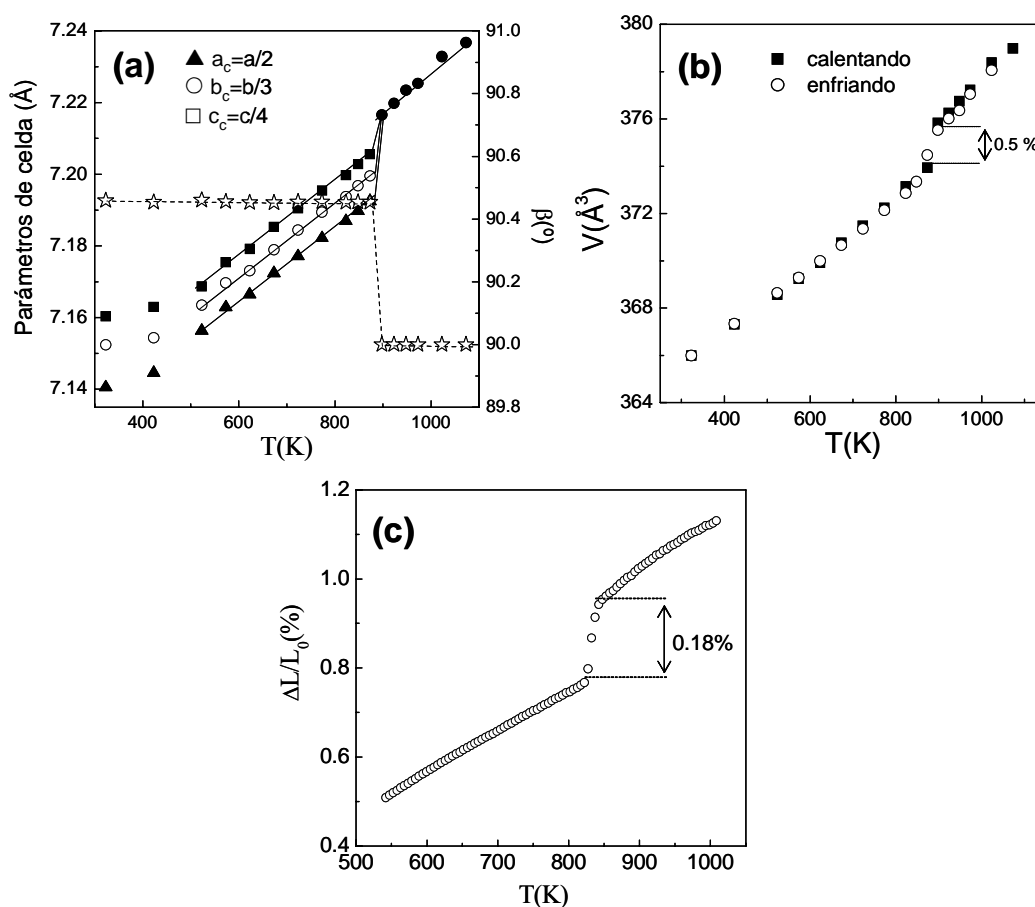


Fig. 3.12. Variación de los parámetros de celda con la temperatura para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, indexado en una celda monoclínica y cúbica por debajo y por encima de la transición de fase, respectivamente (a). Variación del volumen de la celda unidad con la temperatura (b) y curva de dilatometría obtenida a 1 K/min (c).

3.4.2. Medidas eléctricas y DSC.

La representación de Arrhenius de la conductividad total para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ muestra la transición de fase a 855 K con un aumento importante en la conductividad de casi dos ordenes de magnitud por encima de la misma, y en un intervalo de temperatura de 20 K (Fig. 3.13a). Se observa también una histéresis térmica, tanto en la representación de Arrhenius de la conductividad, como en las medidas de DSC (Fig. 3.13b), indicando que la transición de fase es predominantemente de primer orden. El máximo en las curvas de DSC se encuentra a 845 K durante el calentamiento y 824 K en el enfriamiento, mientras que la temperatura real de la transición de fase dada por el *onset* es de 842 K y 831 K

para la etapa de calentamiento y enfriamiento, respectivamente, y presentando por tanto una histéresis térmica de 11 K.

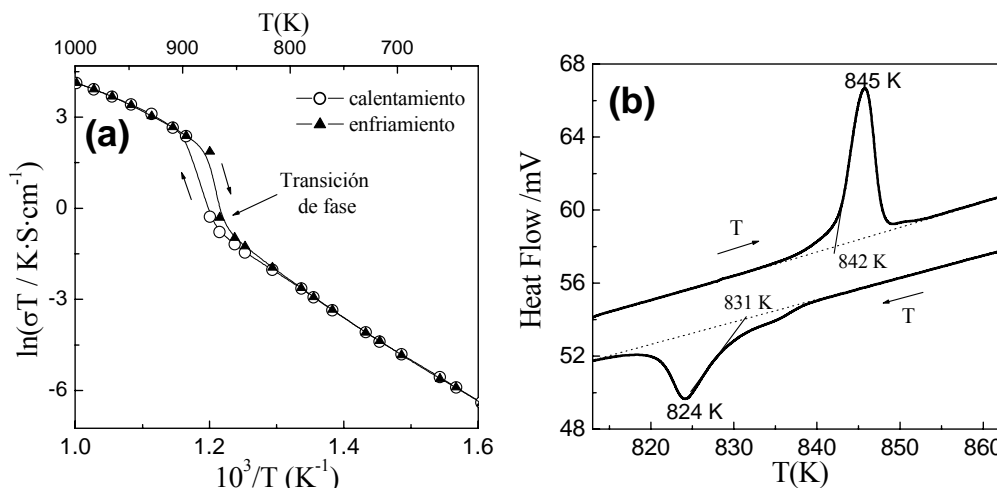


Fig. 3.13. Representación de Arrhenius de la conductividad total (a) y curva de DSC (b) para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, mostrando una transición de fase de primer orden con una histéresis térmica.

La entalpía ΔH y la entropía ΔS de la transición de fase se han calculado mediante la integración de la curva de DSC, después de sustraer la línea base calorimétrica (marcada en trazo discontinuo en la Fig. 3.13b), a partir de las siguientes relaciones:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Q}{\beta} dt \quad (\text{Ec. 3.3})$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_t} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

donde Q es el flujo de calor de la muestra, β , la rampa de calentamiento, t , el tiempo y T_t , la temperatura de la transición de fase dada por el *onset*. La entalpía y entropía de la transición de fase para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ corresponden a $\Delta H \approx 5.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta S \approx 6.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Este cambio de entropía demuestra que el polimorfo de baja temperatura es menos entrópico que el de alta, estando esto en buen acuerdo con el modelo estructural propuesto.

3.4.3. Estudio cinético de la transición de fase.

Existen numerosos trabajos donde se documenta el uso de las medidas de DSC, para el estudio de las transformaciones de fase que ocurre en los sólidos durante su calentamiento. De estos análisis se derivan principalmente dos parámetros: la energía de activación del proceso y el cambio de entalpía. La energía de activación puede obtenerse

a partir de las representaciones de Kissinger-Ozawa o a partir de las ecuaciones de Mehl-Avrami-Nakamura (JMA) (Kissinger 1957, Ozawa 1970, Jonson 1939, Avrami 1939, 1940, 1941, Nakamura 1972, 1973, 1974, Chen 1991). Estas aproximaciones son diferentes en términos de su origen físico, pero conducen a similares valores para la energía de activación.

3.4.3.1. Ecuaciones cinéticas.

Cualquier tipo de transformación que se observe en el DSC, bien sea de cristalización, cambio de fase, descomposición, etc., se puede representar por la reacción:



donde A y B son el material, antes y después de la transformación, k es la velocidad de reacción y ΔH la entalpía asociada a la misma.

El grado de conversión para la transición se asume que obedece la siguiente ley:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (\text{Ec. 3.6})$$

donde α es el grado de conversión químico, k es la constante de velocidad de la reacción y $f(\alpha)$ una función que depende del modelo usado.

En el método de Kissinger y Ozawa, la expresión para la velocidad del grado de conversión de la reacción es de la forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (\text{Ec. 3.7})$$

siendo n el orden de la reacción química.

La velocidad de reacción se asume que tiene un comportamiento Arrhenius de la forma:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (\text{Ec. 3.8})$$

Las ecuaciones JMA (Jonson 1939, Avrami 1939) que describen la cinética de las transformaciones sólido-sólido fueron desarrolladas para experimentos isotérmicos, siendo de la forma:

$$\alpha = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (\text{Ec. 3.9})$$

Sustituyendo las ecuaciones (Ec. 3.9) y (Ec. 3.8) en (Ec. 3.7) y operando, se llega a la siguiente ecuación general que describe la dependencia del grado de conversión con la temperatura a una rampa de calentamiento constante β (Matusita, 1975):

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln(k_o) - n \ln(\beta) - \frac{E_a}{RT}$$

No obstante esta ecuación ha sido modificada para obtener mejores valores de la energía de activación (Frade 1998).

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^{2n}}\right] = \ln(k_v) - n \ln(\beta) - \frac{nE_a}{RT} \quad (\text{Ec. 3.10})$$

donde n es el llamado coeficiente de Avrami y E_a la energía de activación de la transformación.

El coeficiente n puede hallarse a partir del grado de conversión obtenido a una temperatura constante y en función de la velocidad de calentamiento. En este caso para ($T=cte$) la Ec. 3.10 se transforma en:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = cte - n \ln(\beta) \quad (\text{Ec. 3.11})$$

La energía de activación del proceso de transformación, también, puede ser obtenida a partir de la ecuación de Kissinger, estudiando la variación del máximo del pico de transformación T_p con la velocidad de calentamiento β (Kissinger 1957). Esta ecuación puede obtenerse también de la Ec. 3.10, considerando que la posición del pico corresponde al mismo valor de grado de conversión ($\alpha=cte$).

$$\ln(\beta / T_p^{2n}) = cte - \frac{E_a}{RT_p} \quad (\text{Ec. 3.12})$$

El grado de conversión α puede calcularse a partir de la integración de la curva de DSC, después de normalizar su área y sustraer la línea base calorimétrica.

$$\alpha(T) = \frac{\Delta H_{parcial}}{\Delta H} = \frac{\sum_i \int_{T_i}^{T_i'} Q \cdot dT}{\Delta H} \quad (\text{Ec. 3.13})$$

Es importante destacar que el principal error en los análisis calorimétricos no proviene de las ecuaciones seleccionadas para el análisis, sino de la exactitud de las medidas experimentales para la determinación de varios parámetros dentro de las ecuaciones.

3.4.3.2. Procedimiento experimental.

Se ha estudiado la cinética del cambio de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$ de cuatro composiciones distintas: la fase original sin dopar $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y tres fases dopadas con Nd, $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($x=0.1, 0.2$ y 0.5). Las fases dopadas con Nd $x=0.1$ y $x=0.2$ presentan

superestructura a temperatura ambiente, mientras que para $x=0.5$ la superestructura desaparece, pero no así la distorsión monoclinica, dando lugar a una transición de fase $\alpha' \leftrightarrow \beta$, entre una fase monoclinica sin superestructura a baja temperatura α' y una fase cúbica β a alta temperatura (ver cap. VII).

Todas estas fases fueron preparadas por el método del precursor liofilizado y calcinadas a 1223 K durante 10 h para crecer el tamaño de grano y obtener el mismo grado de cristalinidad. Antes de realizar las medidas de DSC, las muestras fueron nuevamente calentadas a 1223 K durante varias horas y enfriadas muy lentamente a 2 K/min hasta temperatura ambiente. Las medidas se llevaron a cabo usando crisoles de Pt cerrados y en atmósfera de Ar, entre 673 K y 923 K y con rampas de calentamiento/enfriamiento entre 2 y 150 K/min. La masa utilizada fue de 25 mg para todas las medidas y para cada experimento se usó siempre una muestra nueva, para evitar posibles efectos de la velocidad de enfriamiento sobre las condiciones iniciales del producto y por tanto en la transformación de fase.

3.4.3.3. Estudio cinético del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Las curvas de DSC para $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($x=0, 0.1$ y 0.2) se presentan en la figura 3.14, después de sustraer la línea base calorimétrica. Como puede observarse el pico de transición se desplaza a menor temperatura con la introducción de Nd (842 K para $x=0$ y 737 K para $x=0.5$), y de manera similar ocurre con la histéresis térmica, siendo de 15 K para $x=0$ y aumentando a 47 K para $x=0.2$. Se observa también que la variación de la posición del máximo de las curvas de DSC con la velocidad de calentamiento es muy pequeña, lo que parece indicar que la energía de activación debe ser elevada. Además se observa que los picos son más anchos durante el proceso de enfriamiento, aumentando también con la introducción de Nd. Esto es una clara indicación de que la cinética de transición de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$ va a ser diferente durante la etapa de calentamiento y enfriamiento.

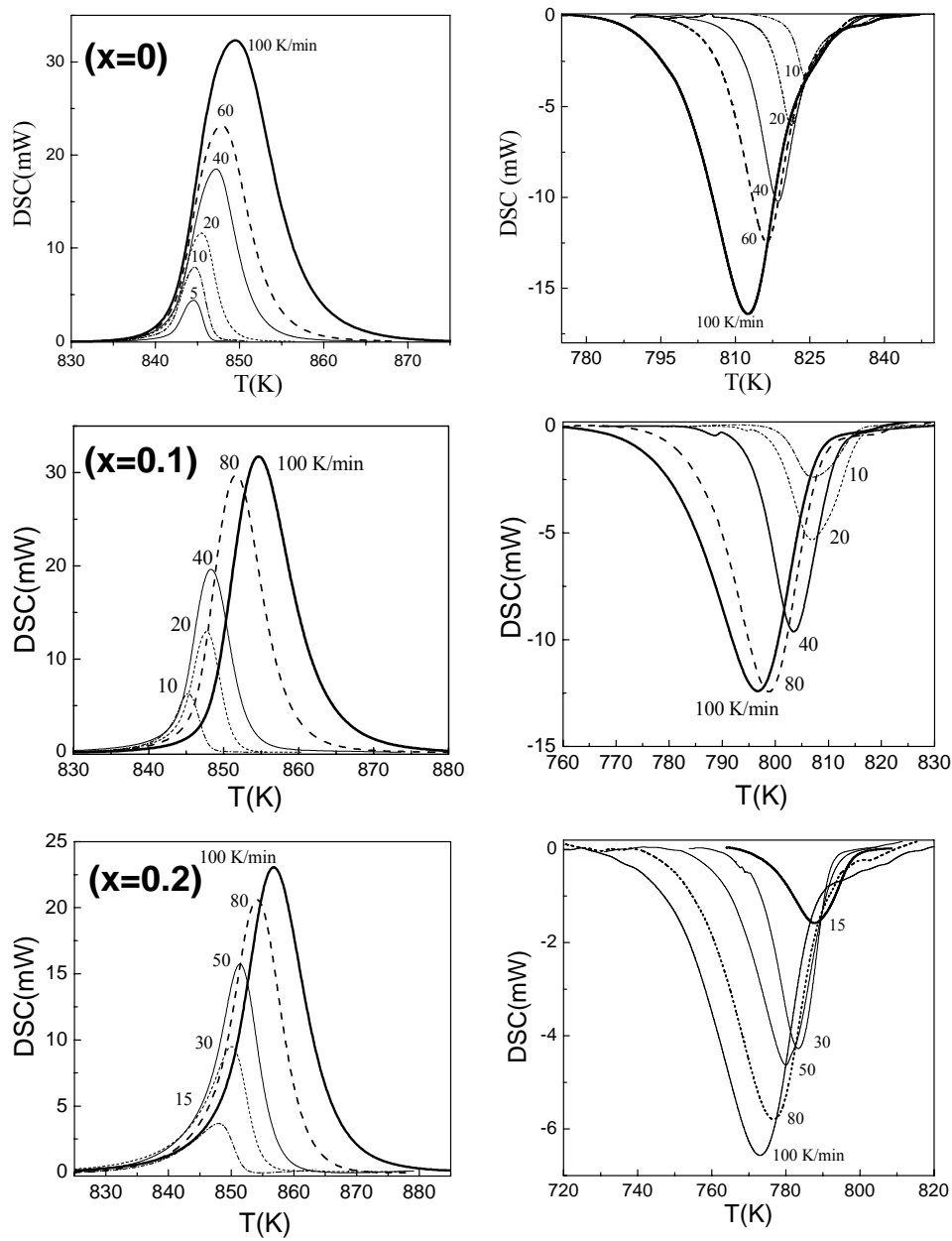


Fig. 3.14. Curvas de DSC para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($x=0$) y $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($x=0.1$ y $x=0.2$) obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha).

El cambio de entalpía para las diferentes fases fue determinado mediante integración de las curvas de DSC, de acuerdo con la Ec. 3.3. Los valores de ΔH parecen ser prácticamente independientes de la velocidad de calentamiento, tal y como cabría de esperar (Fig. 3.15a). Los pequeños cambios en los valores de ΔH parecen ser

consecuencia de la elección de la línea base y al rango de temperatura elegido para hacer la integración (Fig. 3.15a). Los valores de entalpía promedio para diferentes β se muestran en la Tabla 3.2. Se observa como la entalpía disminuye con la introducción de Nd, siendo mayor este cambio para la fase con composición, $x=0.5$. Los valores de entalpía son mayores durante el proceso de calentamiento que enfriamiento, cuando teóricamente se esperaría que fuesen iguales. Estas diferencias no parecen debidas a la elección de la línea base calorimétrica a la hora de hacer la integración, ni tampoco a problemas cinéticos durante la etapa de enfriamiento, ya que la entalpía parece ser independiente de β (Fig. 3.15a). Este cambio de entalpía durante ambos ciclos de enfriamiento calentamiento parece indicar que la transición de fase no es puramente de primer orden.

La variación de entropía de la transición de fase ha sido también calculada usando la Ec. 3.4 (ver Tabla 3.2). El menor cambio de entropía en las muestras que contienen Nd se puede relacionar con la estructura. Las fases con composición $x=0-0.2$ presentan a baja temperatura una superestructura $2 \times 3 \times 4$ con una ligera distorsión monoclinica, siendo esta distorsión menor al aumentar el contenido de Nd (ver cap. 7). Así pues, la diferencia estructural entre la fase de alta temperatura cúbica y baja temperatura monoclinica es menor al aumentar la concentración de Nd y menor es por tanto su cambio de entropía. Este efecto puede verse más claramente en la fase de concentración $x=0.5$ que no presenta superestructura a temperatura ambiente, pero si una pequeña distorsión monoclinica casi inapreciable por difracción de rayos-X de alta resolución, presentando un ΔS más pequeño que el resto de fases.

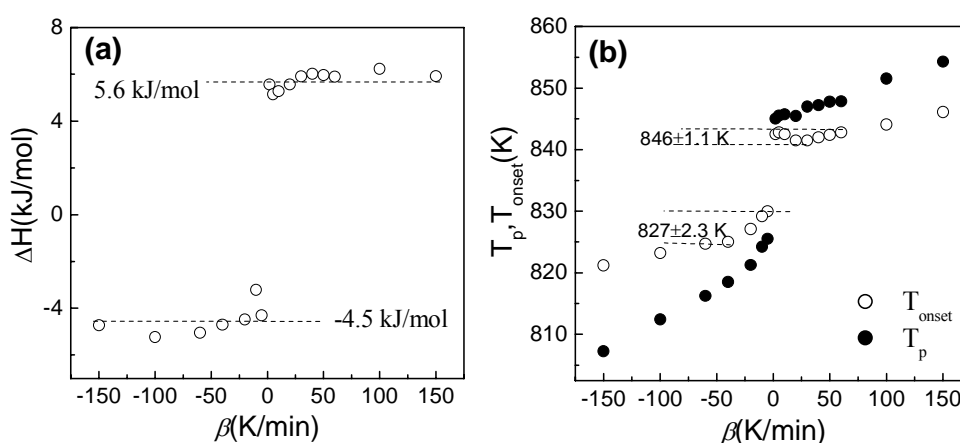


Fig. 3.15. Variación de la entalpía (a), temperatura del máximo de DSC y *onset* (b) con la velocidad de calentamiento/enfriamiento β para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Tabla 3.2. Parámetros térmicos y cinéticos de la transición de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$.

$\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$		ΔH (kJ/mol)	ΔS (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	T_{onset} (K)	E_a (kJ/mol) ^{Avr}	E_a (kJ/mol) ^{Kis}	n
x=0	$\alpha \rightarrow \beta$	5.6±0.5	6.6	842.0 ±0.5	3090±150	2800±500	1.0±0.05
	$\beta \rightarrow \alpha$	-4.1±0.6	4.9	827.0±1.2	1500±100	1115±100	1.2±0.1
x=0.1	$\alpha \rightarrow \beta$	5.3±0.2	6.3	841.9±75	1800±20	1690±340	1.05±0.05
	$\beta \rightarrow \alpha$	-4.0±0.2	4.9	814.0±1.2	1370±50	1020±50	1.5±0.3
x=0.2	$\alpha \rightarrow \beta$	4.5±0.5	5.4	841.4±1.5	1330±90	1575±100	1.06±0.1
	$\beta \rightarrow \alpha$	-2.7±0.3	3.4	795.0±1.5	710±30	804±40	1.6±0.2
x=0.5	$\alpha' \rightarrow \beta$	0.67±0.1	0.9	737.0±2.5	520±10	508±30	2.2±0.3

^{Avr} Valores de E_a calculados con la Ec 3.10.

^{Kis} Valores de E_a calculados con la ecuación de Kissinger.

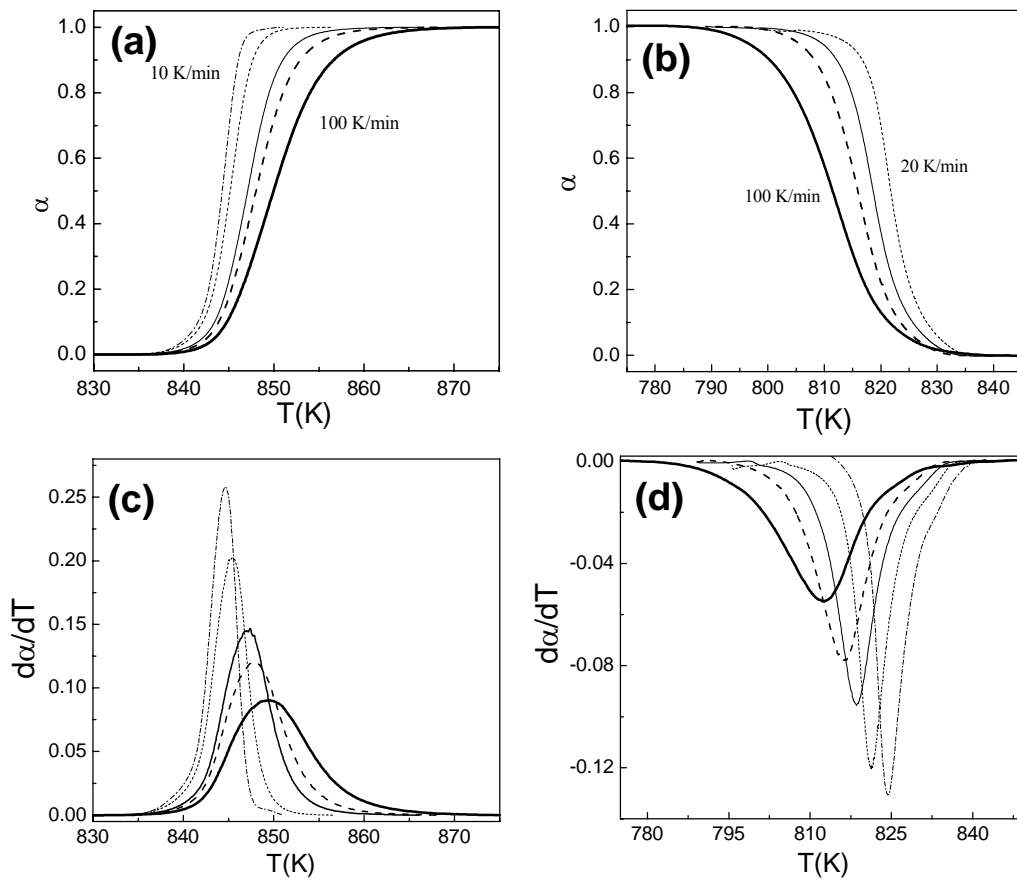


Fig. 3.16. Curvas de grado de conversión de la transición de fase, obtenidas para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ durante el proceso de calentamiento (a) y enfriamiento (b) y derivada de la curva de conversión (c) y (d).

La temperatura del *onset* debería ser también independiente de β , sin embargo, se observa que para velocidades de calentamiento muy altas, la variación es significativa, y principalmente durante el proceso de enfriamiento ~ 2.3 K para β comprendidos entre 2-50 K/min, y siendo aún mayor a medida que aumenta β . Por tanto, para $\beta > 50$ K \cdot min $^{-1}$, la temperatura del pico puede estar desplazada a más alta temperatura de lo real y por tanto éstos datos no se han usado para calcular la energía de activación con la ecuación de Kissinger.

Las curvas de fracción de conversión (Fig. 3.16) han sido obtenidas mediante la integración de las curvas de DSC de acuerdo con la Ec. 3.13.

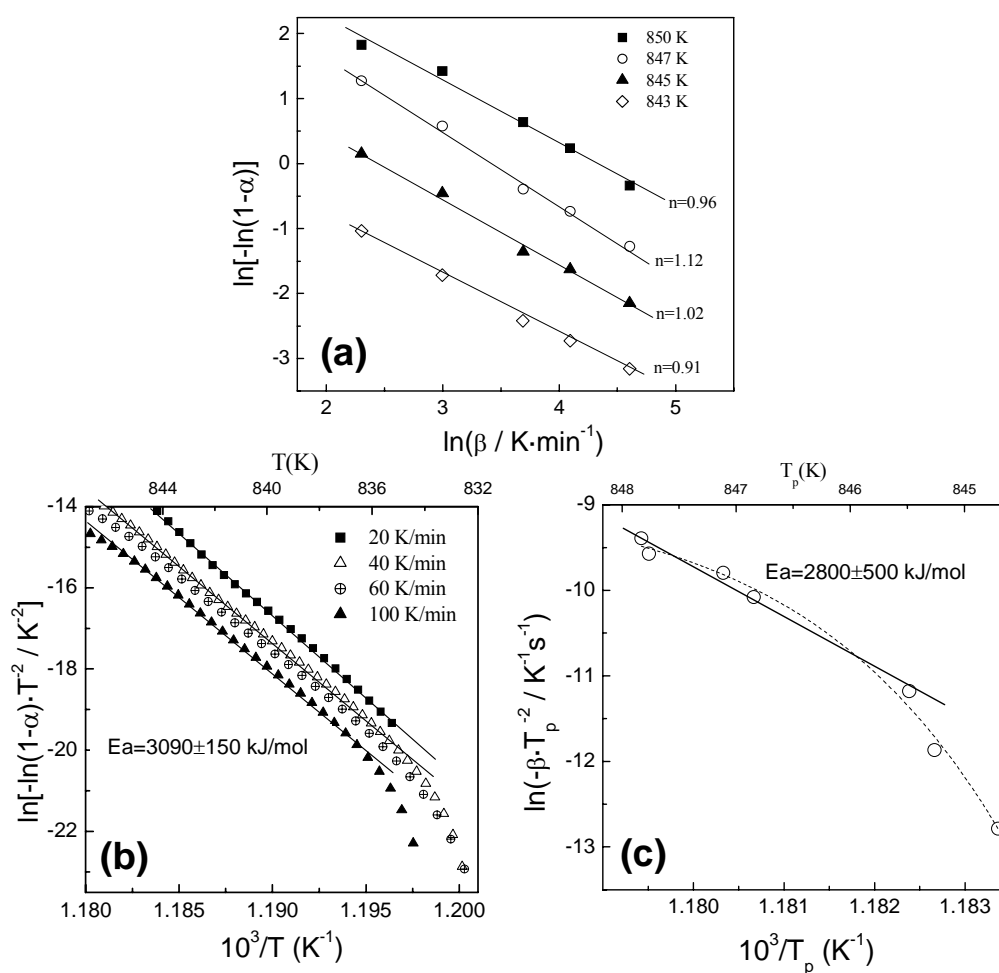


Fig. 3.17. Estimación del coeficiente n obtenido con la (Ec. 3.11) (a), energía de activación usando la (Ec. 3.10) (b) y representación de Kissinger (Ec. 3.12) (c) para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

El valor de n (orden de la reacción) ha sido calculado a partir de la Ec. 3.11, para diferentes temperaturas de conversión (Fig. 3.17a). El orden de reacción para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ es próximo a uno, mientras que para las fases dopadas con Nd se observa que el valor de n presenta una clara tendencia a aumentar con el contenido en Nd, también, se observa que durante la etapa de enfriamiento, el valor de n es aún mayor, aunque el error cometido en su determinación es bastante elevado. Esto es consecuencia de que el pico de DSC es más pequeño a medida que aumenta la concentración de Nd y la sustracción de la línea base causa importantes errores, especialmente para valores de conversión de $\alpha > 0.9$ y $\alpha < 0.1$. Un aumento de la cantidad de masa utilizada en las medidas habría mejorado posiblemente los resultados, porque de esa manera el pico de DSC se hubiese obtenido con mayor resolución y se reducirían los errores asociados a la elección de línea base. Para $x=0.5$ el pico de DSC durante el ciclo de enfriamiento es tan pequeño que no se intentó un análisis del mismo.

La energía de activación calculada por el método de Kissinger (Ec. 3.12) presenta un error bastante elevado, debido a que la variación del máximo de temperatura de las curvas de DSC con β es muy pequeño ~ 4 K para β comprendidos entre 2-60 K/min (Fig. 3.17c). Se observa también que el Arrhenius no presenta un comportamiento lineal para $\beta < 5$ K \cdot min $^{-1}$ que no fueron usados en el ajuste.

La energía de activación obtenida con la ecuación (Ec. 3.10) da resultados muchos más fiables como se puede apreciar en las curvas de la Fig. 3.17b, donde los valores de energía de activación para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ son prácticamente independiente de β . Se puede observar también que a temperaturas próximas a la transición de fase, el comportamiento deja de ser lineal. Este efecto ha sido predicho por Frade *et al.*, donde a partir del modelo JMA (Avrami, 1951, Johnson 1939) se obtuvieron nuevas ecuaciones cinéticas que describen el comportamiento de las transformaciones de fase cerca de la temperatura termodinámica de transición. Las simulaciones llevadas a cabo han demostrado que los modelos cinéticos usados normalmente no proporcionan una correcta descripción de la transformación de fase cerca de dicha temperatura de transición (Frade 2005). No obstante, para temperaturas alejadas de la transición de fase, los modelos anteriores sí dan una descripción adecuada de las transformaciones. En este nuevo modelo cinético, también, se predice que la representación de Kissinger se desvía de la linealidad para temperaturas próximas a la de transición de fase, como también se observa en la Fig. 3.17c. Los valores de energía de activación para las diferentes fases de Nd^{3+} se dan en la Tabla 3.2, disminuyendo de manera casi exponencial con el contenido en Nd^{3+} (no representado) e indicando que en las fases dopadas la transición de fase no es tan brusca, ya que ocurre en un intervalo de temperatura mucho más amplio, y asemejándose más a una transición de segundo orden a medida que aumenta la concentración de Nd^{3+} , como puede verse por los valores de n .

3.4.4. Efectos del tamaño de cristalino sobre la estructura y transición de fase.

Los materiales nanocristalinos pueden presentar estructuras y propiedades diferentes a los materiales cerámicos con tamaño de grano macroscópico (Walter, 1977). Éste es el caso por ejemplo de la ZrO_2 , donde las partículas macroscópicas tienen estructura monoclinica, mientras que los nanocristalinos presentan estructura tetragonal (Chraska, 1998). La reducción del tamaño de grano, hasta el orden del nanómetro, produce también una variación en las propiedades físicas de los materiales cerámicos, por ejemplo: magnéticas, ópticas, etc. (Bhargava 1997).

Como veremos a continuación, la estructura y transición de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$ para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, está influenciada por el tamaño de cristalito, al igual que las propiedades ópticas, como estudiaremos en el capítulo VII.

Para estudiar la influencia de la estructura y transición de fase con el tamaño de cristalito, se prepararon muestras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, por el método de liofilización a diferentes temperaturas de síntesis, entre 673 y 1173 K. Todas estas muestras son monofásicas por difracción de rayos-X (ver apéndice B1-B2).

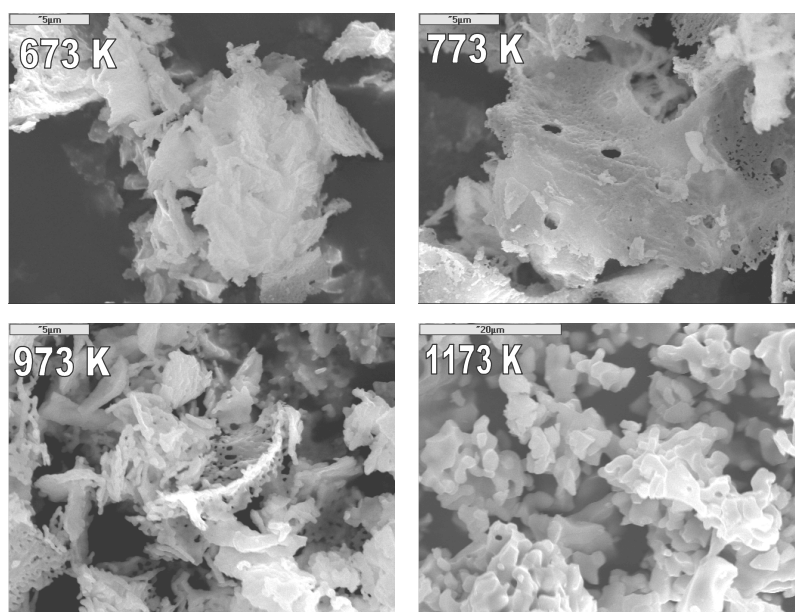


Fig. 3.18. Microestructura de los polvos policristalinos de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ calcinados a diferentes temperaturas durante 5 h.

La microestructura de los polvos policristalinos se muestra en la Fig. 3.18. Las muestras preparadas entre 673 y 773 K están formadas por agregados de láminas, dando lugar a un material con aspecto “esponjoso”. La superficie específica BET determinada por absorción de N_2 a 673 K es de $15 \text{ m}^2/\text{g}$, disminuyendo considerablemente con el tratamiento térmico. A medida que aumenta la temperatura, se empiezan a observar pequeños granos y a formarse agregados de partículas con dimensiones de varias micras a 1173 K.

En la Fig. 3.19a se ha representado la variación del pico de difracción (200) con la temperatura de síntesis, observándose que se va haciendo cada vez más estrecho a medida que aumenta la temperatura de calcinación, y ocurriendo, además, un ligero desplazamiento del mismo. Esto parece indicar, por un lado, que el tamaño de cristalito aumenta con la temperatura, y por otro, que la celda unidad parece tener dimensiones diferentes dependiendo del tamaño de cristalito. Las medidas de EDS demostraron que la estequiometría de todas las fases era la misma e independiente de la temperatura de síntesis y por tanto, no parece que existan fases secundarias, tal y como se comprobó previamente, por XRD (Apéndice B1 y B2).

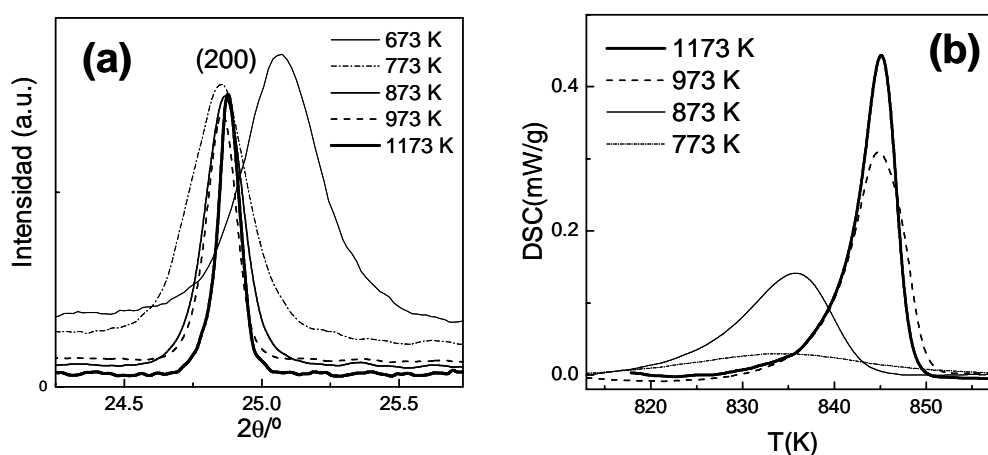


Fig. 3.19. Variación de la reflexión (200) (a) y curva de DSC para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (b) a diferentes temperaturas de calcinación.

En la Fig. 3.19b se presentan las curvas de DSC en función de la temperatura de síntesis. La anchura del pico de DSC es mayor para las muestras sintetizadas a baja temperatura y haciéndose más estrecho a medida que aumenta la temperatura, indicando que existe una clara dependencia de la transición de fase con el tamaño de cristalito.

El tamaño de cristalito ha sido calculado a partir de la ecuación de Scherrer (West 1984).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta\theta \cdot \cos\theta} \quad (\text{Ec. 3.14})$$

donde ($\lambda=1.540560 \text{ \AA}$) es la longitud de onda de los rayos-X, y $\Delta\theta$ la anchura a mitad de altura de uno de los picos de difracción. La anchura a mitad de altura ha sido corregida con la resolución instrumental del difractómetro a partir de la relación:

$$\Delta\theta^2 = \Delta\theta_m^2 - \Delta\theta_s^2 \quad (\text{Ec. 4.2})$$

donde $\Delta\theta_m$ es la anchura a mitad de altura de uno de los picos del difractograma del material nanocristalino en estudio y $\Delta\theta_s$ es la anchura a mitad de altura de un estándar con tamaño de cristalito muy grande comparado al de la muestra nanocristalina. El estándar elegido es una muestra muy pura y cristalina de LaB_6 (Aldrich 99.999%).

El tamaño de cristalito ha sido, también, determinado con una de las opciones que incorpora el programa Fullprof. El Fullprof hace un promedio de las anchuras a mitad de altura de todos los picos de difracción, usando para el cálculo los parámetros instrumentales del estándar. Los dos métodos dieron tamaños de cristalito similares, aumentando desde $\sim 30 \text{ nm}$ a 673 K hasta $\sim 300 \text{ nm}$ a 1173 K (Fig. 3.20a).

El volumen de la celda unidad se ha estudiado en función de la temperatura de síntesis. Debido a la anchura de los picos de difracción, no fue posible estudiar simetrías de la celda unidad diferente de la cúbica en función del tamaño de cristalito, así pues, todos los difractogramas fueron indexados en una celda monoclinica.

El volumen de la celda unidad aumenta con la temperatura de síntesis desde los 362 \AA^3 a 673 K hasta los 366 \AA^3 a 1173 K (Fig. 3.20b), y por encima de esta temperatura apenas hay cambio. Esta variación de volumen de celda unidad con el tamaño de partícula, puede ser explicado como un efecto superficial de las partículas nanométricas. A medida que decrece el tamaño de partícula el número de átomos en la superficie aumenta, de manera que el desorden atómico y una reducción en la coordinación de los átomos de la superficie producen esta distorsión de la red (Gleiter, 1989). Existe un tamaño de cristalito crítico por encima de 120 nm a partir del cual el volumen de la celda apenas cambia.

De manera similar se ha hecho un estudio de la variación de la temperatura del *onset* (Fig. 3.20c) y entalpía de la transición de fase (Fig. 3.20d). Se observa claramente una disminución de la temperatura de transición de fase, a medida que el tamaño de cristalito decrece (Fig. 3.20c). Para un tamaño de cristalito de 30 nm la temperatura de transición se encuentra a 820 K , aumentando con el diámetro de cristalito, de manera que por encima de 120 nm permanece constante $\sim 840 \text{ K}$. La entalpía varía también con el tamaño de cristalito, y de manera similar a la temperatura de transición de fase (Fig. 3.20d). Para un tamaño inferior a 45 nm apenas se aprecia la transición, mientras que por

encima de 120 nm la entalpía no cambia. La menor temperatura de transición de fase en muestras nanocristalinas, también, se ha observado en otras ocasiones, como sucede en materiales ferroeléctricos (Ishikawa, 1988), donde además las propiedades ferroeléctricas desaparecen por debajo de un determinado tamaño de partícula. Las imágenes de TEM de los materiales nanocristalinos han dado más información de la microestructura de estos materiales, que parecen explicar el comportamiento de la transición de fase con el tamaño de cristalito. Los materiales nanocristalinos están formados por nanodominios, donde coexisten simultáneamente los polimorfos- α y - β (ver apartado 4.31). Cuando estos dominios son muy pequeños desaparece la superestructura y se observa únicamente el polimorfo- β cúbico por difracción de electrones. A medida que aumenta la temperatura de calcinación los dominios crecen, apareciendo una mayor fracción de polimorfo- α que da lugar a un mayor cambio de entalpía en las curvas de DSC. Este fenómeno parece explicar el menor cambio de entalpía observado en los materiales nanocristalinos y el diferente tamaño de celda unidad.

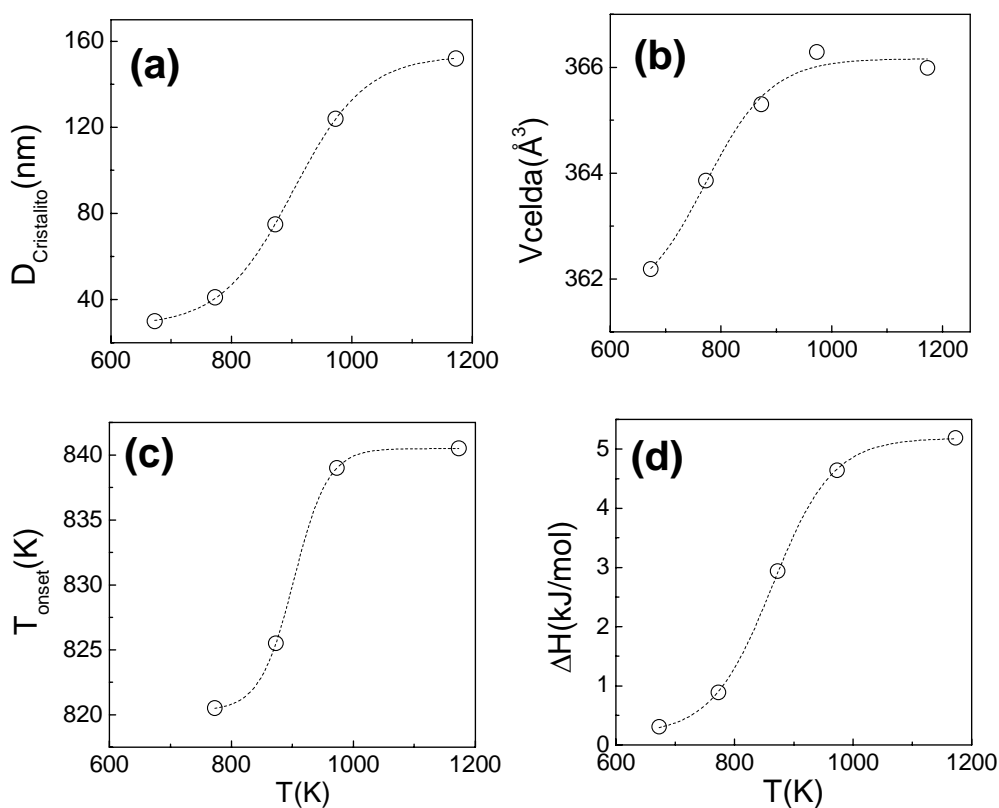


Fig. 3.20. Variación del diámetro de cristalito (a), volumen de la celda unidad (b), temperatura de transición de fase (c) y entalpía de la transición de fase (d) en función de la temperatura de síntesis para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

CAPÍTULO IV

**Microestructura y propiedades de
transporte del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$**

Las diferentes propiedades de un material cerámico, tanto físicas como químicas, pueden modificarse dependiendo del método de síntesis utilizado. Los materiales policristalinos obtenidos por métodos de precursores y con tamaño de grano de dimensiones nanométricas tienen mayor reactividad, permitiendo obtener muestras cerámicas densas a menor temperatura cuando se compara con el método cerámico tradicional. Por otro lado, la estructura, microestructura y propiedades de transporte de los materiales cerámicos pueden variar en cierto grado con el método de síntesis utilizado. Por ejemplo, la conductividad del límite de grano suele estar muy influenciada por la microestructura, de manera que una alta porosidad y baja conectividad entre los granos provoca una reducción considerable de la conductividad, por tanto, la optimización de la microestructura es fundamental para mejorar tanto las propiedades de transporte, como las mecánicas de estos materiales.

En la mayor parte de los trabajos llevados a cabo sobre el $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, la síntesis se ha realizado usando el método cerámico tradicional, sin embargo, este método no es el óptimo para obtener muestras densas, como anteriormente se ha demostrado (Marrero López, 2004, Marozau 2004, Yang 2005a). El excesivo crecimiento de grano cerámico durante el proceso de síntesis impide obtener muestras con una densidad superior al 85%, partiendo de este material tal y como se obtiene después de la síntesis cerámica. Aunque recientemente se ha conseguido preparar muestras densas de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a partir de los materiales policristalinos preparados por el método cerámico, usando previamente un molino de bolas a muy altas revoluciones (700 rpm) para romper y reducir el tamaño de grano por debajo de una micra. Sin embargo, se encontró una importante contaminación de zirconia después de la reducción del grano, proveniente de las bolas y del propio mortero del molino (Georges 2005). Otros métodos de síntesis basados en precursores se han utilizado también para preparar al $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, no obstante, en ellos se describe tan solo la preparativa del material, sin ningún tipo de caracterización (Kuang 1998; Rocha, 2003; Kersen 2005).

El principal objetivo de este capítulo ha sido optimizar la microestructura del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ usando diferentes métodos de síntesis, para así conseguir mejorar las propiedades de transporte y poder llevar a cabo una buena caracterización eléctrica con muestras muy densas. El material sin dopar, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, ha sido preparado por diferentes métodos de síntesis: el método cerámico convencional, precursor citrato, coprecipitación, acetil-acetonato y liofilización. Este último método se ha hecho de dos maneras diferentes, partiendo de una disolución acuosa y estequiométrica de cationes y mediante una modificación de este método, que usa además EDTA como agente complejante,

como se describe en el capítulo II. El seguimiento y formación de la fase se ha llevado a cabo con XRD y análisis térmico. La microestructura de los materiales policristalinos y pastillas sinterizadas ha sido comparada en función del método de síntesis y la temperatura de sinterización, para ello se ha hecho uso de medidas dilatométricas para obtener las curvas de sinterización e imágenes de SEM. Por último se comparan las propiedades de transporte de todos estos materiales a partir de medidas de espectroscopía de impedancias, para separar las diferentes contribuciones resistivas de la conductividad total.

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES POLICRISTALINOS.

4.1.1. Análisis Térmico y estructura.

Los métodos de síntesis utilizados: cerámico (SS), citrato (CITR), coprecipitación (PREC), acetyl-acetonato (Ac_Ac) y liofilización (FD), se describen en el capítulo II.

Una vez obtenido el precursor amorfo se hizo un estudio térmico con un TG-DTA para obtener la temperatura óptima de cristalización. Las curvas TG-DTA de descomposición de los diferentes precursores amorfos se muestran en la Fig. 4.1. Como se puede observar todos los precursores descomponen a baja temperatura, entre 600 y 850 K. La descomposición del precursor CITR transcurre a menor temperatura con un gran pico exotérmico a 583 K, asociado a la pirólisis de la materia orgánica, mientras que el precursor obtenido por Ac_Ac presenta una mayor temperatura de descomposición ~823 K, ocurriendo en un rango mucho más amplio de temperatura que para CITR. Los precursores FD y PREC presentan una curva de TG similar, aunque la temperatura de descomposición para el precursor obtenido por PREC ~723 K es ligeramente superior que para FD ~673 K. Conviene destacar que las disoluciones para la preparación de los precursores FD y PREC eran idénticas, con la misma concentración de cationes y pH, la única diferencia al obtener a ambos ha sido la manera en que se han deshidratado. Está claro que los complejos que se han formado después de la deshidratación son diferentes para el caso de FD y PREC y esto puede verse claramente en la curva de DTA, donde la muestra liofilizada presenta tres picos endotérmicos bien diferenciados. El primero de ellos a 350 K es debido a la eliminación de restos de humedad aún presentes en la muestra después del proceso de liofilización, y los otros dos picos endotérmicos corresponden a la descomposición de los complejos, principalmente en forma de NO_x y H_2O , puesto que solo se utilizó nítrico y amoníaco en la preparación de las disoluciones. En cambio, la curva de DTA para el precursor preparado por PREC es mucho más compleja, presentando numerosos picos endo- y exotérmicos en todo el rango de temperatura de descomposición.

Todos estos precursores fueron calcinados a la temperatura de descomposición estimada por las curvas de TG durante 3 horas y caracterizados posteriormente por XRD.

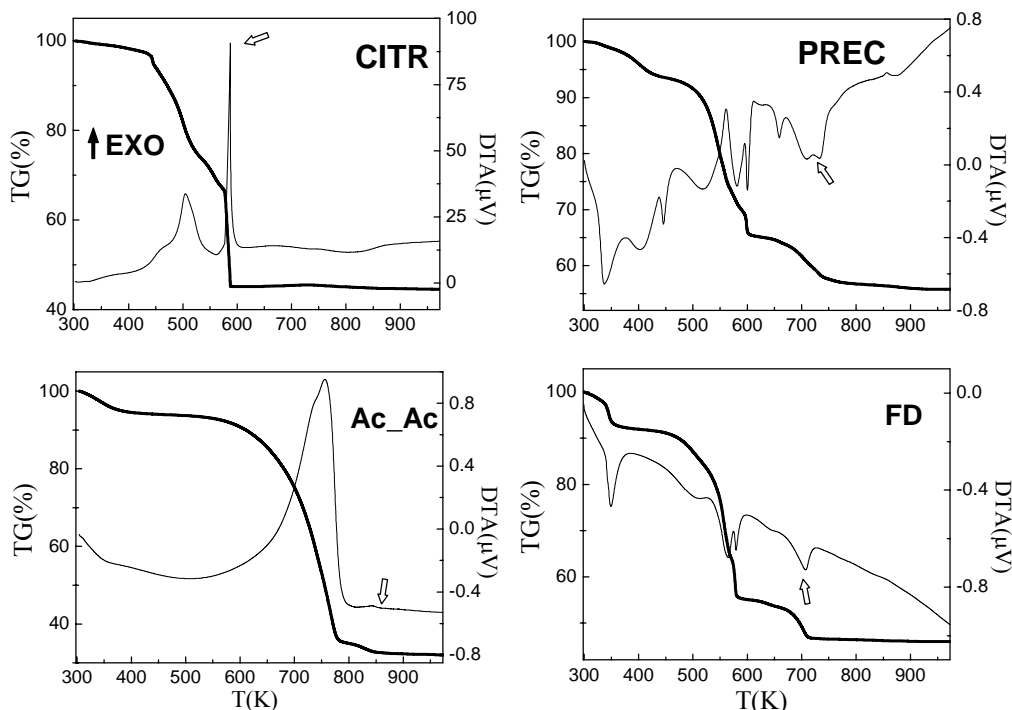


Fig. 4.1. Curvas TG-DTA de descomposición de los precursores amorfos de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ preparados a partir de diferentes métodos de precursor: citrato (CITR), coprecipitación (PREC), acetil-acetonato (Ac_Ac) y liofilización (FD).

Los patrones de difracción de rayos-X muestran que las fases obtenidas por PREC y FD son monofásicas, y las obtenidas por CITR y Ac_Ac presentan impurezas de óxido de lantano y molibdeno que no han reaccionado después de calcinar a la temperatura de descomposición estimada por TG (Fig. 4.2a). Estas impurezas son bastante más importantes en el caso del precursor CITR, indicando claramente que se han segregado fases durante la calcinación del precursor. Esto puede ser debido a que los diferentes cationes no estaban correctamente complejados por el cítrico o que el pH haya podido cambiar durante el proceso de gelificación, formándose segregaciones de fases. No obstante, el gel formado era totalmente transparente, lo que parecía indicar que no había ningún tipo de precipitado. La síntesis se repitió varias veces en las mismas condiciones, tal y como fue descrito por Kuang *et al.* y los resultados fueron siempre reproducibles, pero diferentes a los obtenidos por estos autores (Kuang 1998). Kuang demostró que el pH tiene un papel fundamental en la síntesis de los molibdatos de tierras

raras usando el método del citrato. Los mejores resultados, según Kuang, se obtienen a un $\text{pH} \sim 3$, mientras que un pH diferente provoca que se formen agregados de partículas, disminuyendo considerablemente la superficie específica (BET). Este método de sol-gel tiene el inconveniente de que hay que controlar el pH durante todo el proceso de gelificación para que los resultados sean reproducibles. El tiempo y temperatura de gelificación son otros factores importantes que hay también que tener en cuenta para que los cationes queden bien complejados una vez deshidratado el gel.

Para facilitar la caracterización estructural de estos materiales, los precursores fueron calcinados a 1073 K durante tres horas (Fig. 4.2b). Después de esta calcinación no se observaron picos de impurezas en ninguna de las fases, sin embargo la presencia de pequeñas impurezas es bastante difícil de detectar debido a los numerosos picos de superestructura que aparecen en el background de los difractogramas. Estos difractogramas fueron indexados considerando únicamente la distorsión monoclinica del polimorfo- α (s. g. $P2_1$) y sin tener en cuenta los picos de superestructura (apéndice B2). Los parámetros de celda se dan en la Tabla 4.1. La variación del volumen de celda unidad entre las diferentes fases es de tan solo un 0.05%, que atribuimos al error experimental y no a diferencias estructurales asociadas al propio método de síntesis. De estos resultados se puede concluir que usando diferentes métodos de síntesis para preparar al $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ se llega a la misma fase con parámetros de celda similares. No obstante, las propiedades y microestructura de estos materiales no tienen porque ser iguales, como veremos en los siguientes apartados.

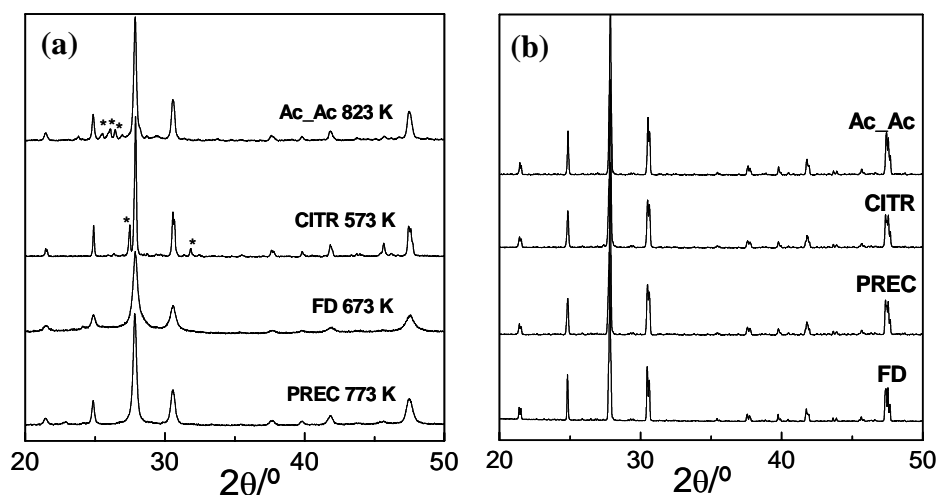
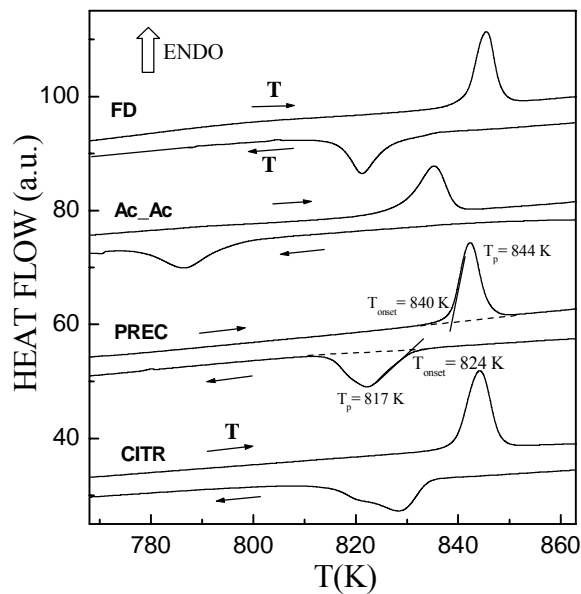


Fig. 4.2. Patrones de difracción de rayos-X para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ preparado por diferentes rutas de precursor después de calcinar a la temperatura de descomposición estimada por medidas de TG (a) y a 1073 K durante 3 h (b).

Tabla 4.1 Parámetros de celda para el $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ preparado a partir de diferentes métodos de síntesis.

Método de síntesis	Síntesis (K)	Parámetros de celda (Å)				V(Å ³)	Tamaño de cristalito (nm)
		a	b	c	δ		
Cerámico (SS)	1223	7.144(1)	7.156(1)	7.1606(1)	90.443(1)	366.05(1)	--
Citrato (CITR)	573	7.143(1)	7.154(1)	7.162(1)	90.457(7)	366.06(1)	133
Precipitación (PREC)	773	7.1428(9)	7.1517(8)	7.1610(8)	90.464(7)	365.90(1)	53
Acetil-Acetonato (Ac_Ac)	823	7.145(1)	7.156(1)	7.157(1)	90.419(6)	366.02(1)	66
Liofilización (FD)	673	7.1443(6)	7.1564(6)	7.1580(7)	90.440(4)	365.97(6)	32

**Fig. 4.3.** Curvas de DSC para el $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenido por diferentes métodos de precursor.

Las fases calcinadas a 1073 K fueron estudiadas por DSC para ver los posibles efectos del método de síntesis sobre la transición de fase (Fig. 4.3). Las fases obtenidas por CITR, FD y PREC presentan igual temperatura de transición, $T_{onset} \sim 840$ K y entalpía ~ 5.6 kJ/mol durante el proceso de calentamiento, mientras que al enfriar el *onset* se desplaza a 824 K. Por otro lado, la fase preparada por Ac_Ac presenta una temperatura de transición más baja y una mayor histéresis térmica, el pico de la transición es también ligeramente más ancho que para las otras muestras y con menor valor de entalpía. Esto parece indicar que en la fase obtenida por Ac_Ac existen ciertas inhomogeneidades que de alguna manera modifican la transición de fase.

4.1.2. Microestructura de los materiales policristalinos.

La microestructura de los polvos policristalinos fue estudiada mediante imágenes de SEM (Fig. 4.4). Los polvos obtenidos por el método cerámico (no presentado) están formados por grandes aglomerados de partículas cuyo tamaño oscila entre 10-15 μm .

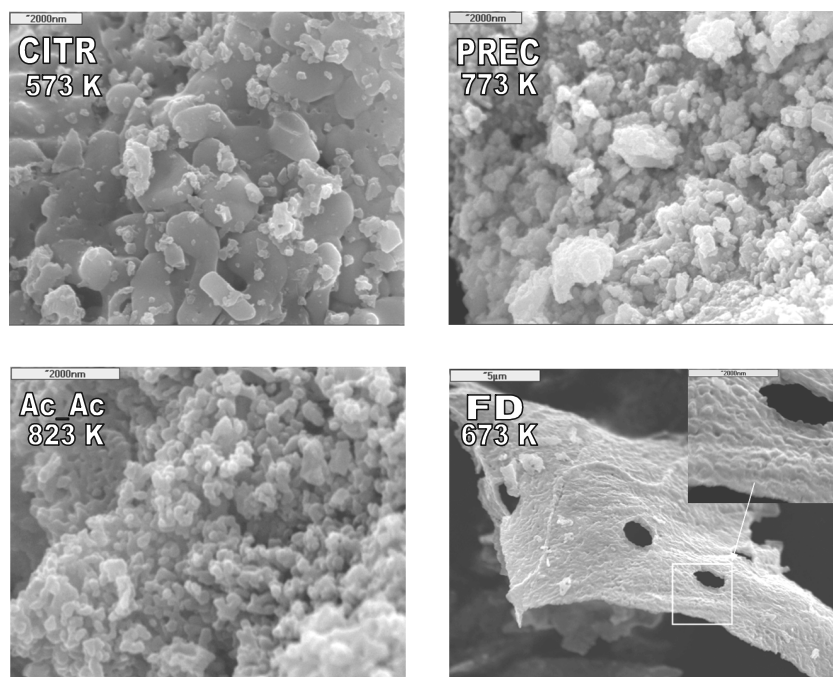


Fig. 4.4. Microestructura de los polvos policristalinos de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenidos a partir de diferentes métodos de precursor, citrato (CITR) a 573 K, coprecipitación (PREC) a 773 K, acetil-acetonato (Ac_Ac) a 823 K y liofilización (FD) a 673 K.

Los polvos de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenidas por el método de CITR presentan dos diferentes distribuciones de grano, por debajo y por encima de una micra. Los granos grandes parecen ser consecuencia de la pirólisis de la materia orgánica. Durante la pirólisis la temperatura del gel en combustión aumenta considerablemente, produciendo un crecimiento importante del tamaño de grano. Los polvos obtenidos después la pirólisis del gel presentan mayoritariamente la fase del molibdato y con un cristalito bastante grande ~ 130 nm, después de calcinar a tan solo 573 K durante 1 h.

Los precursores obtenidos por Ac_Ac y PREC están formados por partículas de diámetro inferior a una micra. La morfología entre ambos es muy semejante, aunque se observan mayores agregados en el caso de las muestras preparadas por PREC.

Por último, la morfología de las muestras obtenidas por FD es bastante inusual, teniendo el polvo cerámico un aspecto “esponjoso”. Las imágenes de SEM muestra que este material está formado por láminas muy delgadas, en cuya superficie se aprecian partículas de dimensiones nanométricas (ver también Fig. 3.8).

4.2. SINTERIZACIÓN Y MICROESTRUCTURA DE LAS PASTILLAS OBTENIDAS POR MÉTODOS DE PRECURSORES.

La sinterización de los materiales cerámicos obtenidos por diferentes métodos de síntesis va a depender fundamentalmente de dos factores: el tamaño de partícula y los agregados de los mismos que existan inicialmente. Se ha llevado a cabo un estudio comparativo de la sinterización de los materiales preparados por diferentes métodos de precursores. El estudio se ha hecho con un dilatómetro para obtener la curva de sinterización y la temperatura óptima de sinterización de estos materiales. La microestructura de las diferentes muestras después de sinterizar también ha sido comparada (Marrero López 2006b).

Para hacer las curvas de sinterización los materiales policristalinos fueron prensados en pastillas de 6 mm diámetro y 5 mm de espesor bajo las mismas condiciones de presión (180 MPa) y sin ningún tipo de molienda previa, tal y como se obtuvieron después de la síntesis (Tabla 4.1). Las curvas de sinterización fueron registradas con un dilatómetro a una velocidad de calentamiento constante de 5 K/min.

Las curvas de sinterización obtenidas se muestran en la Figura 4.5a y las curvas de velocidad de sinterización en la Fig. 4.5b, definida esta última como $d(\Delta L/L_o)/dT$. El mínimo en la curva de velocidad de densificación se denomina velocidad de máxima contracción ó densificación T_m . Según Lange, el mecanismo de densificación domina hasta la temperatura de máxima velocidad de densificación, T_m , y por encima de esta temperatura la densificación es mucho menor, produciéndose un mayor crecimiento de grano (Lange 1989). Por tanto, para obtener muestras cerámicas densas la temperatura de sinterización debe ser ligeramente superior a T_m . Una sinterización muy por encima de T_m provoca un mayor crecimiento del tamaño de grano, sin apenas sinterización, siendo esto perjudicial para las propiedades mecánicas del mismo.

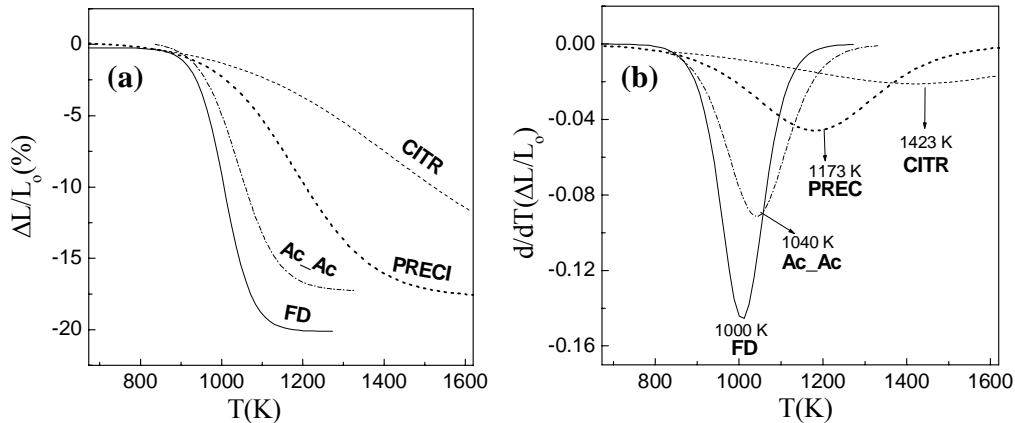


Fig. 4.5. Curvas de sinterización (a) y velocidad de densificación (b) para muestras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenidas por diferentes métodos de precursor.

Como se puede observar, la densificación del material obtenido por FD comienza a más baja temperatura ~ 900 K comparado al resto de muestras. El proceso de sinterización es muy rápido, alcanzándose la temperatura T_m a 1000 K, y no observándose apreciable densificación por encima de la misma. Las muestras obtenidas por Ac_Ac presentan una sinterización similar a las obtenidas por FD, con el pico de máxima velocidad de densificación a una temperatura ligeramente superior ~ 1040 K. En las muestras obtenidas por PREC, aunque el tamaño de cristalito es comparable a FD, los grandes agregados de partículas observados anteriormente en las imágenes de SEM, dificultan seriamente la sinterización, desplazándose T_m a 1173 K. Por último, el gran tamaño de grano y los grandes agregados que se formaron durante la síntesis por el método de citrato, provocan una menor sinterización de este material, de manera que para obtener una alta densificación es necesario aumentar la temperatura para facilitar la difusión de los cationes, como ocurre en las muestras preparadas por el método cerámico (Marrero-López, 2004a). Es importante destacar que los materiales para el estudio de densificación se usaron sin ningún tipo de molienda previa. El uso de un molino de bolas a bajas revoluciones para eliminar los agregados de partículas, seguramente mejoraría la sinterización de todos estos materiales. De hecho, las láminas de FD después de moler se rompen en fragmentos mucho más pequeños, mejorando aún más la densificación de este material.

Microestructura

Las microestructura de las pastillas obtenidas a partir de diferentes métodos de síntesis se presentan en la Fig. 4.6. Para poder hacer una mejor comparativa entre la microestructura de la diferentes pastillas, todas ellas fueron sinterizadas a 1273 K durante 5 h en las mismas condiciones.

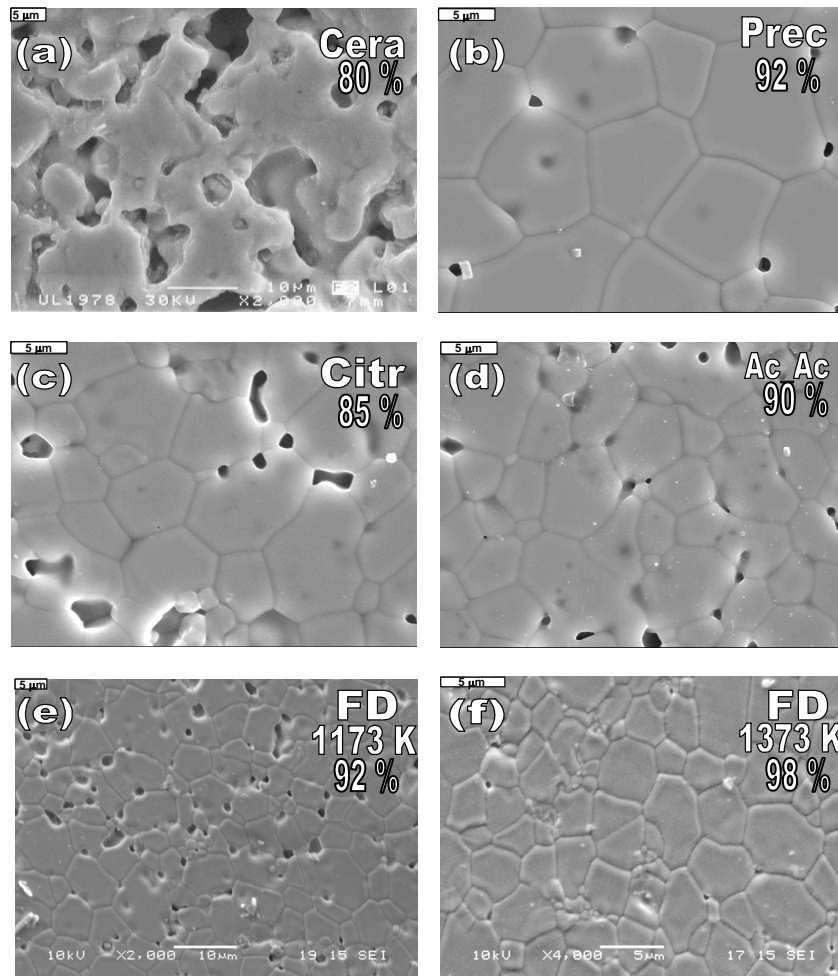


Fig. 4.6. Microestructura de las pastillas preparadas por diferentes métodos de síntesis, cerámico (a), coprecipitación (b), precursor citrato (c), acetyl-acetonato (d) a 1323 K, liofilización a 1173 K (e) y liofilización a 1373 K (f)

Las microestructuras para las diferentes pastillas preparadas por precursores no presentan importantes diferencias, tan solo en el tamaño de grano y la porosidad, tampoco se observan apreciables segregaciones de fases en ninguna de las muestras.

Las pastillas preparadas por el método cerámico presentan una alta porosidad con tamaño de poro del orden de décimas de micras. Estas muestras fueron sinterizadas a mayor temperatura hasta 1373 durante 12 h y aún así no se consiguieron densidades superiores al 80-85%. Los grandes poros que se han formado debido al tamaño de partícula inicial $\sim 5\text{-}10\ \mu\text{m}$ no permiten una mayor densificación de las muestras, aunque se aumente la temperatura de sinterización. Las muestras liofilizadas presentan tamaño de grano del orden de $5\ \mu\text{m}$ y no existe apenas variación entre las muestras preparadas a 1173 y 1373 K (Fig. 4.6e y 4.6f). Las otras muestras preparadas por los diferentes métodos de precursores presentan mayor tamaño de grano entre $5\text{-}10\ \mu\text{m}$ y menor densidad relativa comparada a las muestras obtenidas por FD.

4.3. MÉTODO DE LIOFILIZACIÓN MODIFICACIÓN CON EDTA.

4.3.1 Síntesis y microestructura del material policristalino de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

El método de liofilización ha sido modificado usando en la síntesis EDTA como agente complejante, tal y como se ha descrito en el capítulo II.

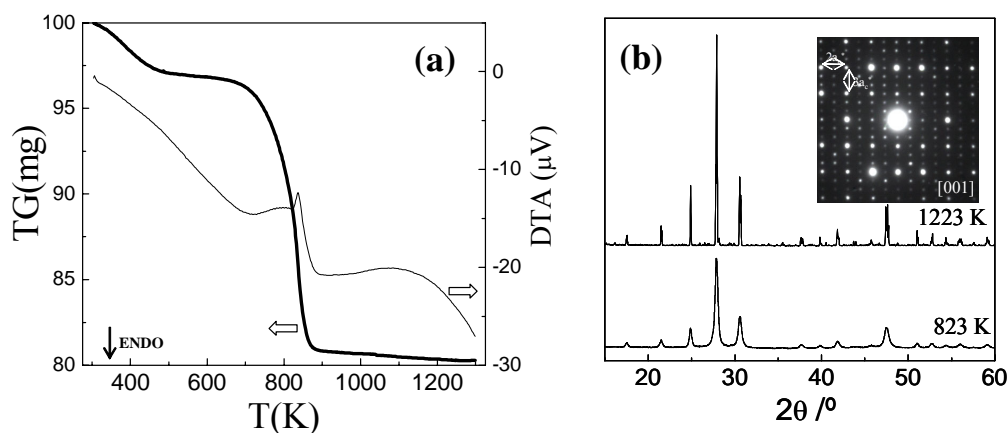


Fig. 4.7. TG-DTA de descomposición del precursor amorfo obtenido por el método de liofilización con EDTA (a) y difractograma del precursor cristalino a 823 y 1223 K (b). El *inset* de (b) muestra que el material policristalino a 1223 K presenta una superestructura 2×3 en el eje de zona [001].

La descomposición del precursor obtenido con EDTA según las medidas de TG ocurre a $\sim 823\ \text{K}$ (Fig. 4.7a). El difractograma de la fase calcinada a baja temperatura, presenta picos bastantes anchos, no observándose los desdoblamiento de picos asociados a la distorsión monoclinica del polimorfo- α (Fig. 4.7b), como consecuencia de la

naturaleza nanocrystalina de la muestra. El tamaño de cristalito estimado con la ecuación de Scherrer fue de 20-25 nm, más pequeño que el obtenido en la síntesis de liofilización sin EDTA. Cuando el precursor es calcinado a 1223 K, la muestra es mucho más cristalina, observándose claramente desdoblamiento de picos y pequeños reflexiones en el background como consecuencia de la superestructura que presenta la fase (*inset* Fig. 4.7b).

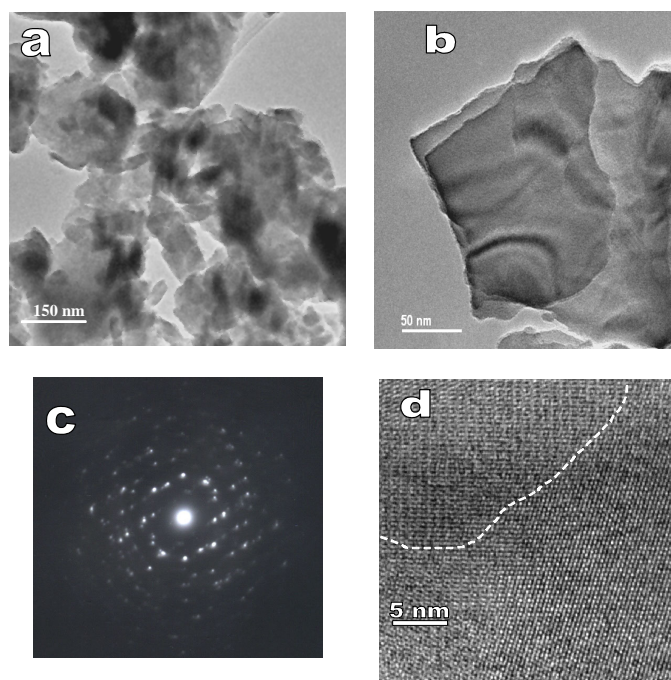


Fig. 4.8. Imágenes de TEM a baja resolución para el polvo policristalino de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, obtenido por el método de liofilización con EDTA a 823 K (a), mostrando una microestructura formada por láminas (b). Los patrones de difracción muestran que el material es policristalino (c) y formado por microdominios, donde coexisten regiones con y sin superestructura (d).

La morfología del precursor descompuesto a 823 K, tal y como se obtuvo después de calcinar se presenta en la Fig. 4.8. El material policristalino está formado por grandes agregados (Fig. 4.8a y 4.8b). Las fotografías a mayor resolución muestran que estos agregados están formados por láminas muy delgadas y la presencia de anillos y puntos en los patrones de difracción de electrones indican que son policristalinas (Fig. 4.8c). Las imágenes de TEM a mayor resolución muestran que las láminas están formadas por nanodominios (Fig. 4.8d). En esta última imagen se observa también que algunos dominios presentan superestructura, mientras que otros no. Esto parece una consecuencia del método de síntesis y el pequeño tamaño de cristalito obtenido, de manera que cuando la síntesis se lleva a cabo a baja temperatura parece que coexisten los dos polimorfos- α y

$-\beta$ y esto explicaría el comportamiento observado anteriormente en el estudio de la transición de fase de los materiales nanocristalinos (cap. III, apartado 3.4.4). Cuando el precursor se calienta a alta temperatura y la muestra se enfría lentamente solo se observa el polimorfo- α . Este efecto parece ser debido al tamaño de los nanodominios, de manera que cuando son muy pequeños la superestructura, y a mayor temperatura de síntesis los dominios se hacen más grandes y la proporción de fase con superestructura aumenta, observándose un mayor cambio de entalpía en las curvas de DSC (Fig. 3.19b, cap. III).

4.3.2. Sinterización y microestructura de las pastillas.

La curva de sinterización para una muestra de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenida por el método de liofilización con EDTA presenta tres diferentes etapas de sinterización, al igual que las muestras estudiadas en la Fig. 4.9a. La densificación comienza a partir de los 800 K, ocurriendo en un intervalo muy corto de temperatura y alcanzándose el pico de máxima densificación a 980 K. Por encima de esta temperatura el proceso de densificación es menor, produciéndose un mayor crecimiento en el tamaño de grano de las pastillas sinterizadas.

Diferentes pastillas de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ de iguales dimensiones fueron preparadas bajo una presión de 170 MPa. Estas pastillas fueron sinterizadas entre 1023 y 1373 K durante 5 h. La densidad relativa de estas muestras en función de la temperatura de sinterización se presenta en la Fig. 4.9b, y como se puede observar las muestras presentan una densidad del 88% después de sinterizar a tan solo 1023 K durante 5 h y aumentando prácticamente de manera lineal con la temperatura hasta 1223 K (96%), por encima de esta temperatura apenas hay variación, alcanzando una densidad relativa cercana al 98% a 1373 K.

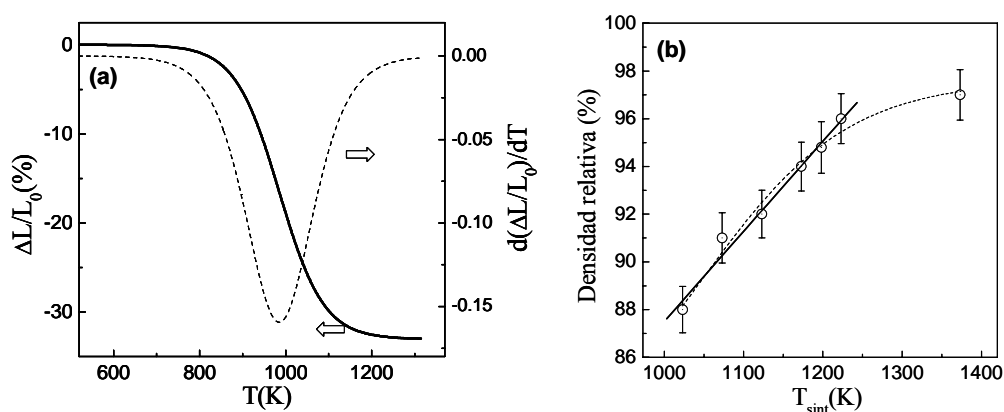


Fig. 4.9. Curva de sinterización para una muestra de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenida por el método de liofilización con EDTA a una velocidad de calentamiento de 5 K/min (a) y densidad relativa de diferentes pastillas sinterizadas entre 1023 y 1373 K durante 5h (b).

Este nuevo método de síntesis también ha sido utilizado con excelentes resultados para la preparación de otros conductores iónicos, tales como: $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ y $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ y conductores mixtos que se han usado para estudiar su reactividad con los materiales basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Todos estos materiales se obtuvieron a muy baja temperatura, presentando una alta reactividad y permitiendo obtener muestras densas a muy baja temperatura cuando se compara con el método cerámico y con la mayoría de los métodos de precursores utilizados hasta ahora. Estos materiales se muestran en el apéndice B3-B5.

Otros métodos de síntesis o estrategias diferentes a los presentados en este trabajo han sido utilizados, también, para preparar muestras densas de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Marozau *et al.* observaron que era imposible densificar las muestras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, tal y como se obtienen los polvos policristalinos después de la síntesis cerámica (Marozau 2004). Para obtener muestras densas, estos autores impregnaron pastillas porosas sinterizadas previamente a 1270-1320 K en una disolución estequiométrica de lantano y molibdeno con un $\text{pH} \sim 7$. Las muestras después de ser impregnadas fueron calcinadas a 873 K, repitiéndose el proceso varias veces. La impregnación de la pastilla porosa hace que los granos queden rodeados de una capa de material nanocristalino muy reactivo, mejorando significativamente la sinterización. Las muestras después de sinterizar a 1370 K durante dos 2 h alcanzaron una densidad relativa del 94%. No obstante, este método tiene el inconveniente de que se producen segregaciones de molibdeno en el límite de grano, provocando un aumento importante de la contribución electrónica, además de que las muestras presentan una distribución de tamaños de grano muy inhomogénea.

Georges *et al.* también consiguieron densificar los materiales basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, partiendo de los polvos policristalinos obtenidos por el método cerámico. Para ello redujeron el tamaño de grano por debajo de una micra con la ayuda de un molino de bolas a muy altas revoluciones (~ 700 rpm). Si embargo, estos autores encontraron contaminación de zirconia en las muestras sinterizadas (Georges 2005).

Otro método para obtener muestras densas de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ha sido descrito por Yang (Yang 2005b). Estos autores encontraron, también, que con el método cerámico era imposible obtener muestras con una densidad relativa superior al 75% después de sinterizar a 1173 K durante 12 h, tal y como se obtiene los materiales después de la síntesis. Para densificar el $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ han propuesto un método denominado *spark-plasma*. Para hacer uso de este método se prepararon polvos nanocristalinos con un tamaño de partícula comprendido entre 20-50 nm por un método de sol-gel. Este material nanocristalino se colocó en un troquel de grafito, a través del cual se aplicó una corriente de ~ 1000 A en vacío, ejerciéndose una presión de 45 MPa sobre las pastillas. Las muestras fueron sinterizadas bajo estas condiciones entre 1023 y 1173 K (Yang, 2005b). La densidad relativa de las pastillas después de sinterizar a 1023 K es del 90%, similar a

la obtenida en este trabajo por el método de liofilización con EDTA a la misma temperatura (Fig. 4.9b). Sin embargo, las muestras preparadas por *spray-plasma* presentaron un color negro después de sinterizar, debido a que el grafito difunde a través de la pastilla y para eliminarlo es necesario calentar las muestras a mayor temperatura (1273 K).

Debido a los diferentes problemas que presentan los métodos anteriormente descritos para la densificación del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, parece obvio que el método de liofilización con EDTA es más adecuado para obtener muestras densas a muy baja temperatura y sin ningún tipo de contaminación (Marrero-López 2005a). La síntesis por liofilización es muy sencilla, los únicos parámetros que hay que controlar son la concentración de cationes y el pH de la disolución resultante antes de liofilizar, haciendo que este método sea siempre reproducible. En los otros métodos de síntesis como sol-gel, el control de diferentes variables como el pH, el tiempo y la temperatura de gelificación durante todo el proceso de síntesis juegan un papel más importante y son a veces más difíciles de controlar. Además se evita la introducción de impurezas.

4.3.3. Sinterización a velocidad de calentamiento constante.

Existen básicamente dos métodos para el estudio de la sinterización en materiales cerámicos: los métodos isotérmicos y los cinéticos a temperatura constante de calentamiento. Los diferentes modelos que se encuentran en la literatura tienen bastante similitudes a los usados para el estudio de procesos de cristalización, descomposición y cambios estructurales, donde se hace uso de medidas termogravimétricas o calorimétricas a temperatura o calentamiento constante. En la bibliografía existen diversos trabajos donde se estudia el efecto que tiene la morfología, el tamaño de grano y los dopantes introducidos sobre los procesos de sinterización (Li 2004, Tianshu 2002, Durán 1996).

La densidad de una pastilla durante un proceso de sinterización a velocidad constante se puede calcular a partir de la siguiente expresión (Wang 1990).

$$\rho = \left(\frac{L_f}{L(T)} \right)^3 \rho_f \quad (\text{Ec. 4.1})$$

donde $L(T)$ es la longitud de la muestra en función de la temperatura y L_f y ρ_f son el espesor y la densidad, respectivamente, al final del proceso de densificación. Para aplicar esta ecuación es necesario que la contracción del diámetro y espesor de la pastilla sea isotrópico durante todo el proceso de sinterización. Esto se puede comprobar al final del proceso, comparando el diámetro y espesor final e inicial de las pastillas. Para conseguir una contracción isotrópica usando materiales liofilizados, los polvos fueron prensados y

molturados varias veces, para conseguir una compactación uniforme tanto lateral como longitudinalmente. Las muestras fueron preparadas en las mismas condiciones para conseguir la misma densidad inicial después del prensado.

Las curvas de variación de densidad relativa para dos muestras, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenidas por liofilización sin EDTA y $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ ($\text{Ba}0.1\text{W}1.5$) con EDTA se presentan en la Fig. 4.10, a diferentes velocidades de calentamiento. Como se puede observar la fase dopada necesita mayor temperatura de sinterización para alcanzar la misma densidad que la fase sin dopar. Se puede observar también que en las fases obtenidas por liofilización sin EDTA, la densidad final depende de la rampa de calentamiento, mientras que en las fases hechas con liofilización y EDTA la densidad final es prácticamente independiente de la misma. La mayor reactividad de los polvos obtenidos con EDTA hace que la densificación sea mucho más rápida, de manera que para velocidades de calentamiento tan altas como 50 K/min se consigue una densidad final superior al 90% (Fig. 4.10c).

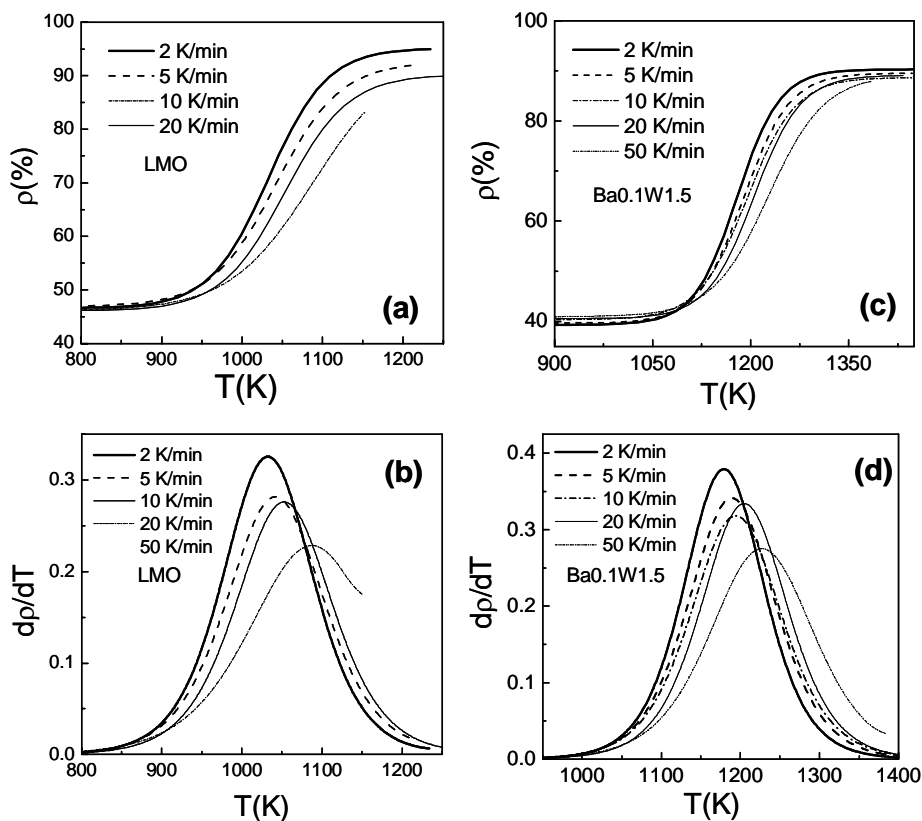


Fig. 4.10. Curvas de densificación y velocidad de densificación obtenidas para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LMO) por el método del precursor liofilizado sin EDTA (a,b) y $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ ($\text{Ba}0.1\text{W}1.5$) con EDTA (c,d). Los curvas fueron hechas a diferentes velocidades de calentamiento entre 2-50 K/min.

Wang *et al.* han propuesto un método para el estudio de la sinterización de materiales cerámicos a partir de las curvas de densificación a diferentes velocidades de calentamiento, pero para aplicar este modelo es necesario que el tamaño de grano no cambie al aumentar la densidad relativa del material en el estado intermedio de sinterización (Wang 1990). Esto se puede conseguir teniendo un empaquetado uniforme de partículas antes de densificar tal y como demostró Yeh y esto es solo posible cuando el tamaño de partícula inicial es homogéneo y lo suficientemente grande para que no cambie significativamente durante el calentamiento (Yeh 1988). En nuestro caso este método no puede utilizarse para el estudio de la sinterización de materiales obtenidos por métodos de precursores, porque el grano crece rápidamente, incluso a muy baja temperatura.

Existen otros métodos para el estudio de la sinterización, como el modelo isotérmico propuesto por Bannister (Bannister 1968), donde la ecuación isotérmica de sinterización es de la forma:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta L}{L_o} \right) = \frac{A_o e^{-Q/RT}}{(\Delta L / L_o)^m} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

siendo $\Delta L/L_o$ la contracción relativa del material, t el tiempo y A_o una constante que depende del mecanismo de sinterización y el polvo cerámico de partida. El exponente m toma valores comprendidos entre 1 y 2, si el proceso de difusión que prevalece es a través del límite grano ($m=2$) o interior de grano ($m=1$).

Basándose en la Ec. 4.6, Young desarrolló la siguiente expresión general para la sinterización a velocidad de calentamiento constante (Young 1974):

$$\frac{(\Delta L / L_o)}{T} = A_1 \exp \left(- \frac{Q}{(m+1)RT} \right) \quad (\text{Ec. 4.3})$$

En escala logarítmica la Ec. 4.3 queda de la siguiente forma:

$$\ln \left[\frac{(\Delta L / L_o)}{T} \right] = - \frac{Q}{(m+1)R} \frac{1}{T} + \ln A_1 \quad (\text{Ec. 4.4})$$

La Fig. 4.11 muestra la representación de los datos experimentales con la Ec. 4.4, obtenidos a partir de las medidas dilatométricas de diferentes muestras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ dopadas y sin dopar. Las curvas son prácticamente independientes de la velocidad de calentamiento como se puede apreciar en la Fig. 4.11a. Pero el método de síntesis utilizado y los sustituyentes introducidos en la estructura del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ tiene importantes efectos sobre la sinterización (Fig. 4.11b). Las muestras obtenidas por liofilización con EDTA densifican a más baja temperatura que las preparadas sin EDTA y la densificación de las muestras dopadas ocurre también a mayor temperatura.

En las curvas de sinterización se observan solo dos comportamientos lineales, el primero de ellos ocurre hasta la temperatura de máxima velocidad de sinterización, donde se produce la mayor contracción de la pastilla. El segundo comportamiento a más alta temperatura es debido principalmente al crecimiento de grano, sin apenas contracción del material. El que aparezca solo un comportamiento lineal hasta la temperatura de máxima velocidad de sinterización indica que solo hay un mecanismo de densificación.

Si asumimos que el mecanismo de densificación es el mismo para todas las muestras, la energía de activación se podría calcular a partir de la pendiente de las curvas. Esto se puede hacer considerando que el mecanismo de difusión predominante es el del límite de grano ($m=2$). Este argumento es bastante razonable, sí uno tiene en cuenta que la difusión del límite de grano es mucho más rápida que la del interior de grano y predominante en el rango de bajas temperaturas.

La energía de activación de sinterización para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ preparado por liofilización con EDTA es de ~ 270 kJ/mol, la misma muestra preparada por liofilización pero sin EDTA presenta mayor energía de activación ~ 420 kJ/mol. Además, los sustituyentes provocan un aumento de la energía de activación ~ 620 kJ/mol para $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{9.8}$. Es importante destacar que estos valores de energía de activación son estimados, ya que se ha considerado el mismo mecanismo de densificación para todas las muestras y con igual valor de m . El resultado más revelante encontrado aquí es que las muestras liofilizadas con EDTA densifican a más baja temperatura y que la mayor parte de los sustituyentes utilizados en este trabajo retardan la sinterización de estos materiales.

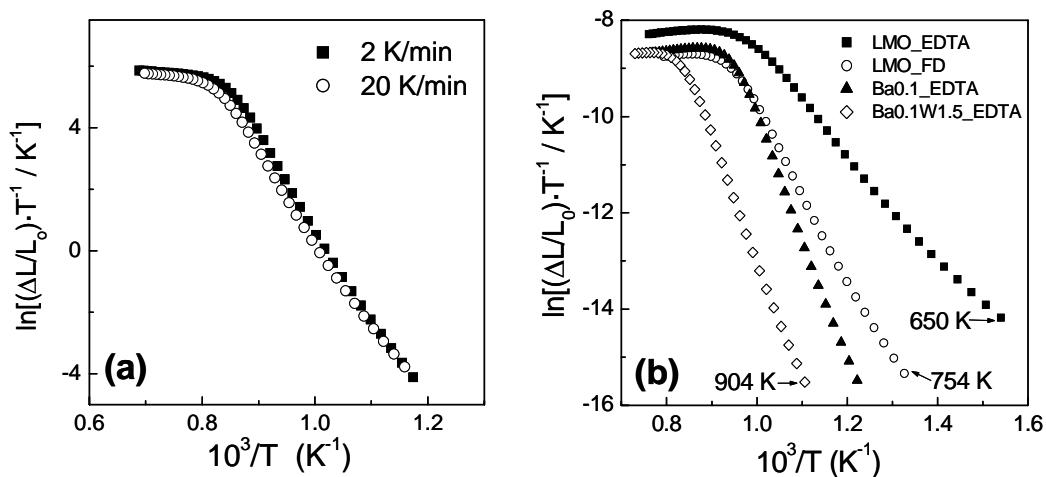


Fig. 4.11. Representación de $\ln[(\Delta L/L_0)/T]$ vs. $1/T$ para $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{9.8}$ a dos velocidades diferentes de calentamiento (a) y para muestras con diferente composición de dopantes: $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ liofilizada (LMO_FD) y liofilizada con EDTA (LMO_EDTA), $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9.8}$ (Ba0.1_EDTA) y $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{9.8}$ (Ba0.1W1.5_EDTA).

4.3.4. Sinterización a temperatura constante: Efectos del dopante sobre el crecimiento del grano cerámico.

El proceso de sinterización y crecimiento de grano en un material cerámico va a depender principalmente de cuatro factores: la temperatura de sinterización, la composición del material, los posibles defectos que creen los diferentes dopantes introducidos en la estructura y el método de síntesis utilizado (Lange 1984). En este apartado se ha estudiado la variación del tamaño de grano con la temperatura de sinterización y el efecto que tienen algunos sustituyentes sobre la microestructura y crecimiento del grano en las pastillas sinterizadas.

En la Fig. 4.12 se muestran las imágenes de SEM de diferentes pastillas de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sinterizadas entre 1023 y 1373 K durante 5 h. El tamaño de grano medio fue obtenido por el método de intercepción descrito por Mendelson (Mendelson 1967), usando el programa *Estereología* desarrollado por João Abrantes, (Abrantes 2001).

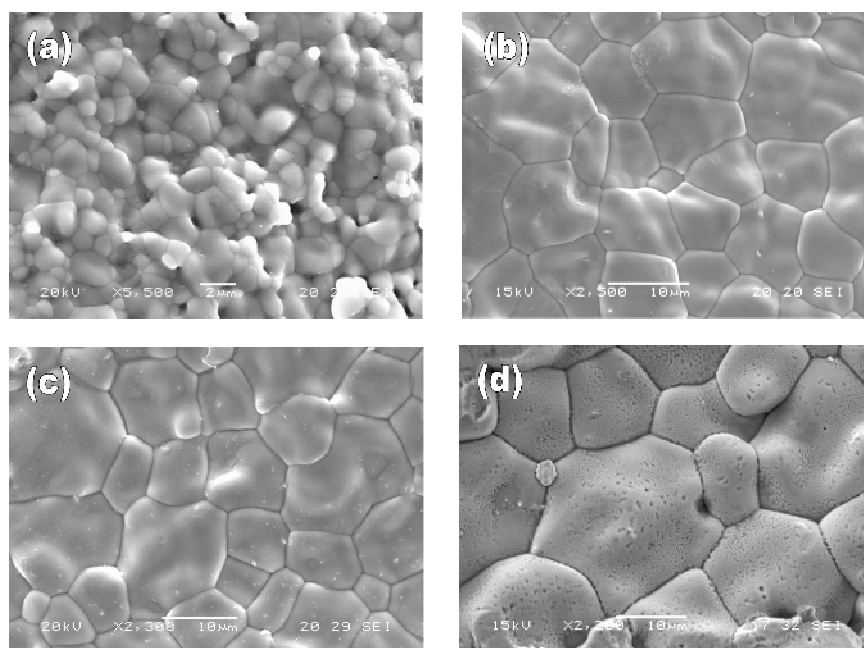


Fig. 4.12. Imágenes de SEM para diferentes pastillas de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sinterizadas a 1023 K (a), 1173 K (b), 1198 K (c) y 1373 K (d) durante 5 horas.

La distribución de tamaños de granos para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ se muestra en la Fig. 4.13, observándose que todas las muestras presentan una distribución de granos prácticamente gaussiana, de manera que el tamaño de grano medio aumenta exponencialmente con la temperatura de sinterización (Fig. 4.14a). Este comportamiento es el esperado en un

proceso de sinterización, donde el crecimiento de grano es debido a un proceso de difusión y como tal está térmicamente activado con la temperatura.

El efecto del tiempo sobre la sinterización y crecimiento de grano también ha sido estudiado. En el caso de muestras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ preparadas por liofilización con EDTA, la densificación tiene lugar en un rango de temperatura muy corto y el tiempo de sinterización apenas tiene influencia en la densidad final. Diferentes muestras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fueron sinterizadas a 1173 K entre 15 min y 5 h, presentando todas ellas una densidad relativa superior al 90% y un tamaño de grano medio que aumenta con el tiempo de sinterización entre 6 y 10 μm .

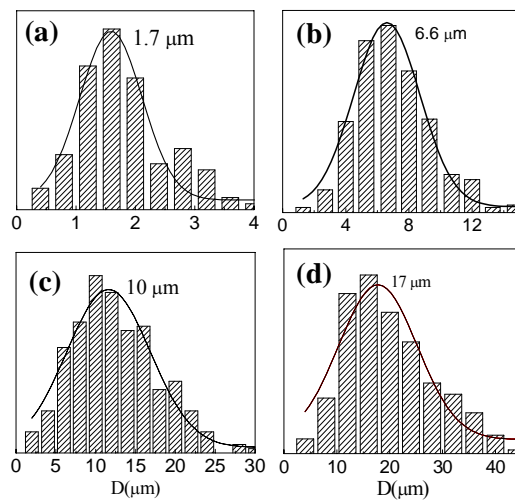


Fig. 4.13. Distribución de tamaños de grano en pastillas sinterizadas de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ durante 5h a 1023 K (a), 1123 K (b), 1173 K (c) y 1223 K (d).

El crecimiento del grano, como ya se ha visto, depende de la temperatura y el tiempo de sinterización. Esto puede ser analizado con la ecuación cinética de crecimiento (Dutta 1970):

$$D^n - D_o^n = Kt \quad (\text{Ec. 4.5})$$

$$K = K_o e^{-Q/RT} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

donde D es el tamaño de grano medio determinado por imágenes de SEM, t el tiempo de sinterización, D_o es el tamaño inicial del polvo nanocristalino, K es una constante de velocidad, Q la energía de activación del crecimiento del grano y n es un exponente, el cual toma valores enteros entre 1 y 4 dependiendo de varios aspectos cinéticos involucrados en el proceso de crecimiento.

El tamaño de grano del material nanocrystalino en nuestro caso es del orden de 20-30 nm, mucho menor que el tamaño de grano en las pastillas sinterizadas $D_o \ll D$, por tanto D_o^n puede ser despreciado frente a D^n . Las ecuaciones (Ec. 4.5) y (Ec. 4.6) se pueden simplificar de la siguiente manera:

$$D^n / t = K_o e^{-Q/RT} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

y en escala logarítmica:

$$\ln(D^n / t) = \ln K_o - \frac{Q}{RT} \quad (\text{Ec. 4.8})$$

En un determinado rango de temperatura, el valor de Q se puede considerar constante y el valor de n puede ser determinado a partir de la pendiente de $\ln(D)$ vs. $\ln(t)$, mientras que la energía de activación puede ser obtenida a partir de la representación de Arrhenius de $\ln(D^n/t)$ vs. $1/T$.

El crecimiento de grano para tres muestras preparadas por el método de liofilización con EDTA: $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LMO), La_2MoWO_9 (W1) y $\text{La}_2\text{Mo}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_9$ (Nb0.05) es aproximadamente de manera exponencial con la temperatura de sinterización (Fig. 4.14a). También, se observa que el crecimiento de grano es mucho menor para las muestras que contienen sustituyente que para el compuesto sin dopar. Las imágenes de SEM para las fases de La_2MoWO_9 y sus distribuciones de granos se presentan en el apéndice D1.

El valor de n calculado para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ es aproximadamente de 4 (Fig. 4.14c) y la representación de Arrhenius del tamaño grano se muestra en la Fig. 4.14b, considerando el mismo valor de $n=4$ para las distintas muestras. Las tres muestras estudiadas presentan una dependencia lineal en la región de bajas temperaturas. A muy alta temperatura se produce un cambio en la pendiente, excepto para la fase dopada con Nb, donde el comportamiento lineal ocurre hasta 1473 K. Las energías de activación para el crecimiento de grano varían considerablemente de una muestra a otra: 495 KJ/mol para LMO (entre 1023-1223 K), 280 KJ/mol para W1 (entre 1023-1223 K) y 397 kJ/mol para Nb0.05 (entre 1073 y 1473 K). Esto indica que el sustituyente tiene un gran efecto sobre la microestructura, disminuyendo la velocidad de crecimiento de grano cuando la temperatura de sinterización es baja. Los valores de energía de activación obtenidos, son bastante mayores comparado a otros materiales ~ 250 kJ/mol para $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (Li 2004a).

Los efectos del dopante sobre la inhibición del crecimiento de grano ha sido también observado en muchos otros sistemas, tales como: Al_2O_3 dopada con MgO (Kingery 1976), CeO_2 dopada con Y_2O_3 (Upadhyaya 1994) y Sm_2O_3 (Li, 2004a) y la

zirconia dopada (Hwang 1990). En estos trabajos la disminución del crecimiento de grano se asocia a una menor difusión en el límite de grano por varios efectos: distorsión de la red por cambios en las dimensiones de la celda unidad al introducir el dopante, asociación de defectos, y disminución de la movilidad de los cationes en el límite de grano por el efecto del espacio de carga. Como ejemplo, en el caso de la ceria dopada con samario, existen varios efectos por el cual el crecimiento del tamaño de grano se ve reducido. El Sm^{3+} (0.96 \AA) con mayor radio iónico que el Ce^{4+} (0.87 \AA) produce una distorsión de la red que dificulta la difusión de los cationes. El aumento en la concentración de Sm^{3+} aumenta también las vacantes de oxígeno en la estructura y debido a la interacción electrostática entre el Sm'_{Ce} y la vacantes de oxígeno, $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$, se crean asociación de defectos formados por pares ($\text{Sm}'_{\text{Ce}} V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$). Por otro lado, el Sm'_{Ce} tiende a distribuirse alrededor del borde de grano, generando un gradiente de concentración de cargas entre el interior y límite de grano, esto dificulta la migración de los diferentes cationes y retarda el crecimiento de grano, de acuerdo con el modelo del espacio de cargas (Hwang 1990). Para el caso del molibdato de lantano se puede suponer un comportamiento similar dependiendo del tipo de dopante.

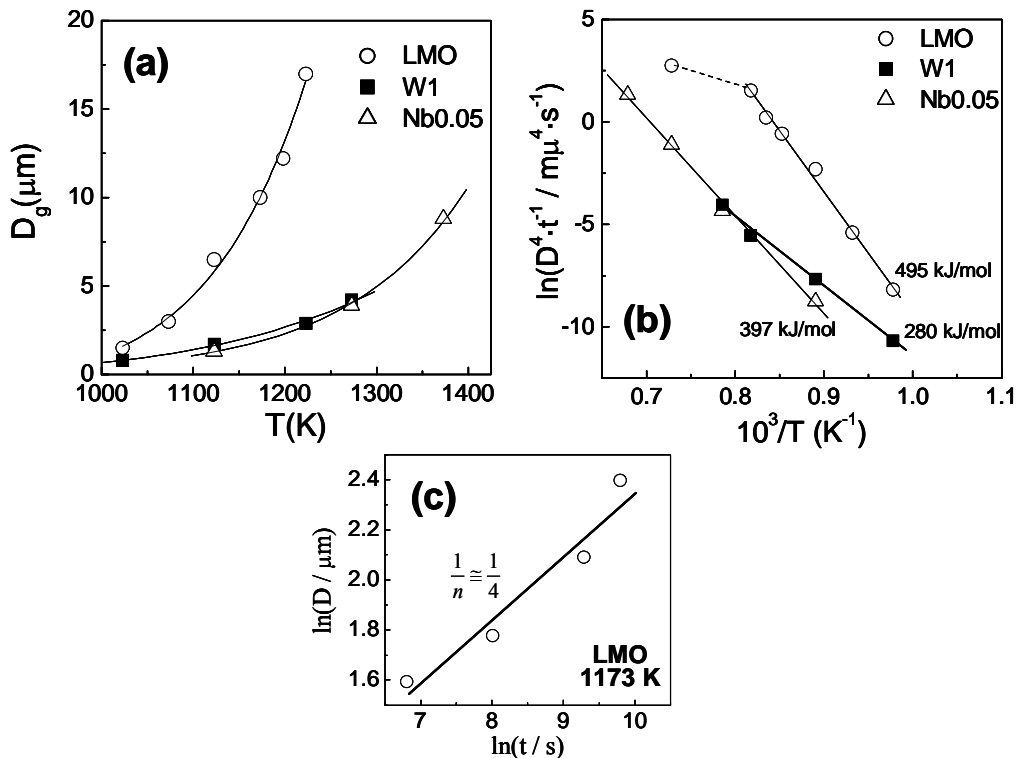


Fig. 4.14. Variación del tamaño de grano con la temperatura de sinterización para diferentes muestras: $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LMO), La_2MoWO_9 (W1) y $\text{La}_2\text{Mo}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{9.5}$ (Nb0.05) (a). Representación de Arrhenius de $\ln(D^n/t)$ vs. $1/T$ (b) y variación del tamaño de grano con el tiempo de sinterización a una temperatura constante de 1173 K para LMO (c).

La mayor parte de los dopantes introducidos en la estructura $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ producen una disminución en el crecimiento de grano como veremos en los próximos capítulos. Cuando el dopante introducido produce una reducción de volumen de la celda, el crecimiento del tamaño de grano es menor. Esto es lo que sucede en las fases dopadas con tierras raras y W, donde la disminución de la celda hace que la movilidad de los diferentes cationes se vea reducida, lo que produce una disminución de la velocidad de difusión y retardo del crecimiento de grano. Otro efecto a tener en cuenta es que cuanto mayor sea el número de cationes que tenga la fase menor es su difusión debido a la interacción entre cationes de diferente tipo. El radio iónico y estado de oxidación del dopante introducido tiene también un gran efecto sobre la sinterabilidad y el crecimiento de grano, por ejemplo, las fases dopadas con metales alcalinotérreos (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) y alcalinos (K^+) presentan una mayor temperatura de sinterización cuanto mayor es el radio iónico del cation introducido. Esto es debido por un lado a la menor movilidad de estos cationes al tener mayor radio iónico, y a una mayor distorsión de la celda al introducir un catión con radio iónico más diferente al La^{3+} , en este caso. Las segregaciones de fase también producen una disminución en el crecimiento de grano, como ocurre en las fases preparadas con Nb^{5+} (ver cap. V) y K^+ (cap. VI).

Por último, resaltar que la reactividad de los materiales liofilizados preparados con EDTA es mucho mayor que la de los materiales sin EDTA debido al menor tamaño del cristalito y a la mayor superficie específica BET. Esto produce, además, un mayor crecimiento de grano a más baja temperatura (ver Fig. 4.6 y 4.12).

4.4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.

La caracterización eléctrica de estos materiales se ha hecho mediante espectroscopía de impedancia compleja, para estudiar la conductividad total y las diferentes contribuciones de la misma (interior y límite de grano). En el apartado 4.4.1 se realiza un estudio comparativo entre las propiedades de transporte del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenido por diferentes métodos de síntesis (cerámico, acetyl-acetonato, coprecipitación, citrato y liofilización sin EDTA) y en el apartado 4.4.2 se estudia con mayor detalle el efecto de la temperatura de sinterización sobre la conductividad del interior y límite de grano en muestras obtenidas por liofilización con EDTA y densidades comprendidas entre 92-98%.

4.4.1. DEPENDENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS SOBRE LA CONDUCTIVIDAD DEL $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

4.4.1.1. Muestras liofilizadas y cerámicas.

Los diferentes espectros de impedancia para muestras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ preparadas por el método cerámico y liofilización sin EDTA se presentan en la figura 4.15.

En las muestras liofilizadas se observan claramente tres contribuciones en la región de baja temperatura. Estos espectros fueron analizados con un circuito equivalente formado por la asociación en serie de elementos (RQ), donde R es una resistencia y Q una pseudocapacitancia en paralelo, de acuerdo con la nomenclatura del código de Boukamp (Boukamp 1986, 1995). El circuito equivalente elegido es de la forma: $(R_{ig}Q_{ig})(R_{lg}Q_{lg})Q_e$, asignados a la contribución de interior de grano (*bulk*), límite de grano (grain boundary) y procesos de electrodo. El proceso de más alta frecuencia posee capacidades del orden de 5-8 $\text{pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ y claramente puede ser asignado a la contribución del interior de grano. Los procesos de frecuencias intermedias con valores de capacidad del orden de 3-30 $\text{nF}\cdot\text{cm}^{-1}$ son debidos al límite de grano. Por último, los procesos de baja frecuencia tienen una capacidad $\sim\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$ a baja temperatura y $\sim\text{mF}\cdot\text{cm}^{-1}$ a muy alta temperatura y obviamente estas contribuciones de alta capacidad corresponden a los procesos de electrodo y transferencia de carga que ocurren en la interfaz electrolito/electrodo. En la Tabla 4.2 se dan algunos valores de los parámetros obtenidos después del ajuste con circuitos equivalentes.

En la región de alta temperatura ($T > 773 \text{ K}$) los procesos de electrodo son los que predominan. Esto es debido a que la resistencia del material disminuye con la temperatura, mientras que la capacidad permanece constante, provocando que la frecuencia de relajación $f = 1/(wRC)$ de los diferentes procesos aumente con la temperatura. La frecuencia de relajación para el interior y límite de grano a alta temperatura es superior a 1 MHz, por encima del rango de frecuencias útil del analizador de impedancias. A pesar de que el equipo permite operar hasta los 13 MHz, las pérdidas asociadas al diseño de la celda y los cables utilizados para las medidas son muy importantes, limitándose el rango de frecuencias útiles a 1 MHz. Esto hace que no se puedan medir estos procesos a alta temperatura. Para medir a más alta frecuencia se usan otras técnicas basadas en guías de onda, donde las pérdidas a alta frecuencia son menores.

Tabla 4.2. Parámetros obtenidos después del ajuste con circuitos equivalentes para las contribuciones de interior de grano (*ig*), límite de grano (*lg*) y procesos de electrodo (*el*) de una muestra de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ liofilizada y sinterizada a 1223 K (R =resistencia, Q =pseudocapacitancia, C =capacidad, n =exponente de Q).

Temperatura (K)	623 K	638 K	648 K
$R_{ig}(k\Omega)$	57.1	36.8	27.0
$C_{ig}(pF)$	20.6	19.8	19.6
n_{ig}	0.84	0.83	0.82
$R_{lg}(k\Omega)$	151.9	91.0	64.7
$C_{lg}(nF)$	7.20	6.40	8.41
n_{lg}	0.68	0.69	0.70
$Q_{el}(\mu F)$	3.22	4.23	5.1
n_{el}	0.414	0.471	0.477

Q y C están relacionados mediante la ecuación 2.15.

Un típico espectro de impedancias que aparece a alta temperatura, donde se observa únicamente los procesos de electrodo se representa en la Fig. 4.15d. La resistencia total del material, suma de la contribución del interior y límite de grano, se puede obtener a partir de la intercepción del arco con el eje real a alta frecuencia. Los valores positivos de Z'' se deben a la autoinductancia ($-j\omega L$) asociada a la celda de impedancia y a los propios cables que conectan la celda con el analizador. Estos espectros han sido ajustados con un circuito equivalente formado por la combinación en serie de diferentes elementos: $LR_1(R_2Q_2)(R_3Q_3)$, donde L y R_1 son una autoinductancia y una

resistencia en serie y ($R_i Q_i$) una resistencia y una pseudocapacitancia en paralelo. El valor de R_i es igual a la resistencia total del material que coincide perfectamente con la intersección del arco de los procesos de electrodo con el eje real a alta frecuencia.

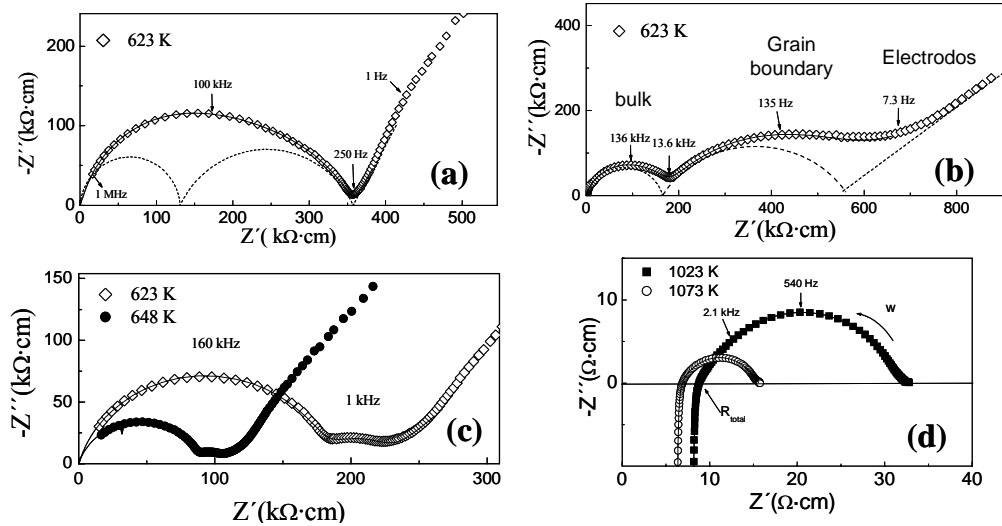


Fig 4.15. Espectros de impedancia para una muestra obtenida por el método cerámico a 1273 K (a) y liofilización a 1223 (b) y 1373 K, en la región de baja (c) y alta temperatura (d). La línea continua en los espectros es el ajuste obtenido con circuitos equivalentes. La deconvolución de los diferentes procesos se muestra también en línea discontinua.

Los materiales obtenidos por el método cerámico presentan dos contribuciones solapadas que se puede asociar al interior y límite de grano, por las capacidades que presentan (Fig. 4.15a). En esta muestra la alta porosidad juega un papel negativo haciendo que el límite de grano sea más inhomogéneo, y formado por diferentes contribuciones: la interfaz grano-grano, la porosidad y el constricción, como consecuencia de la alta porosidad que hace que la superficie de contacto entre granos sea mucho menor que en un material denso. La suma de todos estos procesos hace que el *grain boundary* tenga asociada una distribución de frecuencias de relajación muy amplia y próxima a la del interior de grano, de manera que los diferentes procesos aparecen solapados en los espectros de impedancia (Fig. 4.15a).

En los espectros de impedancia se aprecia también que la contribución del límite de grano en las muestras obtenidas por liofilización está muy afectada por la temperatura de sinterización y la densidad relativa de las muestras. La resistencia del límite de grano es bastante mayor que la del interior de grano en las muestras sinterizadas por debajo de 1273 K (Fig. 4.15b) y cuando la temperatura de sinterización es superior, esta contribución se reduce de manera considerable (Fig. 4.15c). En las muestras obtenidas por el método cerámico, aunque se aumentó la temperatura de sinterización hasta 1373 K

no se consiguió mejorar significativamente la conductividad del límite de grano, debido básicamente a que no mejora la microestructura.

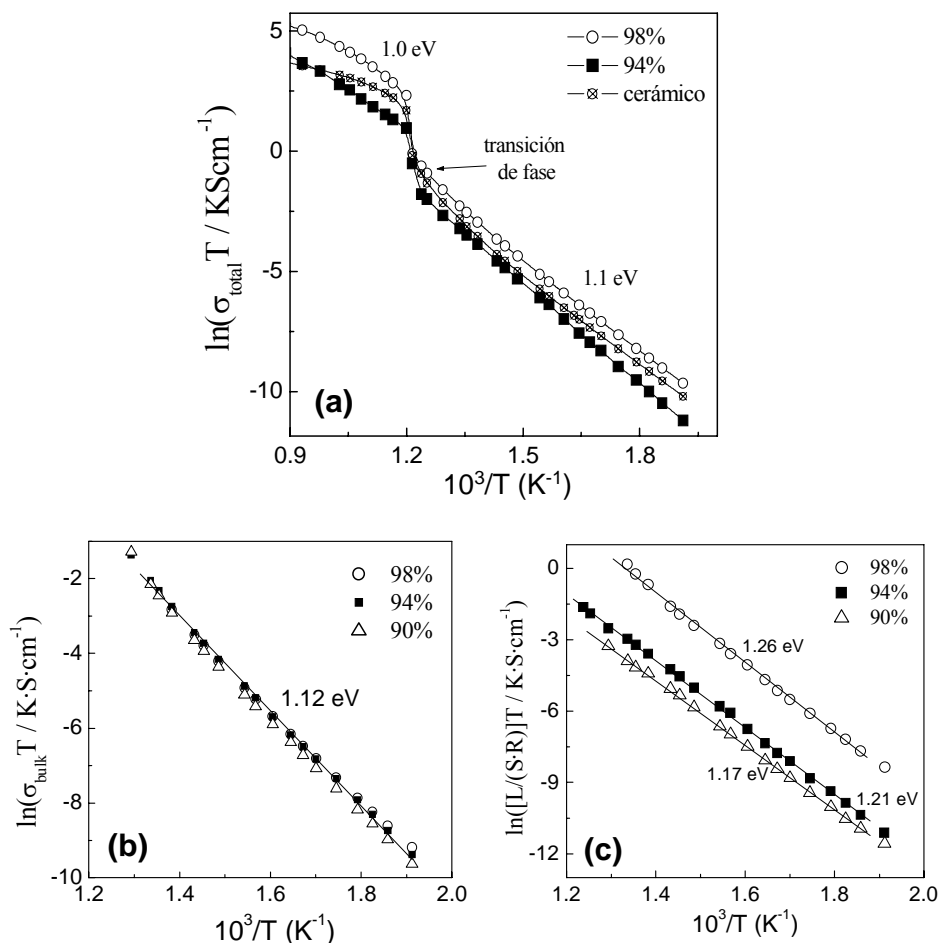


Fig. 4.16 Representación de Arrhenius de la conductividad total para muestras liofilizadas con diferente densidad relativa y sinterizadas a 1173 K (90%), 1223 K (94%) y 1373 K (98%) y una muestra obtenida por el método cerámico con densidad del 85% (a). Representación de Arrhenius de la conductividad del interior de grano (b) y resistencia del límite de grano (c) para muestras liofilizadas.

La representación de Arrhenius de la conductividad total se presenta en la Fig. 4.16a. Las muestras obtenidas por liofilización a una temperatura de sinterización por debajo de 1223 K presentan conductividad total menor que la muestra obtenida por el método cerámico, especialmente en la región de bajas temperaturas, mientras que las muestras liofilizadas obtenidas a 1373 K presentan mayor conductividad. Este efecto es debido a una importante contribución del límite de grano en las muestras liofilizadas y

sinterizadas por debajo de 1223 K. Curiosamente, aunque las muestras preparadas por liofilización presentan mejor microestructura que las obtenidas por el método cerámico y menor porosidad, la conductividad del límite de grano es bastante elevada cuando la temperatura de sinterización es baja. Esto podría deberse a segregaciones de fases en el límite de grano, sin embargo, las imágenes de SEM no parecen indicar la presencia de ningún tipo de impureza, aunque pequeñas impurezas resultan claramente indetectables por esta técnica. Un estudio más completo sobre el límite de grano se ha hecho en el apartado 4.4.2.2.

La conductividad del interior de grano para las diferentes muestras presentan prácticamente el mismo valor, aunque en la región de baja temperatura se observan pequeñas diferencias que parecen ser debidas a la diferente porosidad de las muestras y el factor geométrico utilizado para calcular la conductividad (Fig. 4.16b). No se ha determinado la contribución del interior de grano en las muestras preparadas por el método cerámico, porque los procesos en dichas muestras están muy solapados y no se pueden separar de manera satisfactoria mediante un análisis con circuitos equivalentes. Además, no tiene mucho sentido calcular la conductividad del interior de grano en muestras porosas, debido al diferente factor geométrico con respecto a una muestra densa. Esto hace que la conductividad de interior de grano que es intrínseca al material sea menor que la real.

Tabla 4.2. Valores de conductividad total para diferentes muestras obtenidas por el método cerámico (SS) y liofilización a 1223 K (FD1) y 1373 K (FD2).

Temperatura (K)	Conductividad ($S \cdot cm^{-1}$)		
	SS	FD1	FD2
773	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$0.9 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$
873	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$
1073	$3.7 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-2}$	$14 \cdot 10^{-2}$

La representación de Arrhenius de la resistencia del límite de grano sí depende de la temperatura de sinterización (Fig. 4.16c). Por encima de 1223 K, la conductividad del límite de grano se reduce considerablemente, también, se observa que la energía de activación es mayor al aumentar la densidad de las muestras, variando entre 1.17 y 1.26 eV. Por otro lado, es importante destacar que las energías de activación del interior y límite de grano son muy próximas entre ~ 1.1 y 1.2 eV, respectivamente. La similitud entre dichas energías de activación hace que los efectos bloqueantes del límite de grano

persistan hasta muy alta temperatura, como se puede observar en la Fig. 4.16a, donde las muestras densificadas a 1373 K presentan conductividad mucho mayor que las obtenidas a menor temperatura por liofilización. Algunos valores de conductividad total para diferentes muestras se dan en la Tabla. 4.2.

4.4.1.2. Muestras obtenidas por métodos de precursores.

Los Arrhenius de la conductividad total para muestras preparadas por diferentes métodos de precursores a 1323 K se presentan en la Fig. 4.17a. Se observan diferencias bastante importantes dependiendo del método de síntesis utilizado, especialmente para muestras obtenidas por Ac_Ac. Las muestras liofilizadas presentan mayor conductividad en todo el rango de temperatura y las obtenidas por PREC ligeramente inferior, aunque no se ha incluido en la Fig. 4.17a por clarificación del gráfico. Por otro lado, las muestras obtenidas por Ac_Ac presentan una temperatura de transformación de fase menor al de resto de muestras, incluso se puede ver claramente que la transición ocurre en un intervalo de temperatura mucho más amplio, tal y como fue observado anteriormente mediante medidas de DSC. Esto podría ser debido a inhomogeneidades en el material, como pequeñas impurezas que modifican la transición de fase, aunque no aparezcan grandes cambios por difracción de rayos-X.

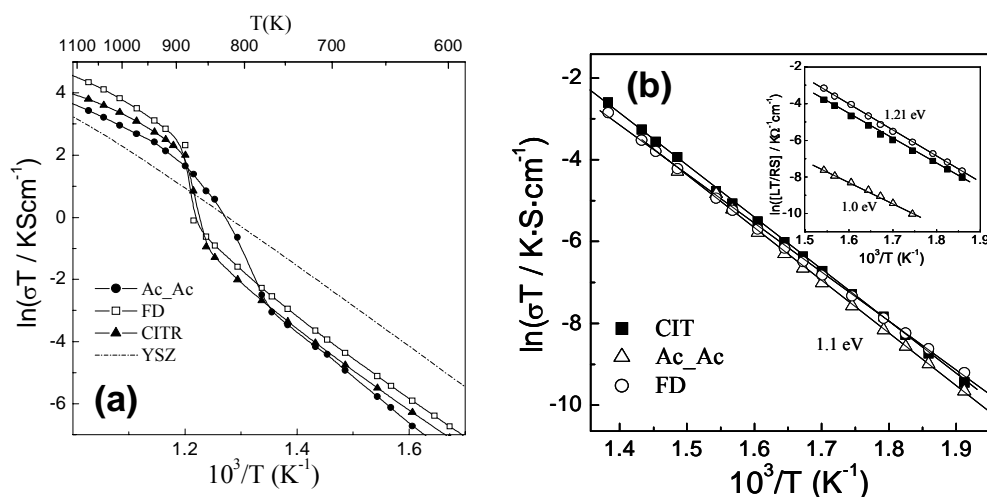


Fig. 4.17. Representación de Arrhenius de la conductividad total para muestras obtenidas por diferentes métodos de síntesis a 1323 K, liofilización (FD), citrato (CITR), acetil-acetonato (Ac_Ac) y una muestra comercial de YSZ (Tosoh) (a) y representación de Arrhenius de la conductividad del interior de grano (b) y limite de grano (*inset* (b)).

La conductividad del interior de grano no se ve muy influenciada por el método de síntesis utilizado, presentando todas las muestras similares valores de conductividad (Fig. 4.17b). Sin embargo, la conductividad del límite de grano si se ve afectada, especialmente para la muestras obtenidas por Ac_Ac (*inset* Fig. 4.17b). Esto explica los diferentes valores de conductividad total observados en la Fig. 4.17a. La alta resistencia del límite de grano en las muestras preparadas por Ac_Ac parece ser debidas a impurezas introducidas durante el proceso de síntesis. Estas muestras presentan un aspecto grisáceo después de sinterizar, comparado al resto de muestras que son de color amarillo pálido. El ácido acético usado en la síntesis tiene trazas de metales de transición, y la gran cantidad de acético utilizado, puede haber introducido una importante concentración de impurezas. Además, estas impurezas deben localizarse preferentemente en la frontera de grano después de la sinterización, ya que mediante XRD no se observan variaciones importantes en los parámetros de celda, comparado al resto de muestras y tampoco hay diferencias en los valores de conductividad del *bulk*.

El método de acetyl-acetonato tal y como está descrito en la literatura presenta serios inconvenientes. Muestras de $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ y $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ fueron también preparadas por Piñol *et al.* con el mismo método (Piñol 2004), presentando una contribución de límite de grano elevada, reduciendo la conductividad total de manera considerable. Estos autores encontraron que la concentración de ácido acético óptima para la preparación de materiales nanocristalinos de ceria era de $\text{Ac_Ac/cation}=28/1$, la misma que se usó para la síntesis de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, pero esta relación no parece ser la más óptima para obtener buenas propiedades de transporte. Este método de síntesis debe ser optimizado para obtener compuestos más puros, reduciendo la concentración de ácido acético o usando reactivos de partida con mayor pureza.

A pesar de que la conductividad de estos materiales está afectada por la contribución del límite de grano, la conductividad total es mayor que el de la YSZ (Tosoh, comercial) por encima de 900 K (Fig. 4.17a).

4.4.2. Efecto de la temperatura de sinterización sobre la conductividad del interior y límite de grano en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Para este estudio se han utilizado muestras liofilizadas con EDTA que densifican a menor temperatura.

Los diferentes espectros de impedancia para muestras sinterizadas a 1123 K (LM1123), 1173 K (LM1173), 1198 K (LM1198) y 1223 K (LM1223) se presentan en la Fig. 4.18. Todas estas muestras fueron sinterizadas durante 5 horas, teniendo densidades relativas superiores al 92%.

Los espectros de impedancia de las muestras obtenidas a baja temperatura de sinterización, 1123 y 1173 K (Fig. 4.18a y 4.18b) presentan tres diferentes contribuciones bien diferenciadas que pueden ser atribuidas al interior de grano, límite de grano y proceso de electrodos, por las capacidades que presentan. Se puede observar como la contribución del límite de grano es muy importante para las muestras preparadas a baja temperatura LM1123 y LM1173, decreciendo considerablemente cuando la temperatura de sinterización alcanza los 1198 K (Fig. 4.18c) y para mayor temperatura dicha contribución es despreciable comparado al interior de grano (Fig. 4.18d).

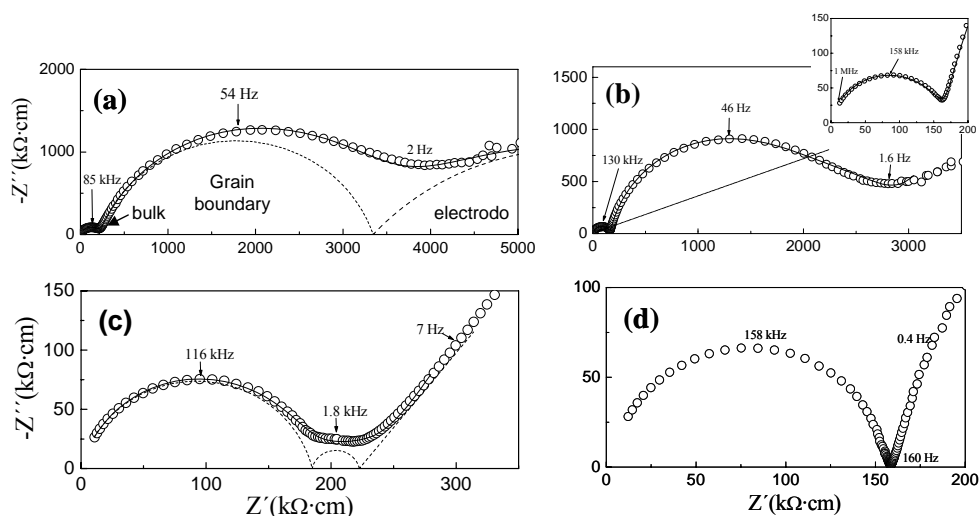


Fig. 4.18. Espectros de impedancia para diferentes pastillas de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenidos por FD con EDTA y sinterizadas a 1123 K (a), 1173 K (b), 1198 K (c) y 1223 K (d), tomados a una temperatura de medida de 638 K. La línea a trazo continuo es el ajuste obtenido con circuitos equivalentes y la de trazo discontinuo la representación por separado de cada uno de los procesos.

Los valores de capacidad que presentan cada una de las contribuciones son: $4\text{-}5 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ para los de alta frecuencia (bulk), $0.5\text{-}1.5 \text{ nF}\cdot\text{cm}^{-1}$ para los de frecuencia

intermedia (grain boundary) y $5\text{-}150 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$ para los de baja frecuencia (procesos de electrodo).

4.4.2.1. Permitividad relativa.

Los valores de permitividad relativa del material pueden ser determinados a partir de las capacidades del interior de grano, sin embargo, los valores de capacidad obtenidos después del ajuste con circuitos equivalentes están posiblemente afectados por la capacidad residual introducida por el analizador de impedancia y la propia celda de medidas. El analizador de impedancias posee una detección de capacidad limitada, cercana a los valores de capacidad de interior de grano, debido por un lado a los cables utilizados y al propio diseño de la celda de impedancias. En estas condiciones la celda de medidas introduce una capacidad residual en paralelo con la muestra que se suma a la capacidad del interior de grano, produciendo una sobreestimación de dicha capacidad y por tanto de la permitividad relativa del material. Este efecto es menos importante para procesos con mayor capacidad, como es el caso del límite de grano.

La capacidad de un electrolito en forma de pastilla es proporcional a su superficie y espesor, de manera que cuanto mayor sea la relación entre la superficie de la pastilla y su espesor (S/L) mayor será su capacidad y los efectos de la capacidad residual serán menos importantes. Teniendo en cuenta que la capacidad obtenida después del ajuste con circuitos equivalentes para una pastilla es suma de la capacidad del interior de grano más la residual, ésta se podrá expresar como:

$$C = C_{res} + C_{ig} = C_{res} + \frac{S}{L} \epsilon_o \epsilon_r \quad (\text{Ec. 4.9})$$

de manera que tanto la capacidad residual, C_{res} , asociada al equipo+celda, como los valores de permitividad relativa, ϵ_r , del material, se pueden determinar variando la relación entre el espesor y diámetro de la pastilla (L/S). Mediante un ajuste lineal de C vs. L/S se obtiene una recta, cuya pendiente es proporcional a la permitividad relativa, ϵ_r y el factor constante igual a la capacidad residual, C_{res} .

En la Fig. 4.19a se presentan los valores de permitividad obtenidos para una pastilla de 2 cm de diámetro y 0.15 cm de espesor, donde se ha pintado electrodos de Pt con diferente diámetro, desde 0.5 cm hasta 2 cm. Como se puede observar la permitividad toma valores cercanos a 80 para un diámetro de 0.5 cm y disminuye hasta 40 cuando el diámetro aumenta hasta los 2 cm, es decir, se ha variado la relación L/S . Este comportamiento, como comentamos anteriormente es debido a la capacidad residual que se suma a la capacidad del interior de grano y produce una sobreestimación de la permitividad, cuando la superficie de los electrodos es pequeña, mientras que para

diámetros relativamente grandes, la capacidad de la pastilla es mayor y la capacidad residual no afecta tanto a la hora de determinar la permitividad.

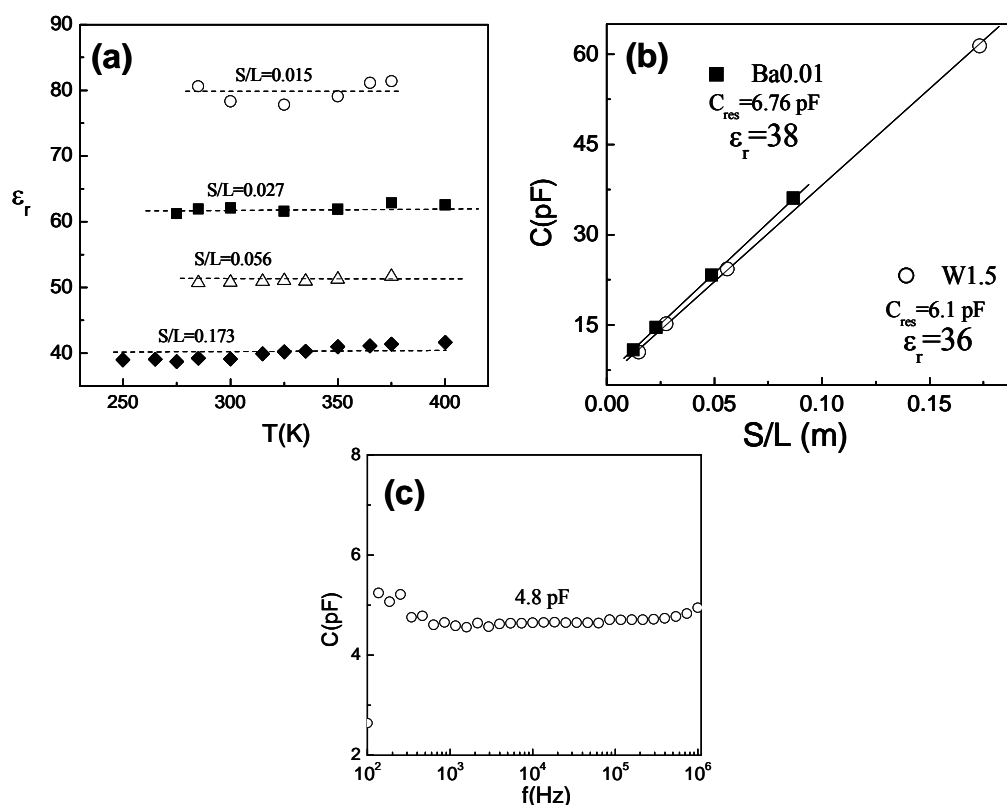


Fig. 4.19. Valores de permitividad relativa, ϵ_r , obtenidos para una muestra con composición $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ para diferentes relaciones S/L (a). Representación a la (Ec. 4.9) para obtener los valores de capacidad residual y permitividad relativa para dos muestras de composición $\text{La}_{1.99}\text{Ba}_{0.01}\text{Mo}_2\text{O}_9$ (Ba0.01) y $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ (W1.5) (b). Y valores de capacidad en función de la frecuencia obtenidos poniendo la celda de impedancia en circuito abierto (c).

Dos muestras con diferente composición $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ (W1.5) y $\text{La}_{1.99}\text{Ba}_{0.01}\text{Mo}_2\text{O}_{9.8}$ (Ba0.01) fueron estudiadas por espectroscopía de impedancia aumentando el diámetro de los electrodos para cambiar la relación S/L. Del ajuste lineal con la Ec. 4.9 (Fig. 4.19b) se obtiene que la permitividad es independiente de la composición, tomando un valor medio de $\epsilon_r \sim 37$, mientras que la capacidad residual presenta también un valor similar para las dos muestras $C_{res} \sim 6.5$ pF. La capacidad residual también fue estimada dejando la celda de impedancias en circuito abierto y realizando una medida en estas condiciones, y encontrándose que toma un valor constante con la frecuencia e igual a 4.8 pF (Fig. 4.19c), similar al encontrado con la Ec. 4.9.

Conviene mencionar que la capacidad residual es principalmente debida a la celda, ya que la impedancia asociada únicamente al equipo se midió de la misma manera siendo casi un orden de magnitud inferior. La mayor capacidad introducida por la celda se debe a que no está apantallada, afectándole considerablemente los campos electromagnéticos externos.

Los valores de ϵ_r para muestras sinterizadas a diferentes temperaturas fueron estimados a partir de los valores de capacidad obtenidos con circuitos equivalentes, después de sustraerse la capacidad residual determinada anteriormente. Los valores de permitividad calculados de esta manera son independientes de la temperatura, tomando valores comprendidos entre 30-40 y no apreciándose una clara dependencia con la temperatura de sinterización. Esto implica que la permitividad del interior de grano no está influenciada por la microestructura, excepto por la porosidad que provoca una disminución de la permitividad, como se ha observado en muestras con baja densidad relativa, pero no para estas muestras, donde todas ellas presentan similares valores de densidad relativa 92-98%. Tampoco parece que exista ninguna relación entre ϵ_r y el tamaño de grano, aunque el tamaño de grano medio para estas muestras no es lo suficientemente diferente (5 μm para LM1123 y 15 μm para LM1223 K) para observarse algún tipo de dependencia.

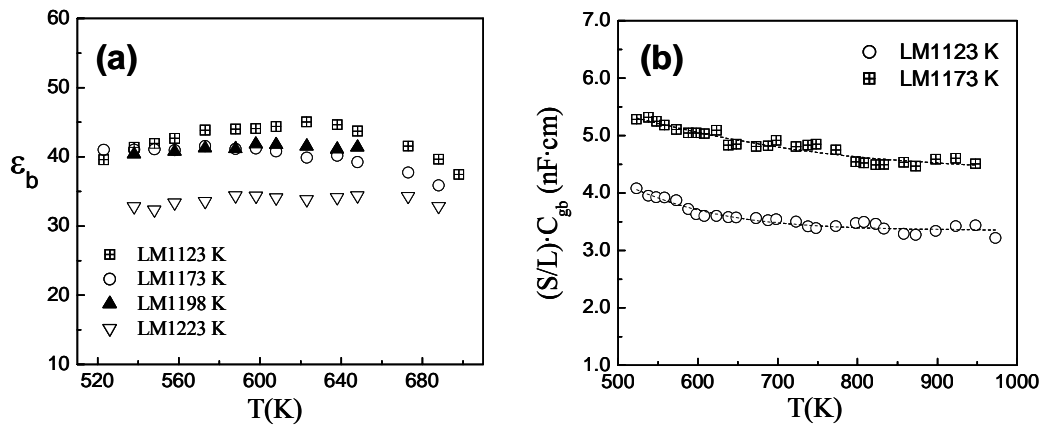


Fig. 4.20. Permitividad relativa del interior de grano (a) y capacidad del límite de grano normalizada por el factor geométrico de la pastilla (b) para muestras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sinterizadas a diferentes temperaturas.

La capacidad del límite de grano parece ser también independiente de la temperatura de medida y sinterización (Fig. 4.20b). Las muestras preparadas por encima

de 1173 K presentan una contribución de límite de grano muy pequeña y la capacidad no pudo ser determinada ajustando con circuitos equivalentes.

Para separar las contribuciones de interior y límite de grano en muestras sinterizadas a alta temperatura se ha usado una representación alternativa, Z' vs. (Z''/f) , para obtener la resistencia y frecuencia de relajación del interior y límite de grano, respectivamente (Abrantes 2000). La pendiente de Z' vs. (Z''/f) en el rango de alta frecuencia es igual a la frecuencia de relajación del interior de grano, f_{ig} , mientras que la pendiente en el rango de frecuencias intermedias es igual a la frecuencia de relajación del límite de grano, f_{lg} , y la intercepción con el eje Z' la resistencia del interior de grano, R_b . En la Fig. 4.21 se da un ejemplo de esta representación y los distintos parámetros que se pueden obtener de ella.

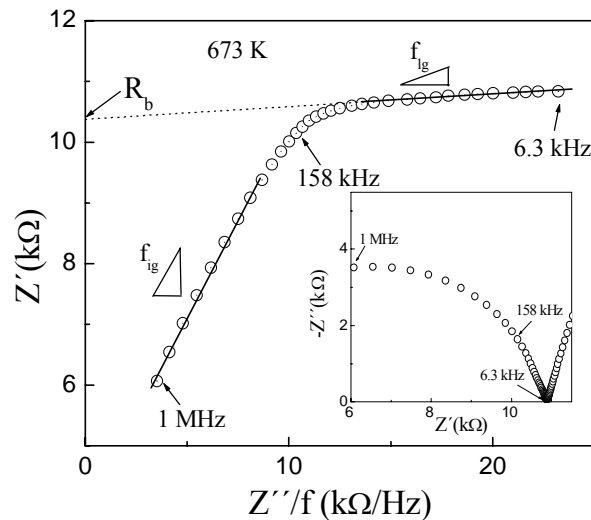


Fig. 4.21. Representación de Z' vs. (Z''/f) a 673 K mostrando los parámetros que se obtienen del ajuste lineal en la región de alta y baja frecuencia: frecuencia de relajación f_{ig} y resistencia de interior de grano R_b y frecuencia de relajación del límite de grano f_{lg} . El *inset* muestra el correspondiente espectro de impedancia para la muestra LM1223.

4.4.2.2. Conductividad del interior y límite de grano.

La representación de Arrhenius de la conductividad del interior de grano se muestra en la Fig. 4.22a. Se puede observar que la conductividad del interior de grano es independiente de la temperatura de sinterización, además, en las muestras preparadas a baja temperatura de sinterización es posible hacer un estudio de la conductividad del

interior de grano hasta muy alta temperatura, por encima de la transición de fase. La transformación de fase se observa claramente a 810 K durante el proceso de calentamiento/enfriamiento, mostrando una importante mejora de la conductividad, además de una histéresis térmica (*inset* Fig. 4.22a). La energía de activación para los polimorfos- α y - β son de 1.12 eV y 1.16 eV, respectivamente.

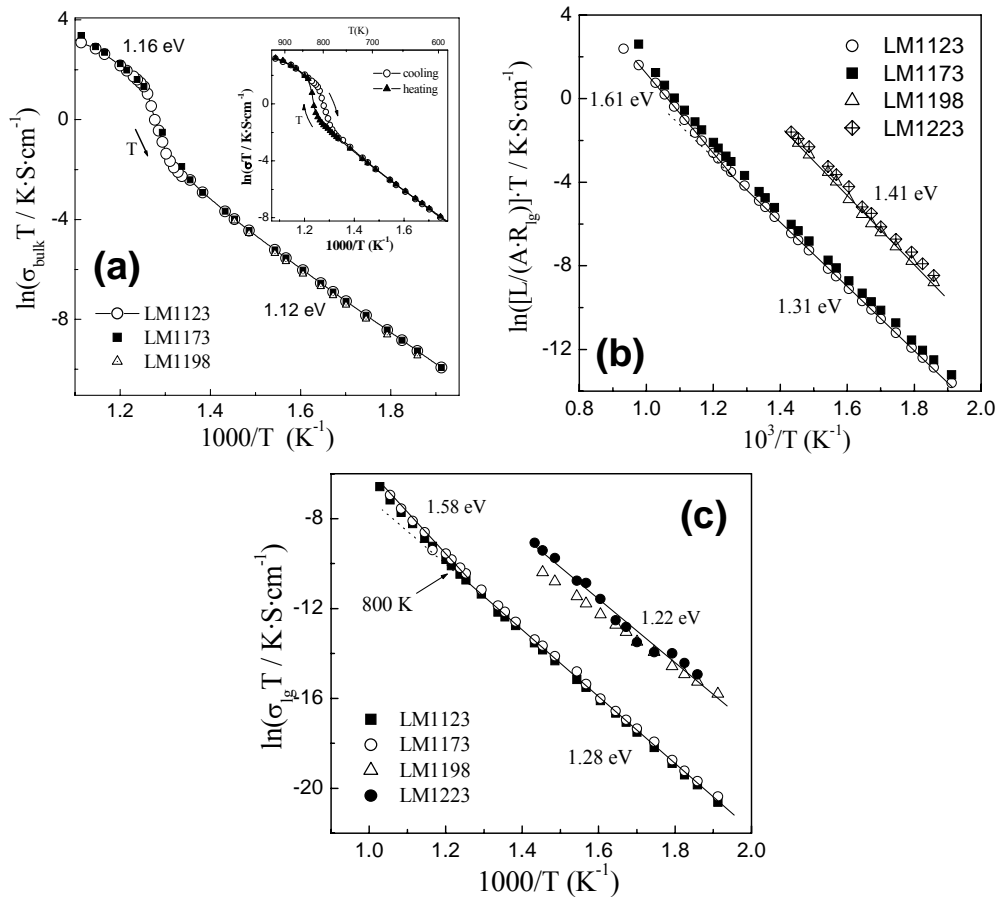


Fig. 4.22. Representación de Arrhenius de la conductividad del interior de grano (a), resistencia del límite de grano (b) y conductividad del límite de grano (c), para muestras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ preparadas a diferentes temperaturas de sinterización.

En la representación de Arrhenius de la resistencia del límite de grano (Fig. 4.22b) se observa una importante disminución de la resistencia cuando la temperatura de sinterización es superior a 1173 K. Los valores de energía de activación varían entre 1.31 y 1.41 eV en la región de baja temperatura, produciéndose un aumento de ésta hasta los 1.6 eV, por encima de la temperatura de transición de fase. Uno esperaría que la resistencia del límite de grano fuese mayor en muestras con menor tamaño de grano,

debido a que aumenta el número de fronteras de grano a través del material, de acuerdo con el modelo de *brick-layer* (Bauerle 1969). En nuestro caso, la alta resistencia del límite de grano en fases preparadas por debajo de 1173 K no puede asociarse únicamente a una diferencia en el tamaño de grano, puesto que las fases LM1173 y LM1198 presentan importantes diferencias en los valores de conductividad, mientras que los tamaños medio de grano son bastante próximos entre sí $\sim 10 \mu\text{m}$ para LM1173 y $\sim 12 \mu\text{m}$ para LM1198.

La conductividad del interior de grano ha sido estimada usando la (Ec. 2.26), a partir de la frecuencia de relajación y suponiendo que la permitividad del límite e interior de grano son iguales ($\epsilon_{ig} = \epsilon_{ig}$). La representación de Arrhenius de la conductividad del interior de grano tiene el mismo comportamiento que la resistencia del límite de grano (Fig. 4.22c), aunque según el modelo de brick-layer uno esperaría que la conductividad del límite de grano fuese la misma e independiente del tamaño de grano, siempre que la composición sea la misma y la única diferencia fuese el tamaño de grano medio. Sin embargo existen otros efectos que hacen que la conductividad del límite de grano cambie, como pueden ser segregaciones de fases o formación de fases líquidas (Dijk 1981, Boutz 1994). La conductividad del límite de grano para fases sinterizadas por encima de 1123 K es dos ordenes de magnitud inferior a la del interior de grano, este es el valor esperado para la mayoría de los conductores iónicos, mientras que las muestras sinterizadas a baja temperatura presentan una conductividad de límite de grano cuatro ordenes de magnitud inferior a la del bulk, bastante más pequeño de lo que cabría esperar (Fleig 1999).

El espesor del límite de grano ha sido también estimado a partir de la Ec. 2.27 y los valores de capacidad obtenidos por espectroscopia de impedancia. Para las muestras sinterizadas a alta temperatura y donde la contribución de límite de grano es muy pequeña se utilizaron los valores de frecuencia de relajación y resistencia obtenidos de la representación Z' vs. (Z''/f) para determinar la capacidad del límite de grano. Los valores de espesor de límite de grano δ_{ig} estimados a diferentes temperaturas se muestran en la Fig. 4.23, no observándose diferencias importantes en las muestras sinterizadas entre 1123 y 1198 K y tomando un valor medio en torno a los 20 nm. Este valor de espesor de límite de grano es bastante más elevado cuando se compara a otros materiales $\sim 2\text{-}5 \text{ nm}$ para la YSZ y $\sim 1\text{-}2 \text{ nm}$ para la ceria dopada, determinado a partir de medidas de impedancia (Martin 2003, Badwal 1987, Pérez-Coll 2006), aunque otros autores han

publicado mayores valores para la YSZ $\sim 14\text{-}16$ nm, indicando que se produce una mayor reducción de δ_{lg} a partir de un determinado tamaño de grano (Li 2003).

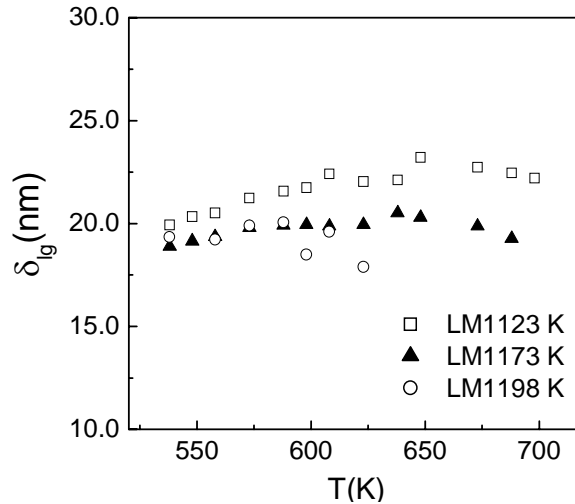


Fig. 4.23. Espesores del límite de grano estimados a partir de las medidas de impedancia para muestras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sinterizadas a diferentes temperaturas.

Para determinar tanto la conductividad como el espesor del límite de grano se ha considerado que la permitividad de ambas contribuciones son iguales, sin embargo, la composición del límite de grano puede ser diferente dependiendo de las condiciones de sinterizado y modificada por segregaciones de fases o cambios morfológicos que cambiarían también los valores de permitividad. En el caso de que $\epsilon_{lg} < \epsilon_{bulk}$, el valor del espesor del límite de grano sería menor que el determinado, por tanto los valores de conductividad y espesor de límite de grano que se dan aquí son solo estimados y pueden estar bastante alejados de la realidad.

La diferencia en los valores de conductividad del límite de grano, entre muestras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sinterizadas a alta y baja temperatura, no parece ser consecuencia de una importante segregación de fases en el límite de grano, ya que las imágenes de SEM y microanálisis no muestran a simple vista ninguna diferencia en la composición de ambas regiones (Fig. 4.12).

Se ha intentado hacer un estudio del límite de grano mediante imágenes de HRTEM y EDS. La alta densidad de estas muestras ha permitido hacer un adelgazamiento iónico de las pastillas usando un equipo de *ion-milling*, desgraciadamente las muestras se vuelven amorfas muy rápidamente bajo el haz de electrones, al tener limitada su agitación térmica.

La naturaleza del límite de grano es muy compleja, y depende de muchos factores, por lo que dar una única explicación para la baja conductividad en esta región no es sencillo. Esta podría ser debido a: (1) una mala conectividad entre granos, mejorando ésta a medida que se aumenta la temperatura de sinterización, (2) segregaciones de fases minoritarias por la baja temperatura de sinterización de las pastillas, como consecuencia de que la fase no está totalmente formada, (3) cambios microestructurales en el límite de grano inducida por una distorsión local de la red y (4) deficiencia de oxígeno provocada por el espacio de carga y enriquecimiento de alguno de los elementos en el límite de grano (Fleig 1999, Guo 2006).

4.4.2.3. Conductividad total.

La influencia del límite de grano sobre la conductividad total en la mayoría de los conductores iónicos es generalmente pequeña a alta temperatura, pero si es importante a bajas e intermedias temperaturas. Este efecto es principalmente debido a la mayor energía de activación del límite de grano, que hace que la conductividad de esta contribución sea mayor que la del bulk a alta temperatura. Los efectos del límite de grano son importantes en los materiales basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, debida a la similitud entre los valores de energía de activación del interior y límite de grano, disminuyendo la conductividad total de manera considerable cuando las muestras presentan alta porosidad, como ocurre en las muestras preparadas por el método cerámico o cuando la temperatura de sinterización de las muestras preparadas por liofilización es inferior a 1198 K (Fig. 4.24). No obstante, el límite de grano puede ser reducido drásticamente cuando las muestras son sinterizadas a 1198 K o mayor temperatura (Fig. 4.18c, 4.18d). La contribución del límite de grano es tan importante en las muestras sinterizadas a baja temperatura que no se observa el cambio brusco de conductividad por encima de la transición de fase. Este fenómeno fue también observado por Subasri *et al.* quienes además encontraron que la conductividad total del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ era tres ordenes de magnitud inferior a la publicada inicialmente por Lacorre *et al.*, además de no observar ninguna mejora de la conductividad por encima de la transición de fase (Subasri 2003, Lacorre 2000). Estos autores posiblemente no tuvieron en cuenta los posibles efectos del límite de grano sobre la conductividad total y llegaron a conclusiones erróneas.

Un comportamiento similar ha sido también encontrado por otros investigadores en muestras con tamaño de grano micrométrico y sinterizadas a baja temperatura, donde tampoco se encontró cambio de la conductividad por encima de la transición de fase (Yi 2003). Estos autores atribuyeron la menor conductividad de las muestras con tamaño de grano micrométrico a una reducción del volumen de la celda unidad, comparado a las

muestras sinterizadas a mayor temperatura, lo que produciría una menor movilidad de los iones óxido. Ésto unido a un aumento del número de fronteras de grano a través del material cuando el tamaño de grano decrece, produciría una mayor resistencia eléctrica del material. No obstante, si este comportamiento fuese real la conductividad del interior de grano también estaría afectada, pero en nuestra investigación no se observan cambios importantes en la conductividad de esta contribución, entre las diferentes muestras estudiadas. La conductividad total del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fue determinada por Yi *et al.* usando un método de cuatro puntas en continua, así que no pudieron discernir entre la contribución del interior y límite de grano, siendo esta última la responsable de la menor conductividad en muestras preparadas a baja temperatura.

Recientemente Yang *et al.* encontró que las muestras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ preparadas a baja temperatura por el método de *spark-plasma* (anteriormente descrito) presentaban una importante dependencia de la conductividad total con la temperatura de sinterización y la porosidad (Yang 2005). Esto fue atribuido a una menor conectividad entre granos y la porosidad, mientras que un aumento de la temperatura de sinterización por encima de 1173 K permite una mejor compactación de las muestras y un aumento importante de la conductividad, siendo éste un comportamiento similar al encontrado en el presente trabajo.

Georges *et al.* también encontraron una clara dependencia de la conductividad con la porosidad, en materiales basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (Georges 2005), aunque en las muestras preparadas por el método cerámico la contribución de interior y límite de grano aparecen solapadas y no fueron estudiadas por separado, observándose tan solo un arco en los espectros de impedancia que dificulta el estudio de las diferentes contribuciones de la conductividad y por tanto una correcta interpretación de los resultados.

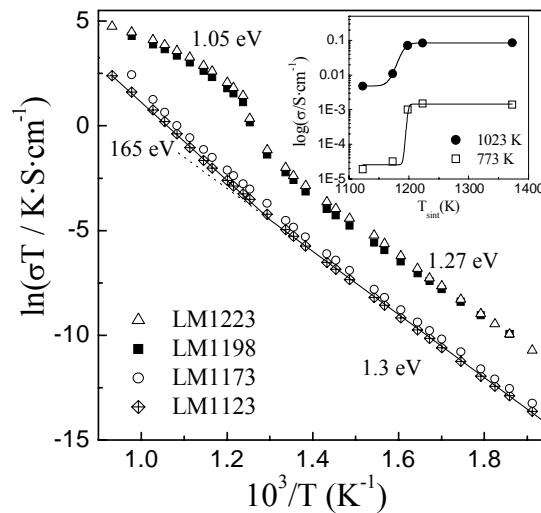


Fig. 4.24. Representación de Arrhenius de la conductividad total para muestras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sinterizadas a diferentes temperaturas. El *inset* muestra la variación de la conductividad total con la temperatura de sinterización.

CAPÍTULO V

**Estudio de la Serie $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_9$
(B=Nb, Cr, W)**

El $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ presenta principalmente dos inconvenientes para su posible aplicación como electrolito sólido. Por un lado se encuentra la transición de fase a 842 K, donde se produce un aumento importante del volumen de la celda unidad, del orden de un 0.5% y en un intervalo de temperatura de 25 K. Esta expansión térmica durante el cambio de fase daría lugar a un deterioro prematuro del material durante los sucesivos ciclos de enfriamiento y calentamiento. Sin embargo, la transición de fase puede ser suprimida, como se ha comentado anteriormente, con la introducción de dopantes adecuados en la posición del La^{3+} o en la del Mo^{6+} , estabilizando el polimorfo- β a temperatura ambiente. La mayor parte de los trabajos que se han publicado sobre el $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, se basan principalmente en tratar de estabilizar al polimorfo- β con la introducción de dopantes y estudiar la estructura de estas fases mediante difracción de rayos-X y medidas eléctricas para determinar la conductividad total.

Por otro lado, debe tenerse en cuenta que el Mo^{6+} es fácilmente reducible a estados de oxidación inferiores, desde +6 a +3, dando lugar posiblemente a una importante contribución electrónica tipo-n en condiciones reductoras; un comportamiento similar al que ocurre en otros electrolitos, como es el caso de los ceria dopada. A pesar de la importancia de poder confirmar la viabilidad de estos materiales en condiciones reductoras, existen escasos trabajos que aborden este tema. Los primeros en estudiar la conductividad electrónica en los materiales LAMOX fueron Subasri *et al.* quienes llegaron a resultados bastante contradictorios con los publicados inicialmente por Lacorre *et al.* (Subasri 2003, Lacorre 2000). Estos autores encontraron que el $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ presentaba una conductividad tres órdenes de magnitud inferior a la inicialmente publicada por Lacorre *et al.*, además de presentar una importante contribución electrónica después de que el material fuera expuesto a una atmósfera de Po_2 de tan solo 10^{-5} atm. Sugirieron también la posibilidad de que pequeñas impurezas introducidas durante la síntesis por Lacorre *et al.* darían lugar a una importante mejora de la conductividad. Estudios llevados a cabo posteriormente por otros autores han confirmado que el $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ presenta conductividad principalmente iónica en condiciones oxidantes y en un amplio rango de Po_2 entre 0.21 y 10^{-17} atm a 1000 K (Tarancón 2004, Xia 2005, Marrero-López 2003), y a Po_2 más bajos se produce la degradación del material, formándose como fase más estable un compuesto con estequiometría $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ y estado de oxidación medio para el molibdeno de +5.5 y finalmente una fase amorfa cuando la reducción es mayor (Marrero-López 2004).

En este capítulo se dopa en la posición del Mo^{6+} de la estructura $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ con diferentes metales de transición con similar radio iónico, como es el caso del W^{6+} , Cr^{6+} y

Nb^{5+} y se estudia el efecto de estos sustituyentes sobre la estructura, estabilidad en condiciones reductoras y, finalmente, se realiza la caracterización eléctrica de estas tres series. El W^{6+} resulta ser uno de sustituyentes más óptimos para reemplazar al Mo^{6+} , el similar radio iónico entre ambos permite la sustitución de hasta un 75%, conservando la estructura $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (Marrero-López 2005b, Georges 2003a). Una sustitución mayor de W ($y \geq 1.5$), produce la estabilización de un compuesto con estructura triclinica $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (Yoshimura 1976, Lalignant 2001, Collado 2002). La principal ventaja de la introducción de W^{6+} en la estructura $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, es un aumento del rango de estabilidad en condiciones reductoras conservando la alta conductividad iónica de la fase original, y por tanto, esta serie se estudia con mayor detalle usando diferentes técnicas de caracterización.

5.1. ANÁLISIS ESTRUCTURAL.

En este apartado se estudia el efecto de los dopantes Cr^{6+} , Nb^{5+} y W^{6+} sobre la estructura del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en función del contenido de dopante utilizado. Para llevar a cabo dicho estudio se ha hecho uso de la técnica de difracción de rayos-X de alta resolución, análisis térmico (DSC, DTA) y difracción de electrones.

La síntesis de las diferentes series $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_{9-\delta}$ (B= Cr^{6+} , W^{6+} , Nb^{5+}) se ha hecho mediante el método del precursor liofilizado. Las condiciones de síntesis se describen en el capítulo II y los reactivos utilizados se presentan en el apéndice A. Para simplificar la nomenclatura de los diferentes compuestos, $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_{9-\delta}$, éstos se denotarán en función del contenido del sustituyente de la siguiente forma: “By”.

Tabla 5.1 Radios iónicos para los cationes de Mo, Cr y Nb, en función de su número de coordinación (NC) y estado de oxidación (Shannon 1976).

<i>Cación</i>	<i>NC</i>	<i>R_i(Å)</i>	<i>Cación</i>	<i>NC</i>	<i>R_i(Å)</i>
Cr^{6+}	4	0.30	Cr^{4+}	4	0.41
	6	0.44		6	0.55
Mo^{6+}	4	0.41	Cr^{3+}	6	0.61
	5	0.50	Mo^{5+}	4	0.46
	6	0.59		6	0.61
W^{6+}	4	0.42	Mo^{4+}	6	0.65
	5	0.51			
	6	0.60			
Nb^{5+}	4	0.48			
	6	0.64			

5.1.1. Sustitución de Mo^{6+} por Cr^{6+} .

La síntesis de la serie $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{9-\delta}$ se ha hecho mediante el método de precursor liofilizado, sin usar EDTA, para evitar la reducción del Cr^{6+} durante la combustión de la materia orgánica. La sustitución de Mo^{6+} por Cr^{6+} es posible hasta casi un 50%, como se aprecia en los difractogramas de la Fig. 5.1a. Por encima de esta concentración hay una reducción importante del Cr^{6+} , apareciendo impurezas de la cromita de lantano, LaCrO_3 , con estructura tipo perovskita. Estas fases resultan ser inestables a alta temperatura, de manera que para temperaturas de síntesis por encima de 1073 K, después de varias horas de calentamiento, se produce la reducción total del Cr^{6+} a Cr^{3+} . Para evitar esto, las muestras no se calentaron por encima de 973 K, ni durante la síntesis, ni durante la sinterización de las pastillas.

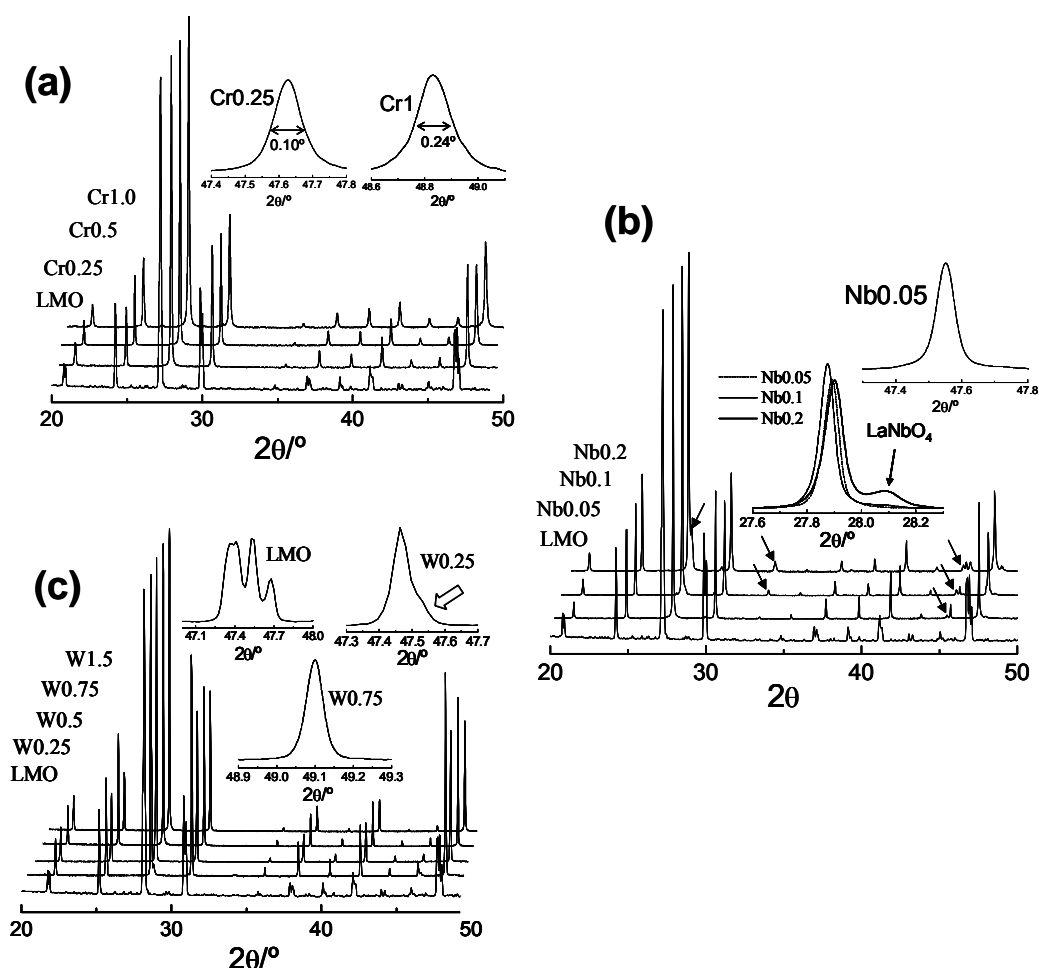


Fig. 5.1. Difractogramas de rayos-X para diferentes composiciones de la serie $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_{9-\delta}$ con $\text{B}=\text{Cr}$ (a), Nb (b) y W (c). Los *insets* muestran una ampliación del pico de difracción (123).

Los picos de difracción para la serie de Cr son bastante anchos como se puede ver en el *inset* de la Fig. 5.1a, el tamaño de cristalito está comprendido entre 60-150 nm y decrece con el contenido en Cr. La anchura de estos picos dificulta que se pueda ver la distorsión monoclinica en el caso de que la hubiese, para poder así afirmar que realmente se ha estabilizado el polimorfo- β a temperatura ambiente después de la introducción del Cr. En el *background* no se aprecia la presencia de picos de superestructura y las medidas de DSC tampoco muestran ningún cambio asociado a la transición de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$, aunque el tamaño de cristalito tan pequeño en estas muestras puede enmascarar los resultados, como vimos en el apartado 3.4.4, donde para un tamaño de cristalito muy pequeño el cambio entálpico es apenas visible. Por otro lado, las medidas de difracción de electrones para Cr_{0.25} no muestran la presencia de superestructura en ninguno de los muchos cristalitos estudiados, por lo que se puede afirmar que el cromo estabiliza al polimorfo- β a temperatura ambiente.

Las fases con composiciones de Cr comprendidas entre $0 < y < 0.5$ son de color amarillo, indicando que el Cr está principalmente en estado de oxidación Cr^{6+} , para concentraciones mayores de Cr ($y=1$), el producto es de color amarillo-verdoso, lo que podría indicar que hay una mezcla de Cr^{6+} y Cr^{4+} , pero conservando la estructura β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, ya que no se observan picos de fases secundarias en los difractogramas. Esto ha sido confirmado mediante medidas de XPS como veremos en el apartado 5.4.

El parámetro de celda disminuye con la concentración de Cr, en buen acuerdo con el menor radio iónico de éste catión con respecto al Mo^{6+} (Tabla 5.1), siguiendo la ley de Vegard hasta $y=0.5$ (Fig. 5.2). Para concentraciones de Cr ($y > 0.5$), la presencia de una pequeña cantidad de Cr^{4+} con mayor radio iónico que el Cr^{6+} hace que aumente el parámetro de celda respecto al valor teórico que cabría esperarse. Esta serie ha sido también estudiada muy recientemente por Corbel *et al.* obteniendo resultados similares a los encontrados en este trabajo (Corbel 2005), aunque el límite de solubilidad del Cr encontrado por estos autores es mucho más bajo. Esto parece una consecuencia del método de síntesis utilizado. Las fases obtenidas por el método cerámico necesitan mayor temperatura de síntesis, apareciendo la cromita de lantano para menores concentraciones de Cr.

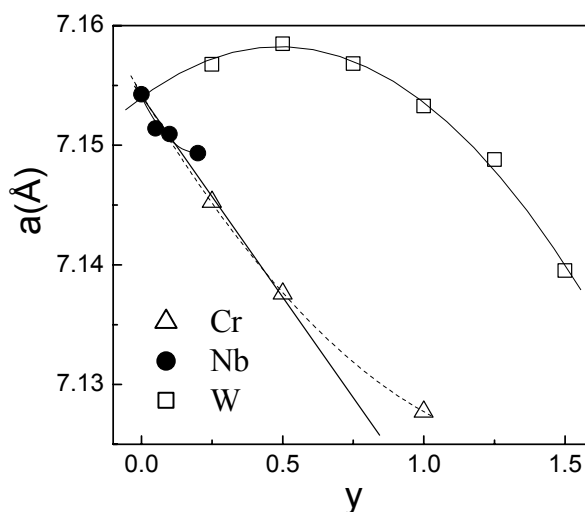


Fig. 5.2. Variación del parámetro de celda para diferentes composiciones de la serie $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_{9-\delta}$ con $\text{B}=\text{Cr}, \text{Nb}$ y W .

5.1.2. Sustitución de Mo^{6+} por Nb^{5+} .

Existen dos trabajos previos donde se ha llevado a cabo la sustitución de Mo^{6+} por Nb^{5+} (Basu 2005, Khadasheva 2002). Estos autores han encontrado que no se produce la estabilización del polimorfo- β con la introducción de Nb^{5+} , además, la transición de fase parece desplazarse a menor temperatura con el aumento de la concentración de Nb en la estructura. El límite de solubilidad para el Nb^{5+} encontrado por estos autores ha sido de $y=0.2$ para Khadasheva *et al.* e $y=0.4$ para Basu *et al.*

El radio iónico del Nb^{5+} (0.64 Å) es mayor que el de Mo^{6+} (0.59 Å), por lo que a priori, el límite de solubilidad se esperaría que fuese bastante alto, aunque hay que tener en cuenta las vacantes que introduce su sustitución en la estructura $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, al tener menor estado de oxidación que el Mo^{6+} (Tabla 5.1). En la Fig. 5.1b se presentan los difractogramas para la serie de Nb en función de la concentración del mismo después de calcinar durante 5 h a 1573 K. En las fases con concentración de Nb ($y>0.05$), parece haberse estabilizado el polimorfo- β , no observándose desdoblamiento de picos ni reflexiones de superestructura en el *background*. No obstante, para $y>0.05$ se observa una fase secundaria, identificada como LaNbO_4 con grupo espacial tetragonal $I4_1/a$ (n°88) y cuyos parámetros de celda han sido indexados como: $a=5.3556(2)$ Å y $b=11.671(1)$ Å (ICSD #37138). Estos resultados parecen indicar que el límite de solubilidad para el Nb^{5+} es inferior a $y<0.1$, bastante menor al encontrado por otros autores previamente y demostrando, además, que se estabiliza el polimorfo- β para $y=0.05$. Esta diferencia con

respecto a los otros trabajos puede ser debida a la temperatura de síntesis usada. Cuando la temperatura de síntesis es baja se forma el polimorfo $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y se segrega el niobato de lantano, como se observa claramente en la Fig. 5.3a. El aumento en la temperatura de síntesis provoca un decrecimiento en la distorsión monoclinica y un estrechamiento en los picos de difracción (Fig 5.3a). En las medidas de DSC se observa también que el pico de la transición de fase se ensancha y disminuye la temperatura de transición al aumentar la temperatura de síntesis, de manera que a 1573 K no se observa la transición de fase, lo que parece confirmar que se ha estabilizado el polimorfo- β (Fig. 5.3b).

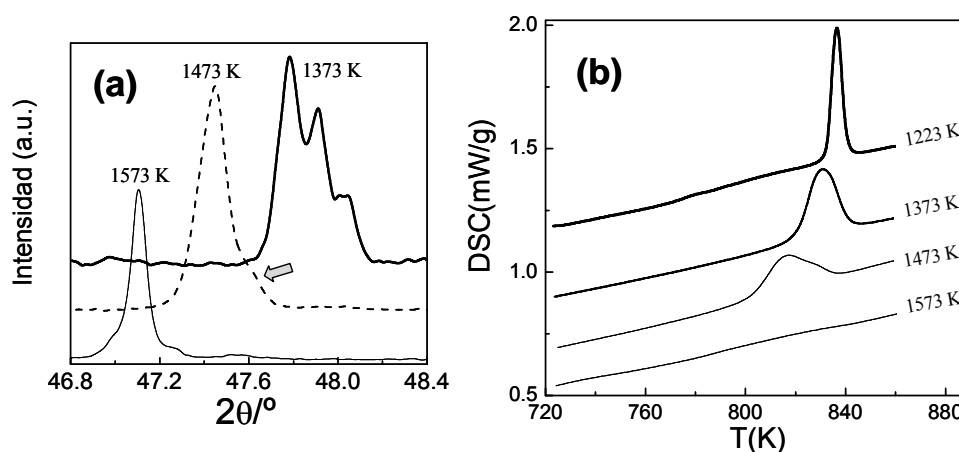


Fig. 5.3. Variación del pico de difracción (123) (a) y curva de DSC (b) para $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{9.8}$ en función de la temperatura de síntesis. Los picos de difracción han sido separados para mejor visualización.

Las primeras medidas de difracción de rayos-X para la serie de Nb^{5+} fueron llevadas a cabo, usando un equipo de baja resolución con radiación $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ y en principio parecían monofásicas, debido a que los picos más intensos del LaNbO_4 coinciden con los del $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y los pequeños picos de superestructura dificultan que se puedan apreciar impurezas minoritarias. Un estudio más riguroso con radiación monocromática $\text{CuK}\alpha_1$ y detector X'Cellerator revelaron que estos compuestos eran mezclas de fases. Basu *et al.* prepararon estas fases dopadas con Nb usando también un método de precursor, pero la temperatura de síntesis fue de tan solo 1423 K y a esta temperatura posiblemente hayan mezclas de fases, como ocurre en este trabajo. Los rayos-X que presentan estos autores son de muy baja resolución e intensidad para que pudieran confirmar la presencia de la fase LaNbO_4 , aunque se puede observar claramente en los difractogramas que presentan en su trabajo un pico de difracción bastante importante a 45° que no pertenece a la fase- β y que sí se puede asignar al niobato de lantano.

La segregación del niobato de lantano, aunque se use un método de precursor resulta sorprendente, pero esto no solo ha ocurrido en las fases dopadas con Nb^{5+} , sino que también se ha encontrado para otros elementos, tales como Ca^{2+} y Sr^{2+} , donde se forman óxidos dimetálicos más estables a baja temperatura, $(\text{Sr,Ca})\text{Mo}_4$, antes de formar una solución sólida con $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

A pesar de que el radio iónico del Nb^{5+} es mayor que el del Mo^{6+} (Tabla 5.1), el parámetro de celda disminuye linealmente al aumentar la concentración de Nb^{5+} hasta $y=0.1$ y por encima de esta composición aparece una mayor segregación de fases y el parámetro de celda apenas cambia. Este comportamiento es similar al encontrado en las fases dopadas con W, como veremos a continuación, aunque hay que destacar que la alta temperatura de síntesis utilizada puede haber producido una importante volatilización del Mo, por lo que quizás los compuestos no sean totalmente estequiométricos. Para evitar en la mayor medida posible la pérdida de molibdeno, la síntesis se llevó a cabo en polvos cerámicos prensados en forma de pastillas.

5.1.3. Sustitución de Mo^{6+} por W^{6+} .

Los picos extra observados en el polimorfo- α desaparecen gradualmente con la introducción de W^{6+} en la posición del Mo^{6+} (Fig. 5.1c). Para concentraciones de W $y \geq 0.25$, las únicas reflexiones que se observan corresponden al polimorfo- β , lo que parece indicar que la estabilización tiene lugar. Sin embargo, para contenidos de W con $y \leq 0.5$, los picos de difracción son bastante asimétricos (*insets* Fig 5.1c), lo cual parece indicar que coexisten los dos polimorfos- α y - β , debido a un cambio gradual de la fase, al pasar de la estructura monoclinica a cúbica, otra posibilidad es que la fase estabilizada no sea exactamente cúbica, sino de menor simetría. El radio iónico del W^{6+} es ligeramente superior al Mo^{6+} , por lo que se esperaría un aumento en el volumen de la celda unidad con la concentración de W (Tabla 5.1). Al contrario del comportamiento esperado, el parámetro de celda aumenta inicialmente alcanzando un máximo para $y=0.5$ y decrece posteriormente para mayor concentración hasta, $y=1.5$, (Fig. 5.2). Un mayor contenido en W ($y > 1.5$) produce la estabilización de una fase triclinica e isoestructural con $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, la cual se estudiará en el siguiente apartado 5.1.4. Esta desviación de la ley de Vegard posiblemente indica la presencia de un cambio estructural para $y > 0.5$.

Corbel *et al.* llevaron a cabo un estudio del mismo sistema, $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ con difracción de neutrones y encontraron también que el parámetro de celda aumenta

inicialmente con el contenido en W, pero a diferencia de los resultados presentados aquí, el máximo se ha encontrado para $y=1$, decreciendo posteriormente para mayor concentración hasta el límite de solubilidad (Corbel 2005a). Estos autores han atribuido el atípico cambio de volumen con la concentración de dopante a una variación en la ocupación de los oxígenos O2/O3, produciendo una disminución en la coordinación de los iones W^{6+} , y sin cambio en la simetría cúbica para toda la serie. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la distribución del W no tiene porque ser homogénea y su coordinación es variable debido a la distribución metaestable de los iones óxido O2 y O3, parcialmente ocupados en esta estructura.

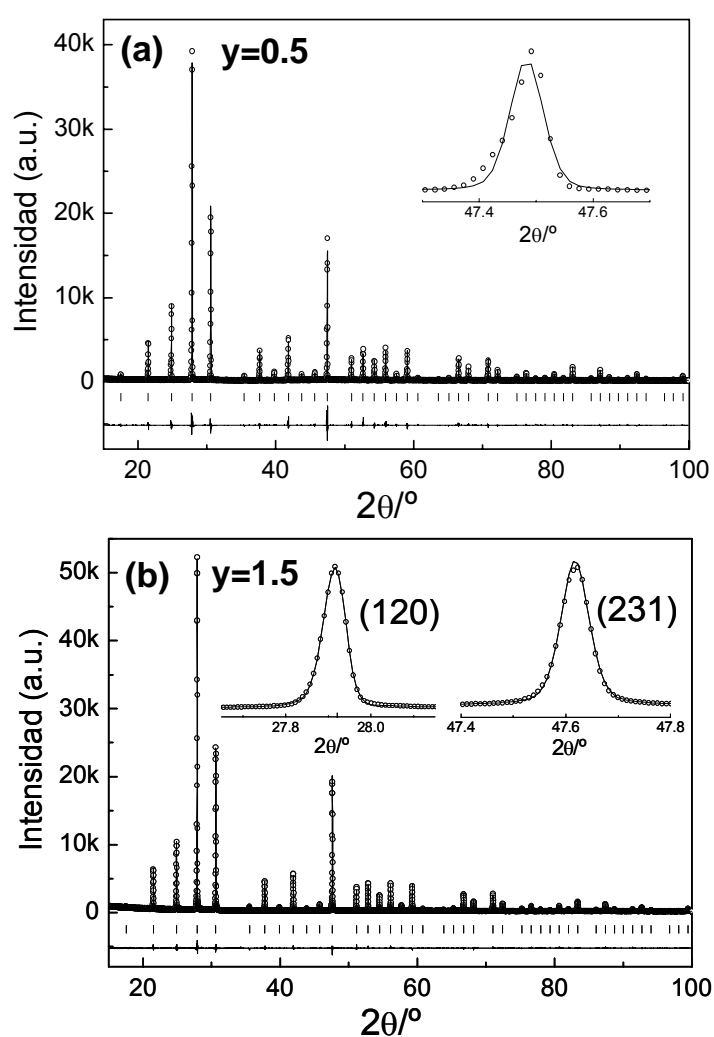


Fig. 5.4. Refinamiento Rietveld para el sistema $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$. El *inset* muestra los datos experimentales (\circ) y el ajuste en línea continua de los picos de difracción.

Los refinamientos Rietveld para dos composiciones de W, ($y=0.5, 1.5$) se presentan en la Fig. 5.4. Para la fase con bajo concentración en W el ajuste a una celda cúbica no es muy bueno, observándose importantes diferencias entre los datos experimentales y calculados con el modelo estructural propuesto. Además, algunos picos de difracción presentan una importante asimetría (*inset* Fig. 5.4a). Para la fase con alto contenido en W el ajuste es mucho mejor (Fig. 5.4b). Los parámetros cristalográficos para diferentes composiciones de W y Cr se dan en la Tabla 5.2. La variación en la posición de los cationes es muy pequeña entre las diferentes fases, sin embargo, la posición de los oxígenos sí varían significativamente debido al mayor poder de dispersión de los cationes más pesados frente a los oxígenos mucho más ligeros. Es importante resaltar que los factores de acuerdo R son mejores a medida que aumenta la concentración de W. Esto parece indicar que las fases con bajo contenido en W presentan una ligera desviación de la simetría cúbica, siendo menor a medida que aumenta la cantidad de sustituyente.

Tabla 5.2. Parámetros cristalográficos para $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_9$ (B=W, Cr).

	W0.5	W0.75	W1.5	Cr0.25	Cr1
$a(\text{Å})$	7.15849(4)	7.15687(2)	7.13952(2)	7.13758(8)	7.17541(7)
La(4a)					
x	0.8568(4)	0.8560(2)	0.85778(1)	0.8579(2)	0.8548(3)
B	3.3 (1)	3.26(6)	3.76(4)	4.33(9)	3.17(7)
Occ	1	1	1	1	1
Mo/B(4a)					
x	0.1686(3)	0.1701(2)	0.1676(1)	0.1699(3)	0.1729(4)
B	2.90(1)	2.93(6)	3.82(3)	2.04(8)	4.28(5)
Occ	0.75	0.625	0.25	0.75	0.50
O1(4a)					
x	0.325(2)	0.312(1)	0.3220(8)	0.3075(9)	0.322(1)
B	7.0(6)	4.3(3)	5.6(2)	5.1(3)	5.2(3)
Occ	1	1	1	1	1
O2(12a)					
x	0.936(5)	0.935(2)	0.982(2)	0.989(2)	0.997(6)
y	0.186(6)	0.228(2)	0.193(1)	0.140(3)	0.133(6)
z	0.324(5)	0.288(3)	0.379(2)	0.313(3)	0.309(4)
B	7.0(6)	4.3(3)	5.6(2)	5.1(3)	5.2(3)
Occ	0.60(3)	0.59(1)	0.64(2)	0.60(1)	0.73(2)
O3(12a)					
x	0.831(6)	0.9062(3)	0.913(2)	0.913(4)	0.923(5)
y	0.577(6)	0.737(4)	0.706(3)	0.738(8)	0.711(6)
z	0.584(6)	0.607(3)	0.587(4)	0.578(5)	0.624(7)
B	7.0(6)	4.3(3)	5.6(2)	5.1(3)	5.2(3)
Occ	0.40(2)	0.41(1)	0.36(3)	0.40(1)	0.27(3)
$R_{wp}(\%)$	20.1	15.2	13.2	14.7	16.3
$R_{exp}(\%)$	9.3	7.5	9.8	11.1	11.7
$R_B(\%)$	5.2	7.2	3.1	2.9	5.6

Para una mejor caracterización estructural de estas fases se ha llevado a cabo un estudio mediante difracción de electrones. Los patrones de difracción de electrones (SAEDs) indican que para $y \geq 0.25$, la superestructura ha desaparecido (Fig. 5.5a y 5.5b), lo que está de acuerdo con las medidas de difracción de rayos-X. Sin embargo, estas fases no pueden ser consideradas exactamente cúbicas, ya que en el SAED para el eje de zona [010] muestra que las distancias entre planos (100) y (001) no son equivalentes y el ángulo entre ejes es diferente de 90.0° (Fig. 5.5a). El grado de distorsión monoclinica va desapareciendo al introducir más W, de manera que para W1.5 es inapreciable (Fig. 5.5b). Estos resultados parecen estar de acuerdo con el mejor refinamiento Rietveld encontrado en las fases con alto contenido en W.

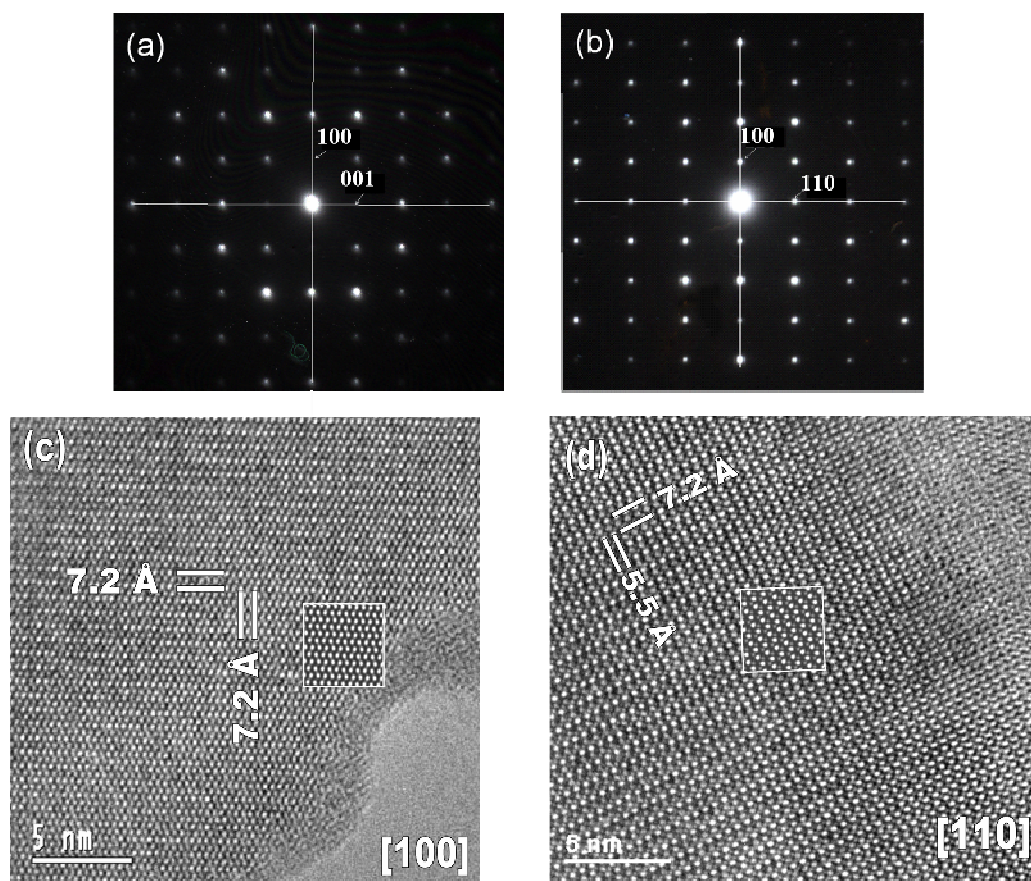


Fig. 5.5. Patrón de difracción de electrones para W0.5 en el eje de zona [100] (a) y para W1.5 en el eje de zona [110] (b), mostrando una pequeña distorsión monoclinica para W0.5 (las líneas en los SAEDs son perpendiculares y con igual longitud). Las imágenes de HRTEM muestran una vista del eje de zona [100] para W0.5 (c) y [110] para W1.5 (d). Las imágenes en recuadros corresponden a las simulaciones hechas con el programa MacTempas (defocus=20 Å, espesor=410 Å para W0.5 y defocus=25 Å, espesor=510 Å para W1.5).

La presencia de una distorsión monoclinica en estas fases no parece demasiado extraña, si se tiene en cuenta que el W^{6+} y Mo^{6+} tienen prácticamente el mismo radio iónico y por tanto la sustitución no debería afectar considerablemente a la estructura, cuando el contenido en W es bajo.

En la Fig. 5.5c y 5.5d se muestran las imágenes de TEM de alta resolución para dos muestras, W0.5 y W1.5, en los ejes de zona [100] y [110], respectivamente. Se han llevado a cabo las simulaciones de estas imágenes con el programa MacTempas, a partir de las posiciones atómicas obtenidas mediante el refinamiento Rietveld por difracción de rayos-X. Las condiciones de foco y espesor del cristalito con las que se hicieron las simulaciones se dan en el pie de la Fig. 5.5. Se puede observar que las imágenes simuladas se asemejan bastante con las experimentales, para ambas muestras, donde, tanto el contraste como las posiciones de las columnas de átomos coinciden. Esto indica que el modelo estructural propuesto por XRD es razonablemente correcto y la desviación de la estructura con respecto a una celda cúbica debe ser muy pequeña.

Debe comentarse que Corbel *et al.* no hicieron ninguna mención a la presencia de una pequeña distorsión monoclinica en las medidas llevadas a cabo por difracción de neutrones, aunque si se presta atención a los datos del refinamiento Rietveld que presentan en su trabajo (Corbel 2005a), se puede apreciar claramente como los factores de acuerdo R son mejores al aumentar el contenido en W. Conviene mencionar que la técnica de difracción de neutrones es muy útil para la localización de las posiciones atómicas y sobretodo de átomos ligeros difíciles de detectar por XRD, sin embargo esta técnica no goza de una alta resolución que permita determinar con exactitud la simetría de un compuesto. Así pues, sería conveniente llevar a cabo un estudio estructural con medidas de difracción de sincrotrón para confirmar mejor la distorsión monoclinica de estas fases de W.

5.1.4. Estructura α - $La_2W_2O_9$.

La sustitución de W en $La_2Mo_2O_9$ para concentraciones mayores de $y > 1.5$ da lugar a la estabilización de una estructura isoestructural a $La_2W_2O_9$. Esta estructura presenta dos polimorfos, el de alta temperatura se supone similar a β - $La_2Mo_2O_9$, aunque esto no ha sido confirmado todavía mediante un análisis estructural. El polimorfo α - $La_2W_2O_9$ de baja temperatura es una estructura triclinica según se detalla en la bibliografía (Laligant 2001).

El refinamiento Rietveld para el polimorfo- α se ha realizado a partir del modelo obtenido por difracción de neutrones (Laligant 2001). Esta estructura presenta simetría triclinica con grupo espacial $P\bar{1}$ y parámetros de celda $a=7.2421(4)$ Å, $b=7.2918(4)$ Å, $c=7.0467(3)$ Å, $\alpha=96.392(2)^\circ$, $\beta=94.698(2)^\circ$ y $\gamma=70.339(2)^\circ$ (Fig. 5.6).

Existe una clara relación entre la estructura $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, siendo los parámetros de celda a , b , α y β bastante próximos entre sí. Solo el parámetro de celda c es diferente, pero esto es compensado por la disminución del ángulo γ , de manera que ambas estructuras presentan volúmenes de celda similares: 347.7 \AA^3 para $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ y 365.9 \AA^3 para $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a temperatura ambiente. La disposición de los cationes dentro de la celdilla unidad es también similar para ambas estructuras, formado un cubo con los átomos de La y Mo alternados en los vértices del mismo para $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y una configuración mucho más distorsionada para el caso de $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (Fig. 5.7).

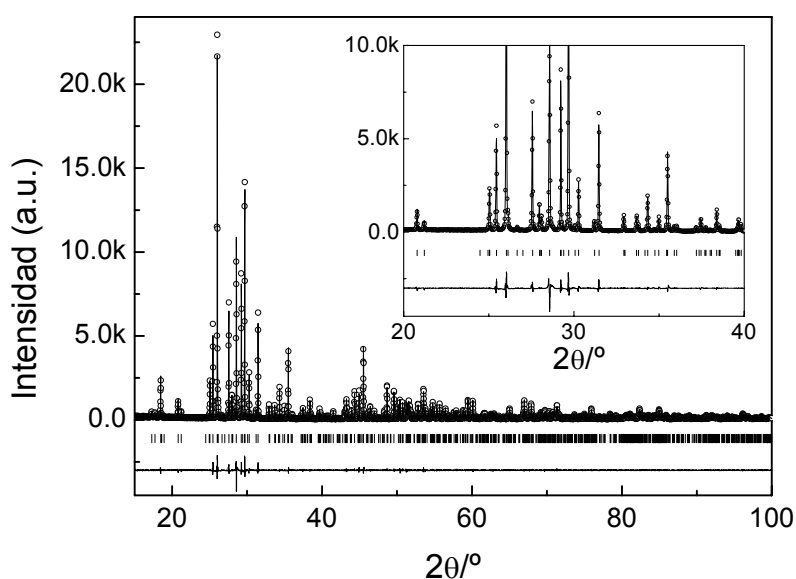


Fig. 5.6. Refinamiento Rietveld para $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ en el grupo espacial triclinico $P\bar{1}$.

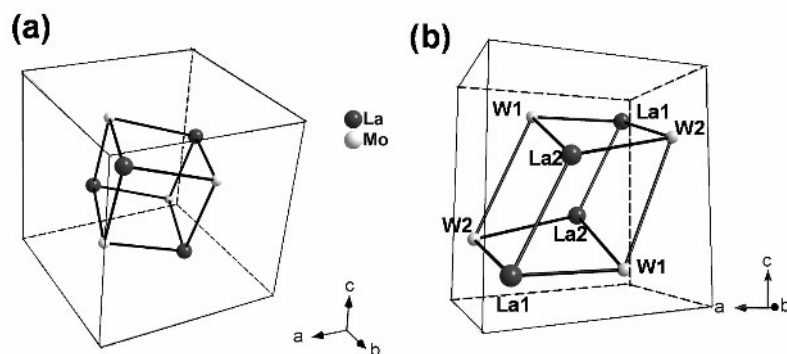


Fig. 5.7. Organización de los cationes en la estructura $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (a) y $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (b).

En la estructura α - $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ existen dos posiciones diferentes para el La, dos para el W y ocho para el oxígeno. El W1 está rodeado por 5 átomos de oxígeno, formando una bipiramide trigonal $[\text{WO}_5]$, mientras que el W2 está en coordinación octaédrica. Dos de los octaedros están unidos por dos vértice con dos bipiramides trigonales, formando grupos aislados $[\text{W}_4\text{O}_{18}]^{12-}$ (Fig. 5.8a). En el β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ el átomo de Mo está rodeado por siete oxígenos, pero presenta coordinación variable, ya que las posiciones de los oxígenos O2 y O3 no están totalmente ocupadas, de manera que estas identidades están aisladas. Los grupos aislados en $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ están formados por capas sucesivas, exactamente igual que en β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ si éstos estuvieran conectados (Fig. 5.8b y 5.8c).

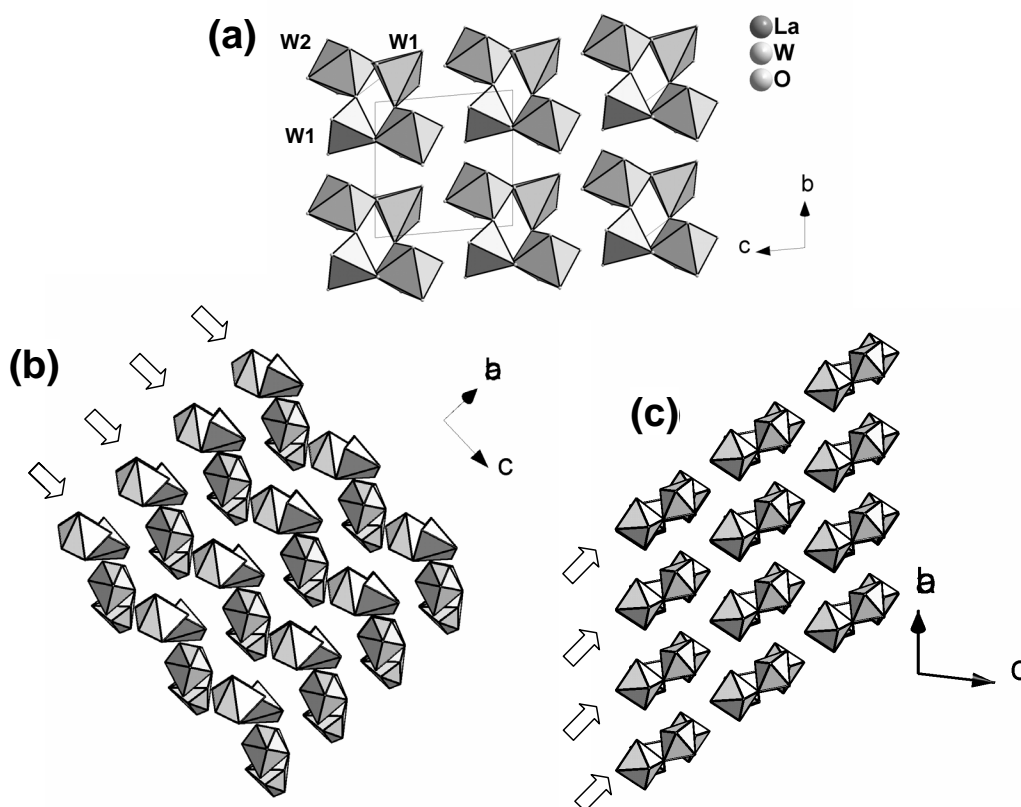


Fig. 5.8. Estructura del α - $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ en el plano [100], mostrando la coordinación del W y los grupos aislados de $[\text{W}_4\text{O}_{18}]^{12-}$ (a) y una vista en perspectiva de la estructura β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (b) y α - $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (c), mostrando la similitud entre ambas estructuras formada por capas de poliedros separados. Las estructuras fueron dibujadas con el programa de representación de estructuras Diamond, usando los ficheros CIF de la base de datos ICSD.

5.2. ANÁLISIS TÉRMICO.

Las medidas de DTA para la serie $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ se presentan en la Fig. 5.9. La transición de fase para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ se encuentra a 841 K durante el proceso de calentamiento, coincidiendo con los resultados obtenidos a partir de las medidas de DSC presentadas anteriormente. La transición $\alpha \leftrightarrow \beta$, se suprime para composiciones de wolframio comprendidas entre $0.25 < y < 1.5$, y para $y > 1.5$ se estabiliza la estructura triclinica, similar a $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$. La fase $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ presenta una transición de fase a 1360 K durante el proceso de calentamiento, en buen acuerdo con los valores publicados previamente (Ivanova 1966, Yoshimura 1976, Collado 2002), además de una histéresis térmica, de igual manera a como ocurre para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

La fase $\beta\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ de alta temperatura se ha considerado que debe tener una estructura similar a $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, aunque esto no ha sido confirmado por un análisis estructural a alta temperatura. Por otro lado, Collado *et al.* han conseguido estabilizar el polimorfo $\beta\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ a temperatura ambiente mediante un enfriamiento rápido o *quenching* en nitrógeno líquido, presentando una estructura similar a $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Además, la temperatura de transición de fase para $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ disminuye al ir introduciendo Mo, en buen acuerdo con los resultados obtenidos por Collado *et al.* (Collado 2002) (Fig. 5.9).

Los valores de entalpía y entropía de la transición de fase se dan en la Tabla 5.3. Estos valores de entalpía son mayores para la transición de fase triclinica \rightarrow cúbica del $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ que para la monoclinica \rightarrow cúbica del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. El mayor cambio de entropía para la transición de fase $\alpha \leftrightarrow \beta\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ que para $\alpha \leftrightarrow \beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, se explica por el mayor cambio estructural, triclinico \leftrightarrow monoclinico para $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, en comparación al ligero cambio monoclinico \leftrightarrow cúbico para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. La transición de fase puede ser clasificada como del tipo orden/desorden para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, donde apenas hay variaciones importantes en las posiciones de los cationes entre la estructura de alta y baja temperatura, ocurriendo el mayor cambio en la subred de oxígeno. Para $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ la transición de fase es de tipo “*displacive*”, con un cambio importante en las posiciones de los cationes con respecto a la celda de baja y alta temperatura, como estudiamos en el apartado anterior.

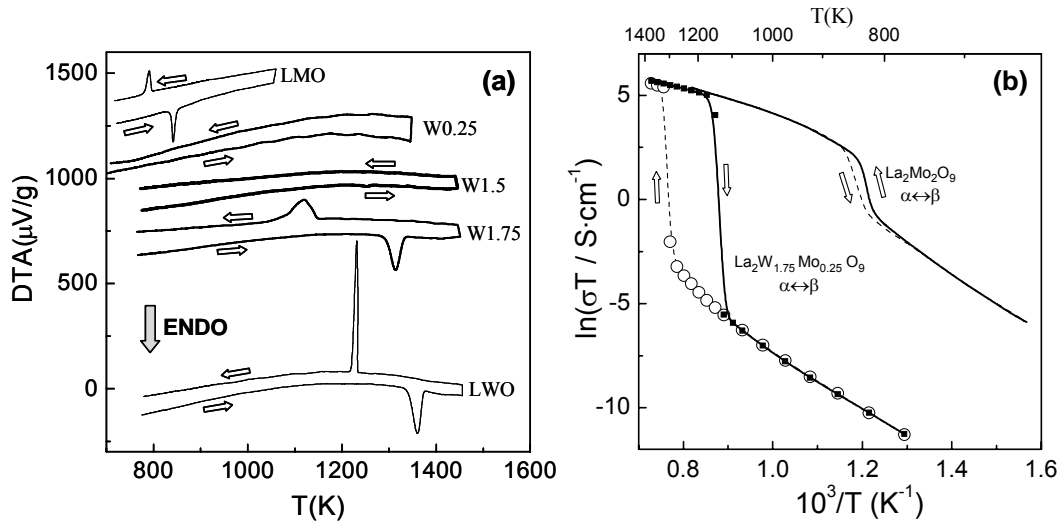


Fig. 5.9. Curvas de DTA para la serie $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ (W_y) mostrando la transición de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$ para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LMO) y $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (LWO). Para composiciones intermedias de W, entre W0.25 y W1.5 se estabiliza el polimorfo β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (a). Arrhenius de la conductividad total mostrando el aumento de conductividad que tiene lugar durante la transición de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$ para la estructura $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (b).

Debe destacarse que los valores de entalpía son muy diferentes durante las etapas de calentamiento y enfriamiento, cuando se esperaría que fuesen iguales. Esto podría ser debido a la elección de la línea base a la hora de calcular el área del pico de la transformación, pero también a problemas cinéticos, especialmente durante el proceso de enfriamiento, donde el control de temperatura no es tan bueno en un equipo de DTA. Sin embargo, en el equipo de DSC de potencia compensada (Pyris Diamond), estos problemas no deberían ser tan importantes, ya que el equilibrio térmico y control de temperatura es mucho más preciso. Esta diferencia en los valores de entalpía podría indicar que la transición de fase no es puramente de primer orden, como estudiamos en el apartado 3.3.4.3. El estudio cinético realizado en el mismo apartado muestra que hay diferencias en la transición de fase durante los proceso de enfriamiento/calentamiento, además, el orden de la transformación parece aumentar durante el proceso de enfriamiento.

Las medidas de conductividad parecen confirmar que la fase de alta temperatura β - $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ es similar a β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, ya que ambas presentan valores de conductividad similares, por encima de 1100 K y coincidiendo esta temperatura con la encontrada mediante medidas de DTA. El aumento de conductividad para W1.75 por encima de la

transformación es de casi cinco órdenes de magnitud, además presenta una mayor histéresis térmica cuando se compara a LMO.

Tabla 5.3. Temperatura y valores de entalpía y entropía de la transición de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$ para la serie $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$.

composición		$T_{pico}(K)$	ΔH ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔS ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
LMO	$\alpha \rightarrow \beta$	841	5.7	6.7
	$\beta \rightarrow \alpha$	790	4.4	5.5
W1.75	$\alpha \rightarrow \beta$	1313	21.3	16.2
	$\beta \rightarrow \alpha$	898	29.1	32.2
LWO	$\alpha \rightarrow \beta$	1360	20.0	14.7
	$\beta \rightarrow \alpha$	1231	27.8	22.5

La variación de volumen de la celda unidad con la temperatura y medidas dilatométricas (Fig. 5.10a y 5.10b) parecen confirmar aún más que el W estabiliza la transición de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$ para concentraciones de $y > 0.25$, no observándose ningún cambio brusco en el volumen de la celda en todo el rango de temperatura estudiado. Estas medidas también indican que los materiales basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ presentan coeficientes de expansión térmicos (TEC) relativamente altos con una desviación de la linealidad en torno a los 800 K. En el rango de baja temperatura, los TEC toman valores de 13.5-16.0 K^{-1} entre 298 y 723 K. El calentamiento por encima de 800 K produce un aumento de los mismos hasta 16.8-21.0 K^{-1} entre 823 y 1023 K.

Este aumento en los TEC durante el calentamiento es similar al comportamiento encontrado para otros electrolitos sólidos, tales como $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ (Kharton 2001a) y está principalmente asociado con el desorden de la subred de oxígeno y a pérdida de oxígeno durante el calentamiento, lo cual se traduce en la aparición de una importante componente electrónica tipo-n. En el caso de los materiales basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ se realizaron medidas de TGA en aire usando una masa de ~150 mg y pequeñas láminas de Pt como referencia, para compensar la masa. Las medidas se hicieron con una rampa de calentamiento de 2°K/min y diferentes muestras, la muestra sin dopar y varias composiciones de W. La variación de masa fue prácticamente constante con la temperatura e inferior a 0.05 % y ésta pérdida parece estar más bien asociada a restos de humedad o carbonatación de la muestra, que a pérdida de oxígeno, ya que durante el proceso de enfriamiento no se observa variación de masa, siendo ésta comparable a la línea base del equipo (Fig. 5.10c). Si asumimos que la variación de masa

es debida únicamente a pérdida de oxígeno, equivaldría a una pérdida de estequiometría inferior a $\delta < 0.025$, demasiado pequeña para que pueda ser considerado el origen del importante cambio de volumen por encima de 873 K.

Lacorre *et al.* han dado otra posible explicación para este aumento de volumen de la celda unidad a alta temperatura, basado en el comportamiento VTF (Vogel-Tamman-Fulcher), similar al encontrado en conductores poliméricos o perovskitas conductoras de ion litio que comentaremos más adelante en el apartado 5.6.2 (Lacorre 2006).

Tabla 5.4. Coeficientes de expansión térmicos TEC evaluados mediante medidas dilatométricas ($\bar{\alpha}$) y difracción de rayos-X (α_L).

Composición	T(K)	$\alpha_L \cdot 10^6$ (K ⁻¹)	$\bar{\alpha} \cdot 10^6$ (K ⁻¹)
La ₂ Mo ₂ O ₉	298-823	14.1	12.4
	898-1073	18.0	15.8
La ₂ Mo _{1.5} W _{0.5} O ₉	298-723	15.2	13.1
	823-1073	19.9	19.4
La ₂ Mo _{1.25} W _{0.75} O ₉	298-773	16.0	--
	823-1073	19.4	--
La ₂ Mo ₁ W ₁ O ₉	298-773	15.4	12.8
	823-1073	20.7	19.5
La ₂ Mo _{0.5} W _{1.5} O ₉	298-773	13.9	13.3
	823-1073	21.0	19.7

Los altos valores de TEC para los materiales basados en La₂Mo₂O₉ es otro claro inconveniente para su posible aplicación práctica. La combinación de estos materiales con los electrodos más comunes, como las manganitas de lantano y estroncio (LaSr)MnO_{3- δ} o la alúmina como soporte, conduciría a una clara inestabilidad mecánica durante los ciclos térmicos de calentamiento/enfriamiento, debido a los diferentes valores de TEC entre ambos materiales (Ullmann 2000). Por otro lado, los coeficientes de expansión térmica de los materiales basados en La₂Mo₂O₉ son compatibles con las cobaltitas de lantano y estroncio (La,Sr)CoO_{3- δ} ($\sim 20 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹), que a pesar de tener importantes propiedades como cátodos por su alta conductividad mixta, no se pueden combinar con los electrolitos más comunes, como la YSZ y la ceria dopada (Yamamoto 2000, Steele 2001). La compatibilidad térmica y química de los materiales basados en La₂Mo₂O₉ con diferentes ánodos y cátodos ha sido el principal objeto de estudio del capítulo VIII.

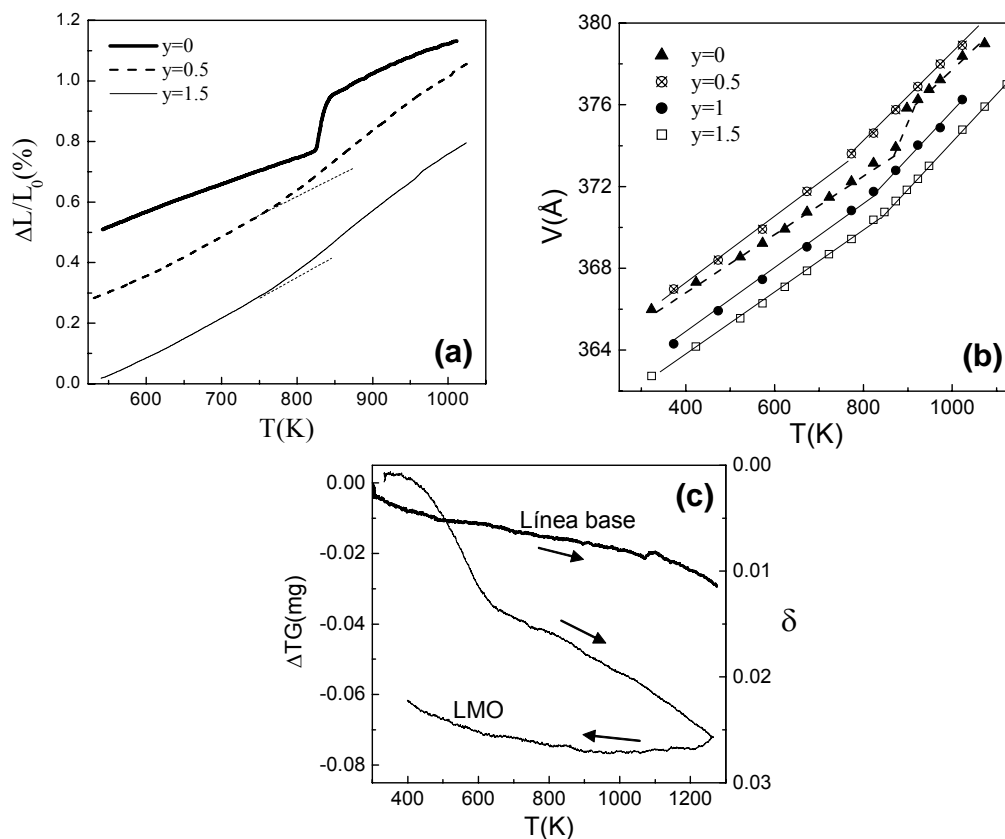


Fig. 5.10. Medidas dilatométricas (a), dependencia del volumen de la celda unidad con la temperatura para la serie $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ (b) y variación de masa para LMO en aire entre RT-1273 K ($m_0=150$ mg), comparándola con la línea base del equipo (c).

5.3. REDUCCIÓN DE LOS MATERIALES BASADOS EN $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Goutenoire *et al.* demostraron que la reducción controlada del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en 6% H_2 -Ar conducía a la formación de una nueva estructura, $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$, con estado de oxidación medio para el Mo de +5.5 (Goutenoire 1999). La reducción llevada a cabo mediante un TG confirmó que durante el proceso de reducción se formaba este nuevo compuesto, ligeramente reducido comparado a $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Esta fase fue preparada previamente mediante síntesis mecánica, usando un molino de bolas a muy altas revoluciones (Lacorre 1997); sin embargo, durante la misma se introduce una importante cantidad de impurezas debido a las bolas y el recipiente de ágata, además de obtenerse partículas nanométricas, que dificultan su caracterización estructural.

La reducción de la serie $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ llevada a cabo bajo un caudal constante de 5% H_2 -Ar seco, durante un día entre 973 y 1073 K, da lugar a la formación de una fase isoestructural con $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ sin necesidad de controlar la reducción. En la Fig. 5.11 se muestran los difractogramas para diferentes composiciones de W, después de la reducción durante un día en un horno tubular, usando un tubo de cuarzo por cuyos extremos se ha hecho circular una mezcla de gases secos 5% H_2 y 95% Ar. Se puede observar en la Fig. 5.11a que la fase sin dopar se vuelve amorfa después de la reducción a 973 K. Para composiciones de W, $0.25 < y < 0.75$, se forma una nueva fase isoestructural con $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ y para composiciones, $1 < y < 1.25$, se forman mezclas de fases de $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ y $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Por otro lado, el compuesto con mayor contenido en W, $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ es estable en hidrógeno diluido por debajo de 1023 K (Fig. 5.11b). La estabilidad en atmósfera húmeda 3% H_2O +5% H_2 aumenta para todas estas fases, de manera que el compuesto sin dopar, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, no se vuelve amorfo a 923 K, después de ser reducido durante una noche en estas condiciones.

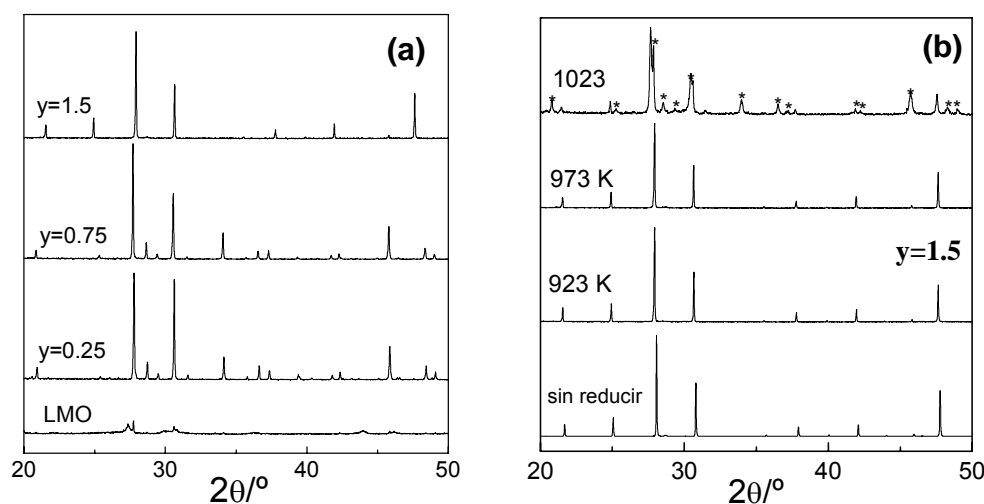


Fig. 5.11. Difractogramas obtenidos después de la reducción de las fases, $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ a 973 K en 5% H_2 -Ar (a) y para la fase con mayor contenido en W $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ reducida a diferentes temperaturas (b). Los picos marcados con (*) corresponden a $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$.

El calentamiento en aire por encima de 723 K de las fases reducidas, $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$, hace que se recupere la estructura original $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. La cinética de reducción de estas muestras es muy lenta y tarda hasta 24 h en completarse, mientras que la reoxidación es mucho más rápida y se llevó a cabo en un TG/DTA en aire, a partir de las muestras previamente reducidas (Fig. 5.12a). El aumento de masa durante la reoxidación puede usarse para estimar la pérdida de oxígeno, δ , y el estado de oxidación medio del

molibdeno en las fases reducidas. La estequiometría de oxígeno, $9-\delta$, para la fase amorfa de LMO es cercana a +6.8, lo cual indica que el molibdeno tiene un estado de oxidación medio inferior a +4. Si el estado de oxidación fuese exactamente +4 se debería haber formado un pirocloro de estequiometría $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (ICSD#202189) y el hecho de que la fase sea amorfa indica que el estado de oxidación medio para el Mo debe ser inferior a +4.

Las muestras reducidas con composición de W, $0.25 < y < 0.75$ identificadas por XRD como $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ presentan estado de oxidación medio para el Mo de +5.5. Estos resultados indican que la degradación de la estructura $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ocurre cuando la pérdida de oxígeno, δ , es mayor o igual a 0.5, mientras que una mayor reducción produce una fase amorfa. Además, los resultados encontrados aquí son contradictorios con los obtenidos por Georges *et al.*, donde afirman que estas muestras pueden perder hasta una molécula de oxígeno por fórmula unidad conservando la estructura- β (Georges 2003). Sin embargo, los estudios de reducción llevados a cabo por estos autores se hicieron a menor temperatura, donde no se produce el cambio de estructura.

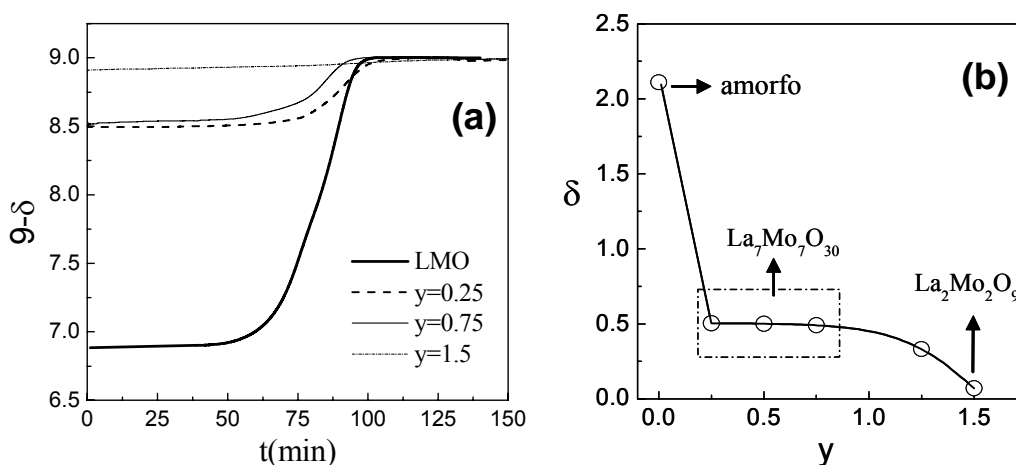


Fig. 5.12. Curvas de variación de contenido de oxígeno ($9-\delta$) en las muestras $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ previamente reducidas en 5% H_2/Ar a 973 K y obtenidas durante el calentamiento continuo en aire hasta 1073 K a una velocidad constante de 5 K/min (a) y pérdida de estequiometría de oxígeno en función del contenido en W después de la reducción (b).

Por otro lado, la síntesis de los materiales llevada a cabo por Georges *et al.* se hizo por el método cerámico, y pequeñas segregaciones de óxido de molibdeno provocarían que la pérdida de oxígeno observada sea mucho mayor, debido a que el Mo^{6+} se reduce a presiones de oxígeno no muy reductoras. Además, las muestras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ estudiadas por XRD bajo alto vacío ($\sim 10^{-7}$ atm) entre 323-1223 K no mostraron ningún

cambio de fase o nuevos picos en los difractogramas, al contrario de los resultados publicados previamente por Subasri *et al.* donde observaron degradación en las muestras mantenidas a alta temperatura en atmósfera de nitrógeno a presiones tan altas como 10^{-5} atm (Subasri 2004).

El refinamiento Rietveld para la serie $\text{La}_7\text{Mo}_{7-3.5y}\text{W}_{3.5y}\text{O}_{30}$ se ha hecho, tomando como modelo estructural de partida el propuesto por Goutenoire *et al.* a partir de los datos de difracción de neutrones disponibles en la base de datos cristalográfica (ICSD #50613). Esta estructura es hexagonal con $Z=3$ y grupo espacial R_3 . En el refinamiento, se ha considerado una ocupación total para todas las posiciones atómicas, incluidos los oxígenos. Los factores térmicos de los oxígenos fueron también fijados a uno. Los resultados obtenidos del refinamiento Rietveld para $\text{La}_7\text{Mo}_{5.25}\text{W}_{1.75}\text{O}_{30}$ se dan en la Tabla 5.5 y el ajuste en la Fig. 5.13, siendo similares a los encontrados por Goutenoire *et al.* (Goutenoire 1999) para $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$. En los difractogramas para composiciones de W, $0.25 < y < 0.75$ aparece también una pequeña cantidad de la fase $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ~1-3%, que no se ha reducido y que se ha incluido en el refinamiento, mientras que para una mayor concentración de W $y \geq 1$, la cantidad de fase $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sí es importante (~20%) (Tabla 5.6).

Los parámetros de celda para diferentes concentraciones de W se dan en la Tabla 5.6, donde se puede observar que el volumen aumenta ligeramente al sustituir el Mo^{6+} por W con mayor radio iónico.

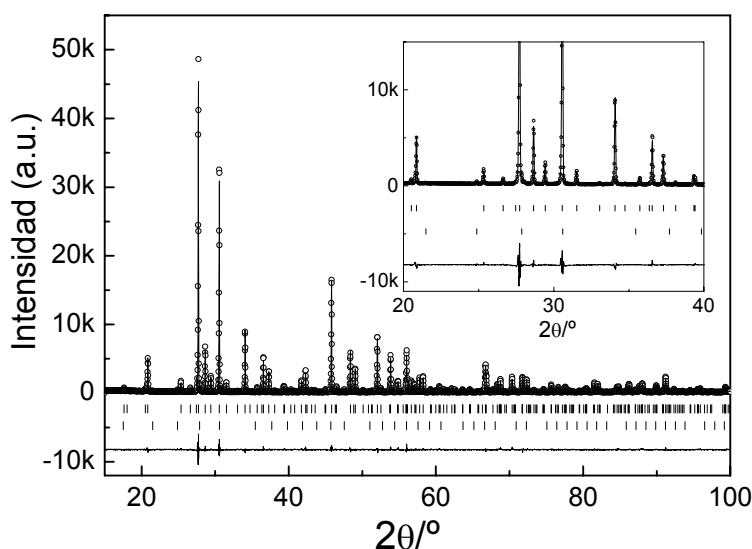


Fig. 5.13. Refinamiento Rietveld de la fase $\text{La}_7\text{Mo}_{5.25}\text{W}_{1.75}\text{O}_{30}$ a partir de los datos de difracción de rayos-X, observándose también una pequeña fracción de la fase $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, cuyas posiciones de Bragg se indican debajo.

Tabla 5.5. Parámetros cristalográficos para la fase $\text{La}_7\text{Mo}_{5.25}\text{W}_{1.75}\text{O}_{30}$ en el grupo espacial romboédrico R_3 .

Átomo	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$	Occ
<i>La1(3a)</i>	0	0	0	0.45(8)	1
<i>Mo1(3b)</i>	0	0	½	0.51(5)	1
<i>La2(18f)</i>	0.7783(1)	-0.0182(1)	0.3371(3)	0.89(4)	1
<i>Mo2/W2(18f)</i>	0.1988(1)	0.0138(1)	0.1651(4)	0.25(5)	1
<i>O1(18f)</i>	0.240(1)	0.103(1)	0.362(2)	1	1
<i>O2(18f)</i>	0.296(1)	0.048(1)	0.011(2)	1	1
<i>O3(18f)</i>	0.170(1)	0.112(1)	0.045(2)	1	1
<i>O4(18f)</i>	0.202(1)	-0.079(1)	0.308(2)	1	1
<i>O5(18f)</i>	0.034(1)	0.103(1)	0.332(2)	1	1

$R_{\text{wp}}=10.5\%$, $R_{\text{exp}}=4.8\%$, $R_B=5.1\%$, $\chi^2=4.8$

*El factor térmico de los oxígenos y la ocupación ha sido fijada a uno.

Tabla 5.6. Parámetros de celda para la serie $\text{La}_7\text{Mo}_{7-3.5y}\text{W}_{3.5y}\text{O}_{30}$.

y	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (%)
0*	17.0051	6.9607	1718.5	--
0.25	17.008(1)	6.8659(4)	1720.17	3
0.5	17.0117(6)	6.8652(3)	1720.62	1.7
0.75	17.016(1)	6.8678(5)	1722.24	1.2
1.0	17.019(2)	6.8743(8)	1724.51	22

*Datos obtenidos por Goutenoire *et al.* (Goutenoire 1999).

La estructura del $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ mostrando la coordinación del Mo se presenta en la Fig. 5.14. El poliedro de coordinación del Mo1 es casi un octaedro regular, formado por seis oxígenos vecinos a una distancia media de $\text{Mo-O1}=1.92(1)$ Å. El Mo2 está también en coordinación octaédrica, pero a diferencia del Mo1, los octaedros están distorsionados (Fig. 5.14a) con distancias Mo2-O comprendidas entre 1.80 y 2.25 Å. La mayor o menor distorsión de los octaedros está posiblemente relacionada con el diferente estado de oxidación de los átomos de molibdeno. En la mayor parte de los óxidos, el Mo^{4+} adopta una posición octaédrica regular, mientras que el Mo^{6+} , más pequeño, tiende a adoptar entornos octaédricos irregulares. Según esto, el Mo^{4+} debe estar alojado en el sitio del Mo1 y el Mo^{6+} en el sitio del Mo2, por otro lado, el W en estado de oxidación +6 (confirmado mediante medidas de XPS) ocupando el sitio Mo2, tal y como se ha hecho en el refinamiento Rietveld. Los octaedros de Mo2 están unidos por uno de sus vértices al del Mo1, compartiendo, también, dos vértices con otros dos octaedros de Mo2 vecinos, dando lugar a clusters hexagonales aislados (Fig. 5.14b).

El Mo^{4+} es paramagnético y podría esperarse algún tipo de comportamiento magnético, sin embargo, la distancia $\text{Mo1-Mo1} \sim 10.08 \text{ \AA}$ es tan grande que apenas se observó apreciable interacción magnética en las medidas llevadas a cabo con un SQUID del Servicio General de la ULL.

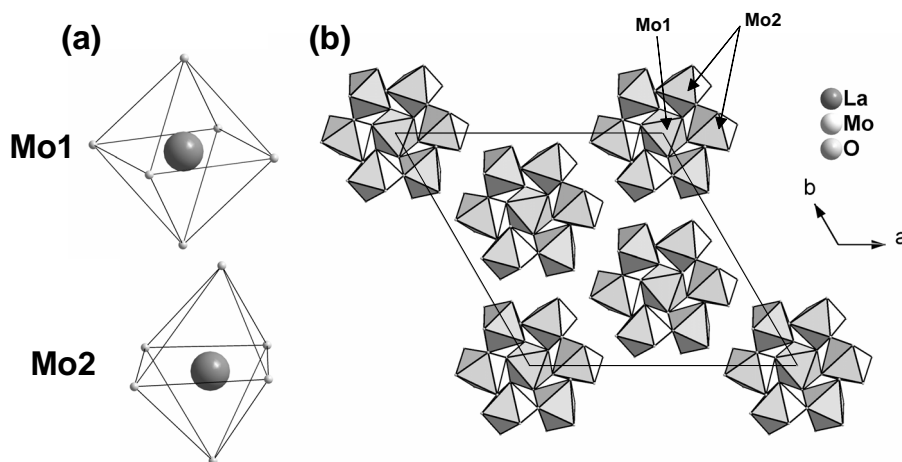


Fig. 5.14. Coordinación del Mo1 y Mo2 (a) y estructura del $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ en el plano [001] (b).

5.4. MEDIDAS DE XPS.

La espectroscopía electrónica de rayos-X (XPS) se ha usado para determinar los posibles estados de oxidación que adoptan los diferentes elementos de los materiales $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, después de su reducción. Esta técnica es superficial debido a que los rayos-X interactúan solo con las capas más externas de los átomos del material y es precisamente en estas donde se espera tener una mayor reducción. Por tanto, esta técnica solo nos va a servir para conocer cualitativamente los posibles estados de oxidación que presentan los elementos al reducirse, mientras que la cuantización del estado de oxidación para cada elemento no será tan fiable, porque la reducción en el interior del grano cerámico no tiene que ser igual que en la superficie.

Los espectros fueron ajustados usando funciones Gauss-Lorentz, para determinar adecuadamente las energías de ligadura del nivel externo de los diferentes elementos y sus distintos estados de oxidación. Las posiciones de las bandas fueron corregidas usando como referencia la señal C1s del carbono adventicio con energía de ligadura de 284.4 eV.

En el compuesto sin dopar, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, y no reducido, se observan dos bandas centradas en 232.3 y 235.5 eV (Fig. 5.15a). Estas bandas corresponden al Mo^{6+} , aunque se observa una pequeña asimetría que fue ajustada con otra pequeña banda de energía en

231.2 eV. Esta energía se encuentra entre las teóricas del $\text{Mo}^{6+}=232.6$ eV y del $\text{Mo}^{4+}=229.3$ eV. En la literatura no aparece la energía de ligadura para el Mo^{5+} , debido a que este estado de oxidación es metaestable y rara vez se encuentra en óxidos; por tanto no podemos afirmar a que estado de oxidación del molibdeno pertenece. Por otro lado, esta banda tan pequeña puede ser incluso un artefacto del propio ajuste utilizado, ya que es bastante improbable la presencia de un estado de oxidación diferente del Mo^{6+} . Lo que sí podría ocurrir es un fenómeno de fotorreducción del Mo^{6+} , por efecto de la irradiación de los rayos-X, al igual que ocurre con el Cr^{6+} como veremos a continuación.

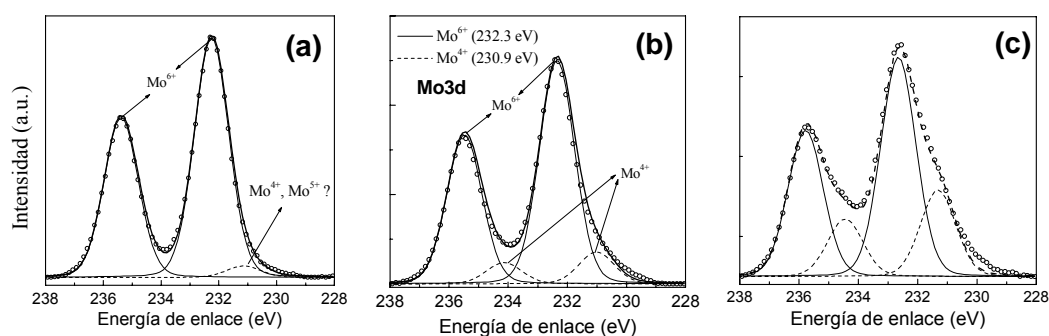


Fig. 5.15. Espectros de XPS para la banda del molibdeno (Mo3d), de una muestra $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sin reducir (a), $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ reducida a 898 K en 5% H_2/Ar (b) y $\text{W}_{0.25}$ reducida a 973 K en 5% H_2/Ar , donde se produce el cambio de fase a $\text{La}_7\text{Mo}_{6.125}\text{W}_{0.875}\text{O}_{30}$ (c).

Cuando el compuesto $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ es reducido en 5% H_2/Ar a 898 K, el producto pasa de color blanco a gris claro, pero conservando la misma estructura. Esto probablemente indica que hay mezcla de Mo^{6+} y Mo^{4+} . El espectro de XPS (Fig. 5.15b) muestra que hay dos bandas para el Mo, la más importante presenta una energía de 232.3 eV asociada al Mo^{6+} y la otra banda mucho más pequeña aparece a 230.9 eV y podría ser asignada al Mo^{4+} .

Cuando la fase $\text{La}_2\text{Mo}_{1.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_9$ se reduce a 973 K en 5% $\text{H}_2\text{-Ar}$ se forma el compuesto $\text{La}_7\text{Mo}_{6.125}\text{W}_{0.875}\text{O}_{30}$ de color negro. Esta fase según vimos anteriormente presenta un estado de oxidación promedio para el molibdeno de +5.5, donde la mayor parte del molibdeno está en estado de oxidación +6 ocupando una posición octaédrica distorsionada (posición Mo2), mientras que en la posición Mo1, el molibdeno se espera que tenga estado de oxidación +4 o +5 ocupando una posición formada por octaedros regulares. Los espectros de XPS para esta fase (Fig. 5.15c) indican que el molibdeno está mayoritariamente en estado de oxidación +6 con otra banda centrada a 231.3 eV que se puede asignar al Mo^{4+} y no parece por tanto que exista una apreciable cantidad de Mo^{5+} .

en este material, ya que el ajuste a los datos experimentales considerando solo estas dos bandas es bastante bueno.

El wolframio permanece íntegramente en estado de oxidación +6 después de la reducción en 5% H₂-Ar a 973 K (Fig. 5.16a). Esto indica que en las fases dopadas con W, el molibdeno es el único elemento que se reduce, al menos a la temperatura que se ha estudiado, por tanto un aumento en el contenido de W hará que la fracción de molibdeno reducido sea menor y por tanto menor la pérdida de estequiometría de oxígeno. Esta menor pérdida de estequiometría evitará también la aparición de una contribución electrónica tipo-n, como veremos más adelante.

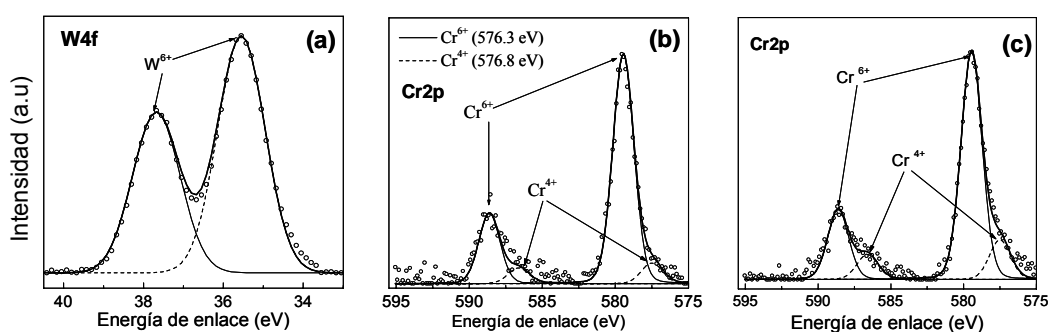


Fig. 5.16. Espectros de XPS para la banda del wolframio (W4f) de la muestra W0.25 reducida a 973 K en 5%H₂/Ar (a) y La₂MoCrO_{9.8} (Cr2p) después de ser irradiada por los rayos-X durante 1 min (b) y después de 5 min (c).

Se podría pensar en preparar fases con estructura β -La₂Mo₂O₉, pero que no contenga Mo, y en principio sería posible mediante la estabilización del polimorfo β -La₂W₂O₉ a temperatura ambiente con la introducción de un catión adecuado en la posición del La³⁺, p.e. un metal alcalino o alcalinotérreo. La preparación de estas fases es algo que queda pendiente para completar este trabajo y tratar de mejorar la estabilidad en condiciones reductoras.

Las fases dopadas con alto contenido en cromo La₂CrMoO_{9.8} presentan dos tipos de bandas para el cromo, dos de ellas a 579.4 y 588.6 eV se asignan al Cr⁶⁺, cuya energía de enlace de ligadura teórica es de 579.8 eV (Fig. 5.16b). Las otras dos bandas a 577.5 y 586.4 eV podrían deberse al Cr⁴⁺ con energías de ligadura teórica de 576.3 eV o al Cr³⁺ con 576.8 eV, aunque es más probable que sea Cr⁴⁺, porque si existiese Cr³⁺ con radio iónico mucho mayor que el Cr⁶⁺ se formaría la cromita de lantano y esta fase no se

observa en los patrones de difracción de rayos-X; además, el producto sería de color marrón y no de color amarillo-verdoso, como se ha encontrado. Estas fases de cromo son inestables durante el transcurso de las medidas de XPS, de manera que la radiación de rayos-X sobre la muestra, unido a las condiciones de alto vacío dentro del equipo $\sim 1.3 \cdot 10^{-12}$ atm, producen una foto-reducción del cromo, como puede apreciarse en la Fig. 5.16b y 5.16c, donde la muestra fue irradiada durante 1 y 5 min, respectivamente, produciéndose una mayor cantidad de Cr^{4+} al aumentar el tiempo de exposición a los rayos-X. Cuando el tiempo de irradiación aumenta hasta ~ 30 min, se produce una mayor reducción apareciendo tres estados de oxidación diferentes: Cr^{6+} , Cr^{4+} y Cr^{3+} .

Finalmente, las bandas para el O1s del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (Fig. 5.17a) y $\text{La}_2\text{MoCrO}_9$ (Fig. 5.17b) indican que hay diferentes tipos de oxígenos. Esto es típico en óxidos mixtos, donde al existir elementos diferentes, los entornos del oxígeno se ven modificados. En la fase de cromo se distinguen tres bandas distintas, asociado a tres cationes diferentes. Las concentraciones atómicas de los diferentes elementos coinciden bastante bien con las teóricas (Tabla 5.7).

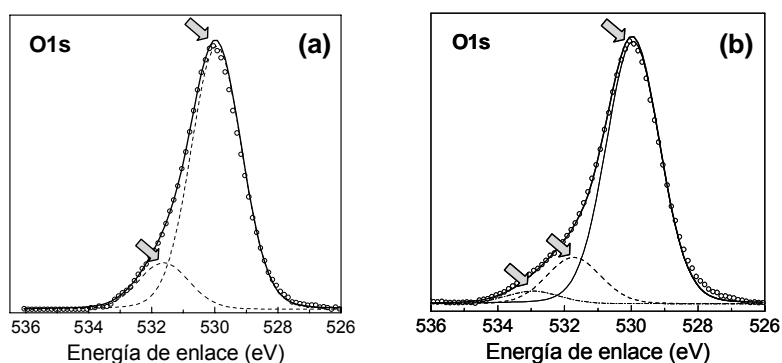


Fig. 5.17. Espectros de XPS para los oxígenos (O1s) en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sin reducir (a) y $\text{La}_2\text{MoCrO}_9$ (b).

Tabla 5.7. Concentraciones atómicas para $\text{La}_2\text{MoCrO}_9$ obtenidas por medidas de XPS.

Elemento	Área (cts-eV/s)	Concentración (%)
O1s	189440	67.41
Cr2p	70661	7.31
La3d	618980	17.35
Mo3d	98996	7.93

5.5. SINTERIZACIÓN Y MICROESTRUCTURA.

La sinterización y la microestructura de estos materiales han sido estudiadas como en el capítulo anterior mediante medidas dilatométricas, para obtener la curva de sinterización y la temperatura de máxima velocidad de contracción, T_m .

Las curvas de sinterización para la serie dopada con W (Fig. 5.18a) muestra que la introducción de este elemento en la estructura produce un aumento en la temperatura de sinterización, desplazándose el pico T_m desde los 1025 K, para la muestra sin dopar, hasta los 1200 K, para la fase con mayor contenido en W ($y=1.5$) (Fig. 5.18b). A pesar de que el wolframio, aumenta la temperatura de sinterización, el proceso de sinterización transcurre por debajo de los 1400 K. También se ha estudiado la curva de sinterización de una muestra obtenida por el método cerámico, que fue previamente molida en un molino de bolas a 300 rpm durante 2 horas. Esta muestra densifica a más alta temperatura con T_m a 1300 K y prolongándose el proceso de densificación hasta los 1800 K (Fig. 5.18b). De acuerdo a estos resultados las muestras dopadas con W fueron sinterizadas, unos 150 grados por encima de T_m a 1373 K durante 5 horas, obteniendo densidades relativas comprendidas entre el 93 y el 96%.

La variación de densidad relativa con la temperatura de sinterización para W1 y LMO se muestra comparativamente en la Fig. 5.18c. Se puede observar que la densificación para LMO es del 88% a $T_m \sim 1000$ K, mientras que W1 comienza a densificar a mayor temperatura, alcanzando la misma densidad a $T_m \sim 1200$ K y por encima de 1250 K apenas varía, siendo superior al 94%. Esta temperatura de sinterización es mucho más baja que la utilizada por otros autores (Georges 2005b) para composiciones similares, donde se necesitan temperaturas de hasta 1600 K para obtener la misma densidad relativa que la obtenida con los materiales preparados por el método de liofilización a 1250 K (Marrero-López 2005a).

Las muestras dopadas con Nb presentan una curva de sinterización diferente al resto de muestras estudiadas (Fig. 5.18d). Se observa claramente que hay dos procesos de densificación, el primero de ellos ocurre a una temperatura T_m de 1055 K y el segundo a 1325 K. Estos dos procesos de densificación a diferente temperatura parecen ser debidos a segregaciones de fase, como se confirmó mediante imágenes de SEM. En la Fig 5.19a se presenta la microestructura del polvo policristalino liofilizado, después de calcinar a 823 K. Las medidas de XRD indican que no hay mezcla de fases, aunque la presencia de pequeñas impurezas o una fracción de material aún amorfo es difícil de detectar con esta técnica. En la Fig. 5.19a no se observa que haya segregaciones de fases, sin embargo, cuando esta fase se calcina a 1023 K se observan pequeños granitos de tonalidad más clara que son probablemente debidos a segregaciones de LaNbO_4 que se han formado a esta temperatura. Estas impurezas tienden a concentrarse en el límite de grano, retardando

el crecimiento del mismo (Fig. 5.20f), tal y como vimos anteriormente en el capítulo IV. Por tanto, las dos etapas de sinterización en las fases dopadas con Nb parecen consecuencia de una segregación de fases durante el proceso de sinterización.

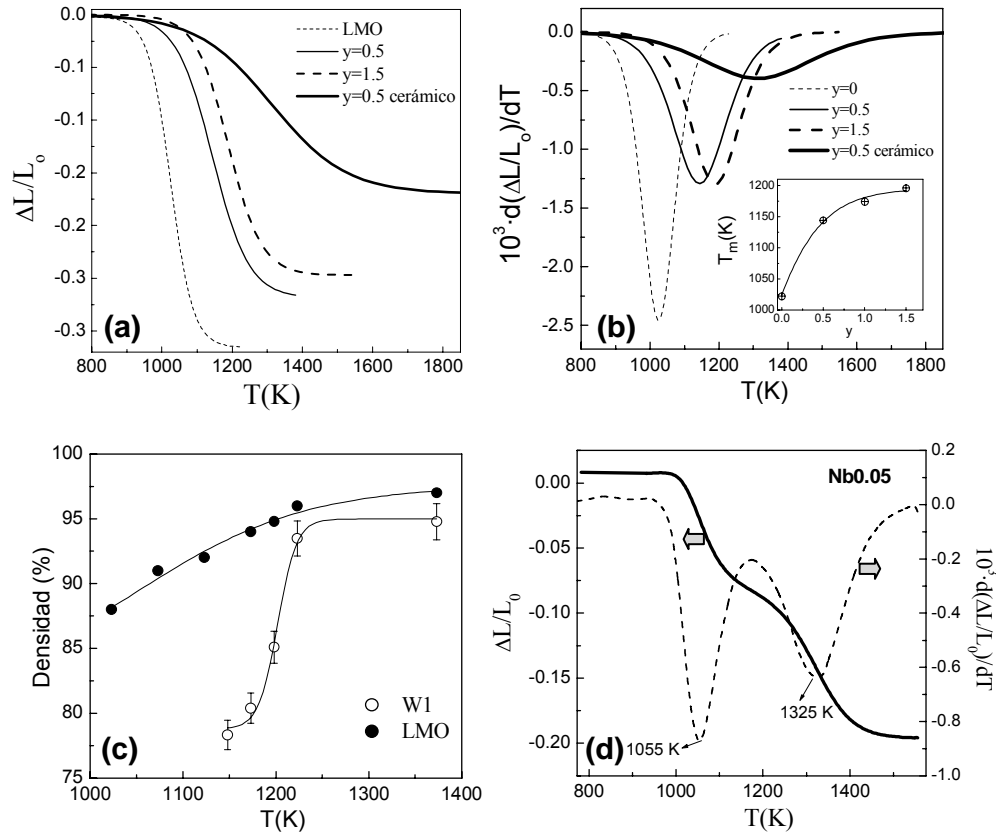


Fig. 5.18. Curvas de sinterización (a) y velocidad de contracción (b) para la serie $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ en función del contenido en W. Densidad relativa en función de la temperatura de sinterización para LMO y W1 (c) y curva de sinterización y velocidad de contracción para una fase dopada con Nb, $\text{La}_2\text{Mo}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{9.8}$ (d).

Las imágenes de SEM de la microestructura de las mismas pastillas que fueron caracterizadas por espectroscopía de impedancias se presentan en la Fig. 5.20. La muestra sin dopar presenta una densidad muy alta $\sim 98\%$ con un tamaño de grano comprendido entre $8\text{-}10\ \mu\text{m}$, después de sinterizar a $1223\ \text{K}$ durante $5\ \text{h}$. Las fases de Cr no pudieron ser sinterizadas por encima de los $973\ \text{K}$, debido a que por encima de esta temperatura se produce la reducción del Cr^{6+} , teniendo una densidad muy baja $\sim 60\text{-}70\ \%$. Se observa también en estas muestras que el tamaño de grano es menor cuanto mayor es el contenido en Cr $\sim 2\ \mu\text{m}$ para Cr0.25 y $0.5\ \mu\text{m}$ para Cr1 (Fig. 5.20b y 5.20c). En las fases con W se alcanza una densidad del 90% después de densificar a $1223\ \text{K}$ y con un tamaño de grano

medio de $\sim 2 \mu\text{m}$. El aumento de la temperatura de sinterización hasta 1373 K produce un mayor crecimiento de grano $\sim 10\text{-}15 \mu\text{m}$ y densidad relativa $\sim 94\text{-}96\%$.

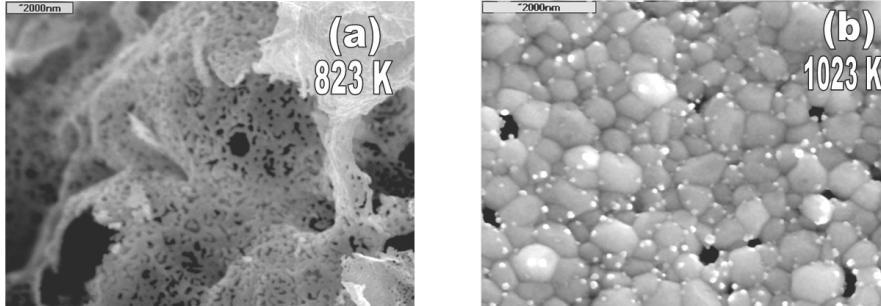


Fig. 5.19. Imágenes de SEM de $\text{La}_2\text{Mo}_{1.95}\text{Nb}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$, para el polvo cerámico calcinado a 823 K (a) y una pastilla sinterizada a 1023 K, mostrando pequeños granos de segregaciones de LaNbO_4 (b).

Tanto en las fases de W como Cr se observaron segregaciones de fase, sin embargo, en las fases que contiene Nb se pueden apreciar granos más pequeños y de diferente tonalidad situados en el límite de grano que son segregaciones de LaNbO_4 (Fig. 5.20f). Al aumentar la temperatura de sinterización hasta los 1573 K, estas segregaciones de LaNbO_4 disminuyen, tal y como vimos anteriormente en el estudio por XRD. La segregación de LaNbO_4 en el límite de grano produce un retardo en el crecimiento del grano, teniendo un diámetro medio de $5 \mu\text{m}$ a una temperatura de sinterización de 1373 K.

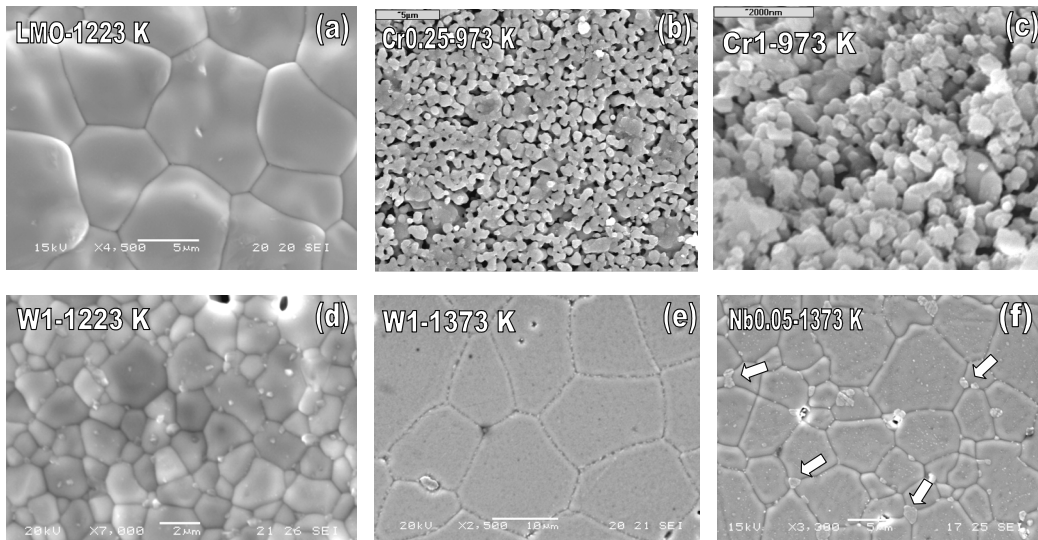


Fig. 5.20. Imágenes de SEM de las pastillas sinterizadas: $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a 1223 K (a), $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{9-\delta}$ a 973 K, $y=0.25$ (b) e $y=1.0$ (c), La_2MoWO_9 a 1223 K (d) y 1373 K (e) y $\text{La}_2\text{Mo}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{9-\delta}$ a 1373 K (f).

5.6. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.

5.6.1. Espectroscopía de impedancias.

Las mismas muestras que fueron estudiadas por SEM se usaron previamente para hacer un estudio por espectroscopía de impedancia. En las muestra dopadas con Cr, la alta porosidad hace que aparezcan cuatro procesos separados. El primero de ellos y con menor capacidad ~ 5 pF/cm se puede asignar claramente a la contribución del interior de grano. Los dos procesos a frecuencias intermedias con capacidades muy próximas entre sí de 0.6 y 27 nF/cm, están dentro del valor esperado para el límite de grano. La aparición de dos procesos de límite de grano es típico en materiales muy porosos, donde uno ellos puede ser atribuido a los procesos interfaciales de límite de grano y porosidad. Mientras que el otro proceso algunos autores lo asocian a una constricción entre granos, como consecuencia del pequeño tamaño y la baja conectividad entre los mismos. Los granos en las pastillas sinterizadas que contienen cromo están unidos entre sí mediante una superficie de contacto muy pequeña, de manera que los iones óxido ven disminuida su movilidad al pasar de un grano a otro, aumentando por tanto la resistencia eléctrica en esta región, y éste posiblemente sea el origen del segundo proceso.

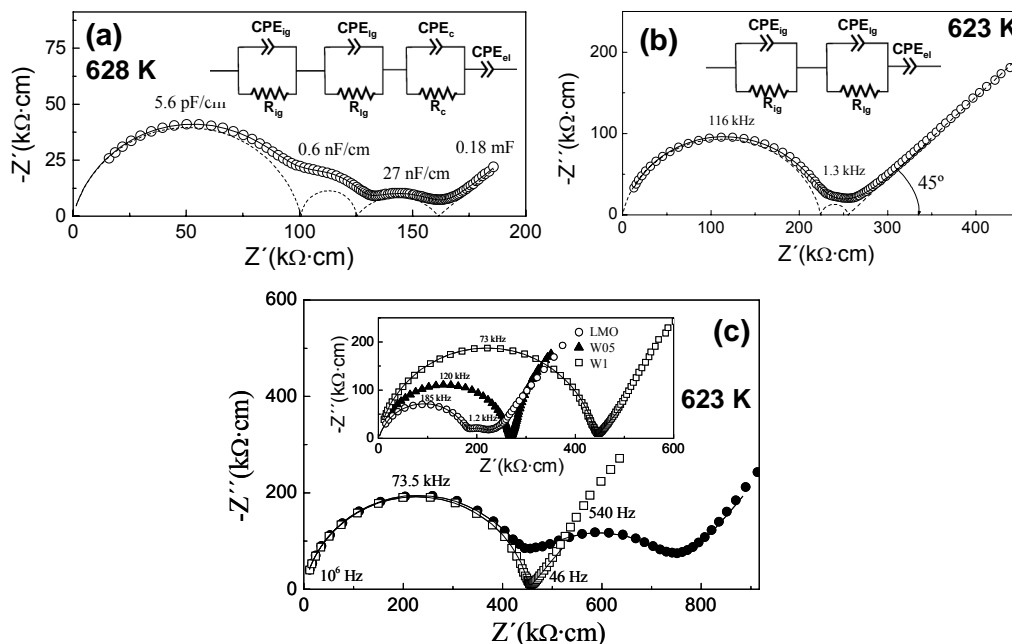


Fig. 5.21. Espectros de impedancia representativos para las serie $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_9$, B=Cr0.5 (a), Nb0.1 (b) y W1 sinterizada a 1223 K (●) y 1373 K (□) (c). El *inset* de (c) muestra los espectros de impedancia para tres muestras sinterizadas a 1373 K LMO (○), W0.5 (▲) y W1 (□). La línea continua es el ajuste con circuitos equivalente y la discontinua es la representación de cada proceso por separado.

A más baja frecuencia aparecen los procesos de electrodo con mayores valores de capacidad ~ 0.18 mF/cm. El circuito equivalente para ajustar las diferentes contribuciones a la resistencia total se muestra en el *inset* de la Fig. 5.21a, aunque se ha optado por comparar tan solo la conductividad total, sin estudiar cada proceso por separado, debido a la alta porosidad de las muestras.

Las fases dopadas con Nb y sinterizadas a muy alta temperatura 1573 K presentan como contribución más importante la de interior de grano (Fig. 5.21b), siendo la contribución del límite de grano despreciable comparada a esta contribución. A baja frecuencia se observa claramente un proceso de difusión, esta contribución es prácticamente lineal y forma un ángulo de 45° con el eje Z' .

En las fases dopadas con W se observan dos procesos para las muestras sinterizadas por debajo de 1273 K; el proceso de interior de grano a alta frecuencia y el límite de grano a frecuencias intermedias. El aumento en la temperatura de sinterización a 1373 K provoca una importante reducción de la contribución del límite de grano hasta ser prácticamente inapreciable comparado al interior de grano (Fig. 5.21c). Este efecto se debe a una mejora de la microestructura y un aumento en la densidad relativa de las muestras (Fig 5.20d y 5.20e). Todas las fases de la serie de W presentan una contribución de límite de grano despreciable y solo en la muestra pura se observa dicha contribución (*Inset* Fig. 5.21c).

El Arrhenius de la conductividad total para las fases que contienen cromo (Fig. 5.22a) muestra que no hay un aumento brusco de la misma en todo el rango de temperatura, al contrario de lo que sucede en la muestra sin dopar, y demostrando que el polimorfo- β ha sido estabilizado a temperatura ambiente, tal y como se estudió anteriormente haciendo uso de otras técnicas de caracterización. Se observa también que la conductividad disminuye con el contenido de Cr, hasta $y=0.5$, pero sorprendentemente, la fase con mayor contenido en Cr ($y=1$) presenta un aumento importante de la conductividad, especialmente en la región de baja temperatura, donde la conductividad es dos ordenes de magnitud mayor comparado a la fase sin dopar. Este extraño comportamiento fue inicialmente encontrado por Goutenoire *et al.*, pero no pudieron explicarlo (Goutenoire 2000). La muestra de Cr1, según el estudio llevado a cabo anteriormente por difracción de rayos-X y XPS presenta dos estados de oxidación diferentes para el cromo, Cr^{4+} y Cr^{6+} , lo que puede dar lugar a una importante contribución electrónica tipo-n por salto de electrones entre átomos de cromo vecinos con diferentes estados de oxidación. Esto parece estar también confirmado por la baja energía de activación de la conductividad total ~ 0.55 eV entre 423 y 673 K. Por tanto, un

aumento de la contribución electrónica (tipo-n) parece ser el origen de la mayor conductividad de la muestra Cr1.

Los Arrhenius de la conductividad total para las fases dopadas con Nb (Fig. 5.22b) confirman que se ha estabilizado la fase- β a baja temperatura, no observándose ningún cambio en la conductividad por encima de la temperatura de transición de fase, al contrario de los resultados encontrados por Basu *et al.* (Basu 2005). Tampoco se observan importantes variaciones en los valores de conductividad entre las diferentes composiciones.

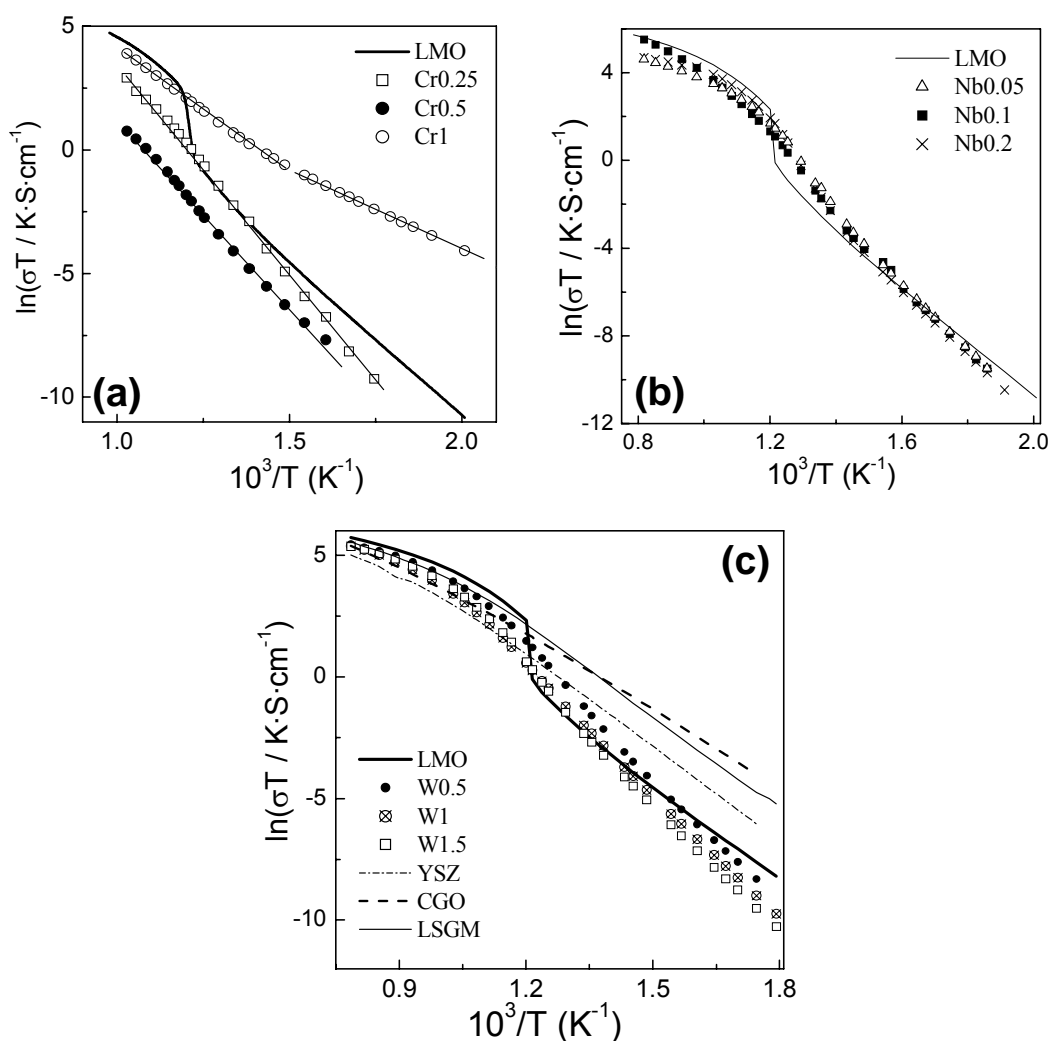


Fig. 5.22. Representación de Arrhenius de la conductividad total para la serie $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_{9-\delta}$, B=Cr (a), Nb (b) y W (c). En la Figura (c) se compara también la conductividad de diferentes electrolitos con estructura fluorita, YSZ y CGO y perovskita, LSGMO.

En las fases dopadas con W el Arrhenius de la conductividad tampoco presenta ningún cambio brusco de la misma para todas las composiciones estudiadas (Fig. 5.22c). La conductividad en la región de baja temperatura disminuye al aumentar el contenido en W (Fig. 5.23a), siendo las diferencias mucho menores en la región de alta temperatura, de manera que por encima de 973 K la conductividad para todas las fases es prácticamente la misma (0.075 S/cm para LMO y 0.038 S/cm para W15 a 973 K). La energía de activación para las fases con estructura- β es más alta que para la de la fase- α en la región de baja temperatura, al menos para todas las sustituciones que se han estudiado en el presente trabajo. En estas fases dopadas con W, la energía de activación aumenta prácticamente de manera lineal con la concentración de W, desde 1.35 eV para W0.25, hasta 1.48 eV para W1.5 (Fig. 5.23b). Este comportamiento puede estar asociado a la disminución de los parámetros de celda, al aumentar el contenido en W y a la distorsión de la red entorno a la posición que ocupa el W^{6+} con radio iónico mayor que el Mo^{6+} . Estos dos efectos pueden provocar una menor movilidad de las vacantes de oxígeno y un aumento de la energía de activación.

La conductividad de todas estas muestras es superior a la de la YSZ (comercial, Tosoh) por encima de los 800 K (Fig. 5.22c) y comparable a otros conductores iónicos que operan a temperaturas intermedias, tales como la ceria dopada con gadolinio, $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ (CGO) y los materiales basados en el galato de lantano, $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.1}Mg_{0.1}O_{1.85}$ (LSGM) (Fig. 5.22c). La CGO utilizada en la comparación es una muestra comercial de la empresa Rodhia y se sinterizó a 1873 K durante 5 h, mientras que el LSGM se ha preparado por el método cerámico convencional y fue sinterizada a 1673 K durante 4 h, ambas muestras tienen densidades superiores al 95% y fueron medidas en el mismo equipo y en las mismas condiciones que los materiales estudiados en este trabajo (Pérez-Coll 2004, Peña-Martínez 2006a).

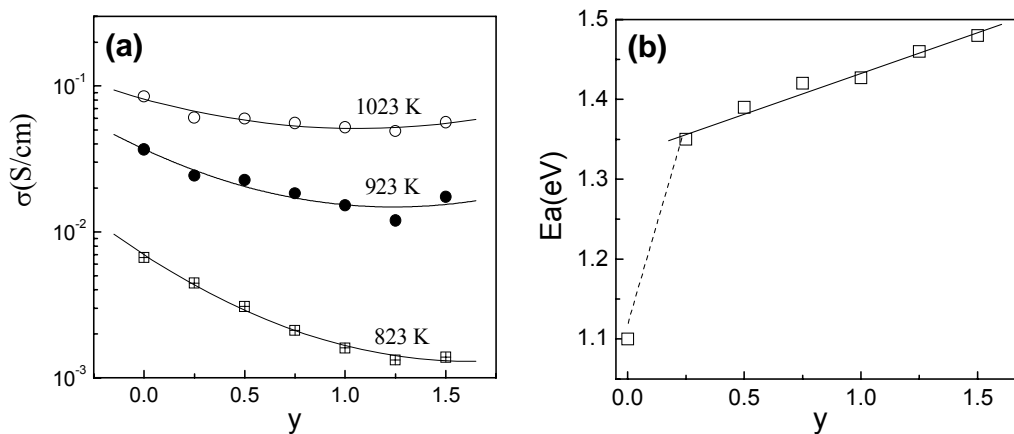


Fig. 5.23. Variación de la conductividad total (a) y energía de activación en la región de baja temperatura (b), en función del contenido en W para la serie $La_2Mo_{2-y}W_yO_9$.

5.6.2. Mecanismo de conducción VTF a alta temperatura.

En las representaciones de Arrhenius de la conductividad de la Fig. 5.22 puede observarse que hay una desviación del comportamiento lineal por encima de los 800 K, para todas las fases. La mayoría de los conductores iónicos suele presentar un cambio en la energía de activación a alta temperatura, dando lugar a dos comportamientos lineales. Esto es lo que ocurre en materiales tan conocidos como la ceria y la zirconia dopada, donde el cambio de pendiente se asocia a una interacción de defectos entre las vacantes de oxígeno y el dopante introducido en la región de baja temperatura, de tal manera que se limita el movimiento de los portadores de carga, disminuyendo la conductividad. A alta temperatura, sin embargo, no hay asociación de defectos y la movilidad de las vacantes es mayor, disminuyendo la energía de activación y aumentando por tanto la conductividad (Wang 1981b). En el caso de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, la curvatura del Arrhenius de la conductividad ocurre a muy baja temperatura y es mucho más pronunciada que para otros materiales. Las vacantes de oxígeno en el $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ son intrínsecas al material y el wolframio no introduce vacantes extras en la estructura, así que no puede hablarse de asociación de defectos vacante/dopante para explicar tal desviación a alta temperatura, tampoco parece que exista un cambio en la concentración de portadores de carga (p.e. conductividad tipo-n), ya que las medidas de TG no muestran un cambio de masa apreciable que pueda asociarse a pérdida de oxígeno de la red.

Este comportamiento Arrhenius de la conductividad que presentan los materiales LAMOX, es similar al encontrado en materiales tales como polímeros y conductores iónicos vítreos (Grant 1978). En dichos materiales la conductividad sigue una dependencia tipo Arrhenius, por debajo de una temperatura de transición crítica, T_o y por encima de la misma la conductividad muestra una importante curvatura, la cual es normalmente simulada por la ecuación de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF). Este modelo VTF simula la difusión de especies iónicas de muy alta movilidad, cuya migración es además ayudada por el movimiento de la matriz iónica y un aumento en el espacio libre por donde se mueven los iones, al aumentar la temperatura. En los polímeros la zona de temperatura donde ocurre el comportamiento VTF es consecuencia de una expansión térmica de la estructura, por encima de una determinada temperatura crítica T_o , dando como resultado un aumento en el volumen libre que favorece el movimiento de los iones, sin tener asociado este proceso ningún cambio entálpico (Swenson 1996). Por otro lado, en los materiales cerámicos la red iónica es muy rígida, pero las partes rígidas están formadas por poliedros que pueden inclinarse o rotar unos respecto a los otros, lo que podría aumentar el espacio disponible para la difusión de las diferentes especies conductoras. Este mecanismo de conducción ha sido propuesto para explicar el

movimiento iónico a alta temperatura de los conductores de ión litio, donde la rotación e inclinación de los octaedros de la perovskita, en torno a sus vértices se piensa que favorece la difusión de los iones litio (Bockris 1996).

Esta claro que en los conductores de ión óxido, existe una clara relación entre la conductividad iónica y la expansión térmica. Al expandirse la celda aumenta el volumen libre por donde se mueven los iones y disminuye la interacción entre los mismos. Lacorre *et. al.* han propuesto recientemente el modelo VTF para explicar el cambio de mecanismo de conducción a alta temperatura en los materiales basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, a partir de simulaciones llevadas a cabo sobre la estructura (Lacorre 2006). El cambio en el volumen de celda unidad observado tanto en medidas dilatométricas, como por difracción de rayos-X para la estructura $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (ver Fig. 5.10), puede relacionarse con un cambio en el mecanismo de transporte de las vacantes de oxígeno, térmicamente activado (Arrhenius) a baja temperatura a otro térmicamente “asistido” (VTF), en otras palabras, una transición de un desorden estático a dinámico de los iones óxido.

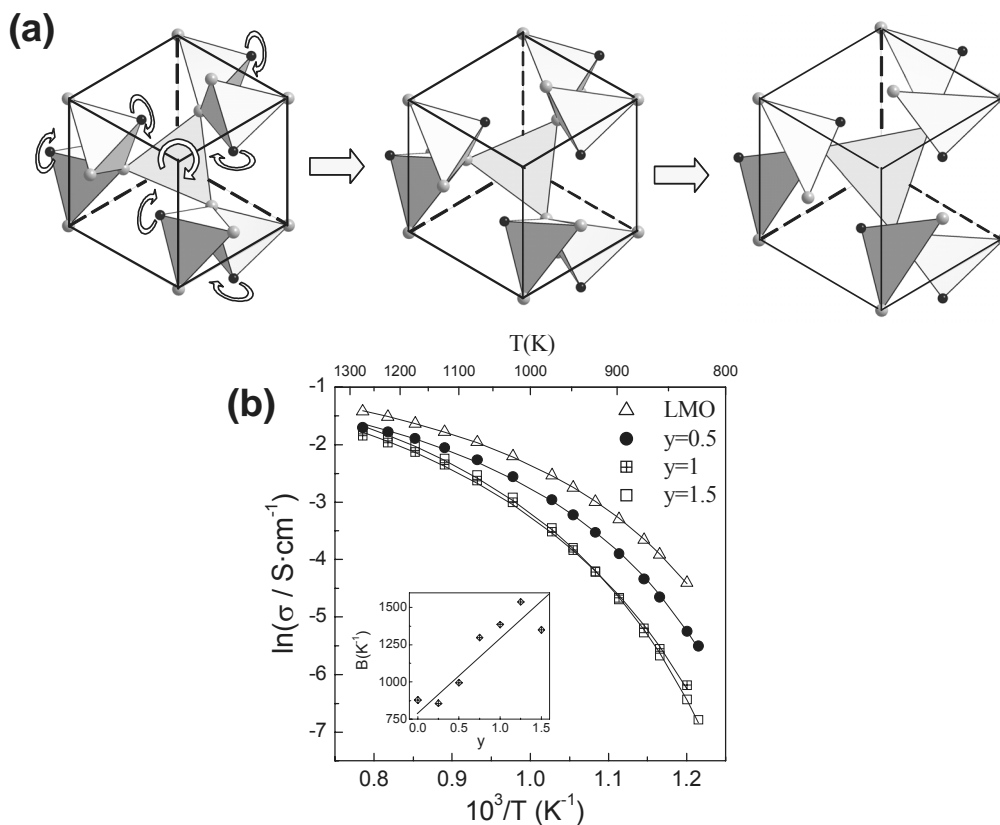


Fig. 5.24 Rotación de los antitetraedros a través del eje [O1-Mo], produciendo un aumento en el volumen de la celda (a). Dependencia de la conductividad total a alta temperatura para la serie $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ ajustada con la ecuación VTF (línea continua) (b). El *inset* de (b) muestra la variación de la pseudoenergía de activación con la concentración de W.

En el supuesto de que exista un cambio en el mecanismo de conducción de Arrhenius \rightarrow VTF, parece razonable pensar que un incremento en la movilidad de los iones en la región VTF es correlacionada con una expansión del volumen libre en la estructura, donde se mueven los iones, y por tanto con un aumento de la celda unidad. Según Lacorre *et al.* la mayor expansión térmica respecto al comportamiento esperado a alta temperatura se debe a una rotación de los anti-tetraedros [O1LaMo] en el eje [O1-Mo] (Fig. 5.24a). Una rotación del orden de $0.5\text{-}1^\circ$ de dichos antitetraedros produciría el aumento de volumen de celda unidad observado por medidas dilatométricas y XRD. Este aumento de volumen de la celda iría acompañado por un mayor espacio libre entre antitetraedros, favoreciendo la movilidad de los iones óxido a través de los túneles que forman los mismos. Estas hipótesis han sido propuestas a partir de simulaciones llevadas a cabo sobre la estructura, sin embargo, para confirmar estos resultados serían necesarias otras medidas, como difracción de neutrones a alta temperatura. No obstante la rotación tan pequeña de los tetraedros $\sim 1^\circ$, unido a la redistribución de los iones libres O2/O3 al aumentar la temperatura hacen que este estudio sea bastante improbable.

La ecuación de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) es de la forma (Vogel 1921, Fulcher 1925, Tamman 1926):

$$\sigma(T) = \frac{A_o}{\sqrt{T}} \exp[-B/(T - T_o)] \quad (\text{Ec. 5.1})$$

donde $\sigma(T)$ es la conductividad en función de la temperatura, A_o una constante proporcional al número de portadores de carga, B es una pseudo-energía de activación relacionada con el cambio de volumen de la red y movimiento de los iones y T_o es la temperatura de transición, a partir de la cual se produce el cambio de mecanismo de conducción de Arrhenius a VTF.

Los Arrhenius de la serie de W fueron ajustados con la (Ec. 5.1), y como se puede observar el resultado entre los valores calculados y experimentales son razonablemente buenos en el rango de alta temperatura (Fig. 5.24b). La temperatura crítica toma valores comprendidos entre 620 y 670 K (Tabla 5.8) y la pseudo-energía de activación aumenta con el contenido en W, como puede verse en el *inset* de la Fig. 5.24b.

Tabla. 5.8. Parámetros obtenidos al ajustar los datos de conductividad de la serie $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ con la ecuación VTF en la región de alta temperatura.

y	$T_0(\text{K})$	$B(\text{K}^{-1})$	$A_0(\text{S}\cdot\text{K}^{-1/2}\cdot\text{cm})$
0	642	879	35.1
0.25	668	845	30.2
0.5	649	995.5	34.2
0.75	649	1299	46.6
1.0	630	1387	51.9
1.25	624	1540	63.1
1.5	660	1342	39.2

5.6.3. Estabilidad en condiciones reductoras.

La estabilidad de la serie $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ en condiciones reductoras ha sido estudiada mediante medidas de titulación coulombimétrica, para determinar el rango de estabilidad de estos materiales. La estequiometría de oxígeno, $9-\delta$, para el compuesto sin dopar, LMO y la muestra con mayor contenido en wolframio, W1.5, se presenta en la Fig. 5.25a. Se puede observar como la pérdida de oxígeno es muy pequeña en condiciones ligeramente reductoras, produciéndose la descomposición del material por debajo de $\sim 10^{-12}$ y 10^{-17} atm para LMO a 1273 y 1073 K, respectivamente. La presión de descomposición para las fases que contienen W se desplaza a menores valores de presiones parciales de oxígeno (Po_2) (i. e. 10^{-20} atm a 1073 K). Por debajo de la Po_2 de descomposición hay una región plana, donde la pérdida de estequiometría es mayor para la fase sin dopar que para la que contiene W. Estos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos anteriormente mediante reducción en 5% H_2/Ar , donde la fase LMO se descompone en un producto amorfo con estado de oxidación medio para el molibdeno inferior a +4, mientras que en las fases que contienen W solo el Mo^{6+} se reduce, en esta primera etapa de descomposición, dando lugar a una mezcla de fases de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$.

La dependencia de la presión parcial de oxígeno de descomposición para LMO, W1.5 y una fase dopada con Nd, $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$, con la temperatura, se representa en la Fig. 5.25b, donde se puede apreciar una dependencia lineal. Esta curva muestra que la descomposición en la región de alta temperatura ocurre prácticamente al mismo valor de Po_2 para todas las composiciones. La disminución de la temperatura conlleva a un aumento del rango de estabilidad, siendo mayor para la fase que contiene W. Las fases dopadas con tierras raras presentan menor estabilidad que la muestra sin dopar y puede explicarse por la menor energía de enlace del Nd-O (704 kJ/mol) comparado al La-O (801 kJ/mol) (Xia 2005).

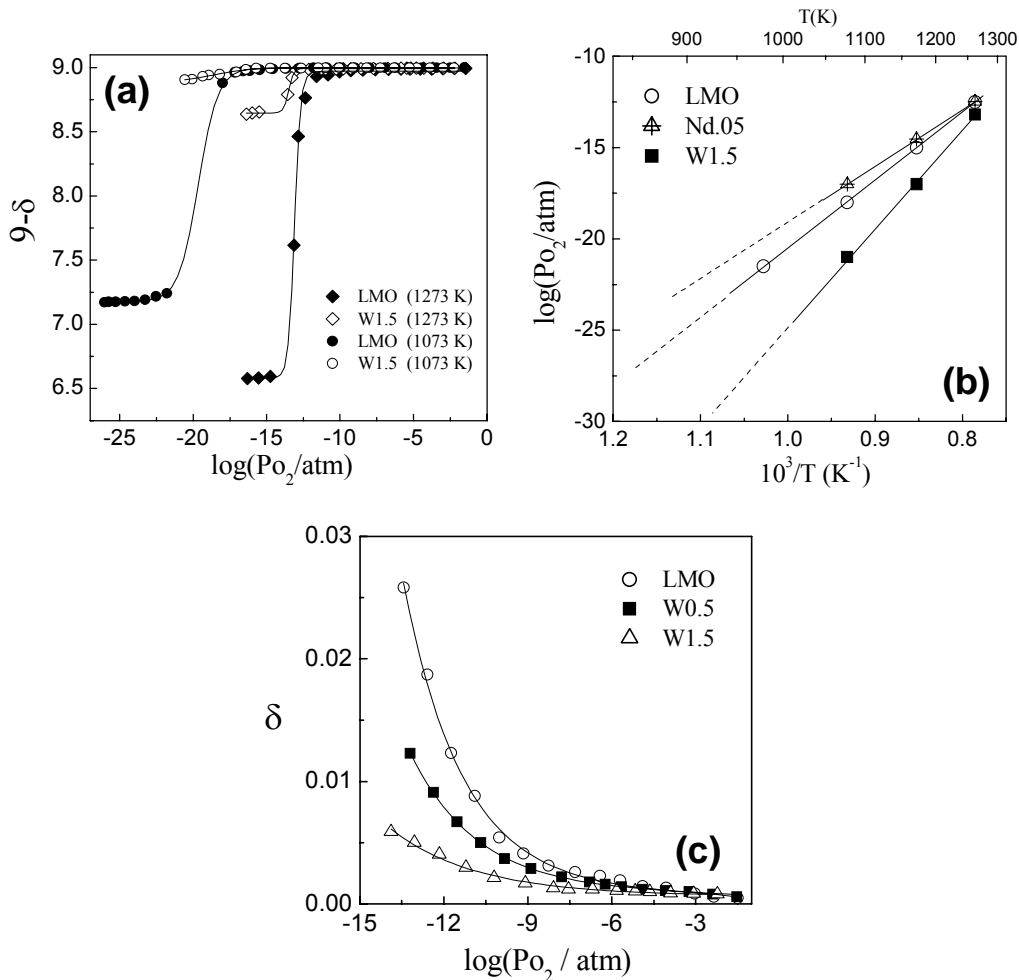


Fig. 5.25. Variación de la estequiometría de oxígeno ($9-\delta$) con la Po_2 a 1273 y 1073 K para el compuesto puro LMO y dopado W1.5 (a). Dependencia térmica de la Po_2 de descomposición para diferentes fases (b) y deficiencia de oxígeno δ vs. Po_2 a 1173 K (c).

El límite de estabilidad con la presión parcial de oxígeno fue estimado como:

$$\log(\text{Po}_2/\text{atm}) = -\frac{3.7 \cdot 10^4}{T(\text{K})} + 16.7 \quad \text{para LMO} \quad (\text{Ec. 5.2})$$

$$\log(\text{Po}_2/\text{atm}) = -\frac{5.3 \cdot 10^4}{T(\text{K})} + 28.5 \quad \text{para W1.5}$$

Estos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos a partir de los estudios de estabilidad en hidrógeno diluido, discutidos anteriormente, confirmando los beneficios del W en la estabilidad de estos compuestos en condiciones reductoras. La muestra sin dopar se descompone a 973 K en 5% H_2 ($\text{Po}_2 \sim 10^{-24}$ atm), mientras que por debajo de 923 K es estable en 5% H_2 . No obstante, el uso de una atmósfera húmeda amplía el rango de

estabilidad del compuesto sin dopar. De hecho, las pastillas de LMO son estables después de exponerse en una atmósfera húmeda de 3% H₂O+5% H₂/Ar durante una noche a 923 K. A más alta temperatura se forman fracturas en las pastillas y el material se vuelve muy frágil.

En la literatura, aunque existen diversos trabajos sobre molibdatos y wolframatos que presentan alta movilidad para los iones óxido, debido a las características de estos elementos a adoptar diferentes entornos poliédricos (Tsai 1989, Sim 2002, Neiman 1996, Esaka 1996, Kovalevsky 1999), no hay publicaciones que aborden el estudio de la estabilidad para poder compararlos con la familia de conductores LAMOX. La estabilidad del La₂Mo₂O₉ (10⁻²⁵ atm a 923 K) es mayor que la del óxido de molibdeno (~10⁻¹⁰ atm a 923 K), calculado a partir de datos termodinámicos disponibles en la literatura y mediante estudios de Voltametría, donde la reducción ocurre directamente de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ (West 1992, Fafilek 2003). La mayor estabilidad del La₂Mo₂O₉ es debida a la concentración de vacantes intrínsecas que contiene la estructura que evitan la reducción, de manera similar a como ocurre en la ceria dopada, donde la introducción de vacantes por la sustitución de un metal trivalente crea vacantes extrínsecas aumentando la conductividad iónica y evitando parcialmente la reducción de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ (Pérez-Coll 2004, Mogensen 2000). Los materiales basados en La₂Mo₂O₉ presentan también un mayor rango de estabilidad en comparación a otros conductores iónicos en condiciones reductoras y alta temperatura, como es el caso de los compuestos con estructura tipo *Aurivillius* (BIMEVOX) y *fluorita* (δ -Bi₂O₃) (Takahashi 1970, Pernot 1994, Tikhonovick 2002).

La variación de la pérdida de oxígeno, δ , con la Po₂ se presenta en la Fig. 5.25c; asumiendo una estequiometría ideal en aire ($\delta=0$). La pérdida de oxígeno aumenta a medida que decrece la presión parcial de oxígeno y disminuye el contenido en W. Esta pérdida de oxígeno dará lugar a la formación de portadores de carga tipo-n, de acuerdo con la Ec. 2.37, provocando un aumento de la conductividad electrónica. Teniendo en cuenta la menor pérdida de oxígeno en las muestras que contienen W, uno esperaría una menor contribución electrónica en éstas fases, como se discute más adelante.

5.6.4. Química de defectos.

La conductividad electrónica en los materiales basados en La₂Mo₂O₉ puede ser atribuida al salto de electrones entre molibdenos vecinos con diferente estado de oxidación, según la reacción de reducción:



de manera similar a como ocurre en otros materiales, tales como la ceria dopada (Abrantes 2003).

Se ha usado la notación de Kröger-Vink mostrada en la Tabla 2.2, para expresar los defectos del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Según esta anotación el Mo^{6+} en posición de la red se escribiría como Mo_{Mo}^x , mientras que el Mo^{5+} quedaría como Mo_{Mo}' y el resto de defectos se presentan en la tabla 2.2.

Teniendo en cuenta la condición de neutralidad del cristal en todo momento, la ecuación de equilibrio de reducción quedaría de la siguiente forma:



cuya constante de equilibrio de reducción viene dada por:

$$K_R = \frac{[\text{Mo}_{\text{Mo}}']^2 \cdot [\text{V}_o^{\cdot\cdot}] \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{Mo}_{\text{Mo}}^x]^2 [\text{O}_o^x]} \quad (\text{Ec. 5.5})$$

Bajo presiones de oxígeno no muy reductoras, la concentración de vacantes intrínsecas, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9+1}\square$ (1 vacante por fórmula unidad) será mucho mayor que las generadas por pérdida de estequiometría δ , entonces:

$$[\text{V}_o^{\cdot\cdot}] = (1 + \delta)(2/v_o) \cong (2/v_o) \quad (\text{Ec. 5.6})$$

siendo $2/v_o$ la concentración de vacantes intrínsecas por celda unidad, v_o el volumen de celda unidad, que contiene dos moléculas por celda ($Z=2$).

La concentración de Mo^{5+} será exactamente el doble de las vacantes de oxígeno creadas e igual al número de electrones generados:

$$[\text{Mo}_{\text{Mo}}'] = n = (2/v_o) \cdot 2\delta = 4\delta/v_o \quad (\text{Ec. 5.7})$$

mientras que la concentración de Mo^{6+} y oxígeno en la red se puede considerar constante con la presión parcial de oxígeno e igual a:

$$[\text{Mo}_{\text{Mo}}^x] = 2 \cdot (2/v_o) \quad (\text{Ec. 5.8})$$

$$[\text{O}_o^x] = 9 \cdot (2/v_o) \quad (\text{Ec. 5.9})$$

Sustituyendo las ecuaciones (Ec. 5.7-5.9) en (Ec. 5.5) se llega a la siguiente expresión para la constante de equilibrio de reducción.

$$K_R \cong \frac{1}{9} \delta^2 P_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (\text{Ec. 5.10})$$

Por otro lado, teniendo en cuenta que la conductividad electrónica es proporcional a la concentración de electrones n y su movilidad μ_e :

$$\sigma_e = ne\mu_e \quad (\text{Ec. 5.11})$$

se llega a la siguiente expresión que relaciona la conductividad electrónica con la presión parcial de oxígeno, después de combinar las ecuaciones 5.10 y 5.11.

$$\sigma_e = \frac{12}{v_o} K_R^{1/2} \cdot P_{O_2}^{-1/4} \quad (\text{Ec. 5.12})$$

de donde se deduce que la conductividad electrónica tipo-n sigue una ley de potencias de la forma $(P_{O_2})^{-1/4}$.

5.6.5. Dependencia de la conductividad total con la P_{O_2} .

Las medidas de conductividad vs. P_{O_2} se llevaron a cabo durante el proceso de reducción y oxidación, tomando datos cada 30 min, siendo la duración total del tiempo de medida superior a 48 h.

La representación de conductividad vs. P_{O_2} para LMO a 923 K (Fig. 5.26a) indica que la conductividad se mantiene constante hasta 10^{-20} atm, por debajo de esta presión de oxígeno se produce la degradación del material y durante este proceso la conductividad aumenta casi tres veces el valor inicial, como consecuencia de la reducción del Mo^{6+} a estados de oxidación inferiores (Fig. 5.26a). Durante el proceso de reoxidación se observa una clara histéresis y esto parece ser debido a la formación de una fracción de la fase $La_7Mo_7O_{30}$ que se reoxida a mayores presiones de oxígeno para dar lugar de nuevo a LMO. Después de completarse la medida la pastilla se fracturó fácilmente, debido a un deterioro del material durante el cambio de estructura en el proceso de reducción/oxidación.

La fase con mayor contenido en W ($y=1.5$) fue reducida durante 15 h con un flujo continuo de 5% H_2/Ar a 973 K y durante ese tiempo la conductividad aumentó tan solo un 8% respecto al valor inicial (*inset* Fig. 5.26b). La representación de conductividad vs. P_{O_2} indica que este material presenta conductividad predominantemente iónica en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno ($0.21-10^{-20}$ atm). En la Fig. 5.26c se presentan algunos espectros de impedancia a diferentes presiones de oxígeno y a 973 K, se puede observar que el arco de polarización de electrodo aumenta considerablemente al bajar la P_{O_2} y esto posiblemente tendrá efectos importantes a la hora de determinar los números de transporte iónico/electrónico por métodos de *ion-blocking* o *emf*.

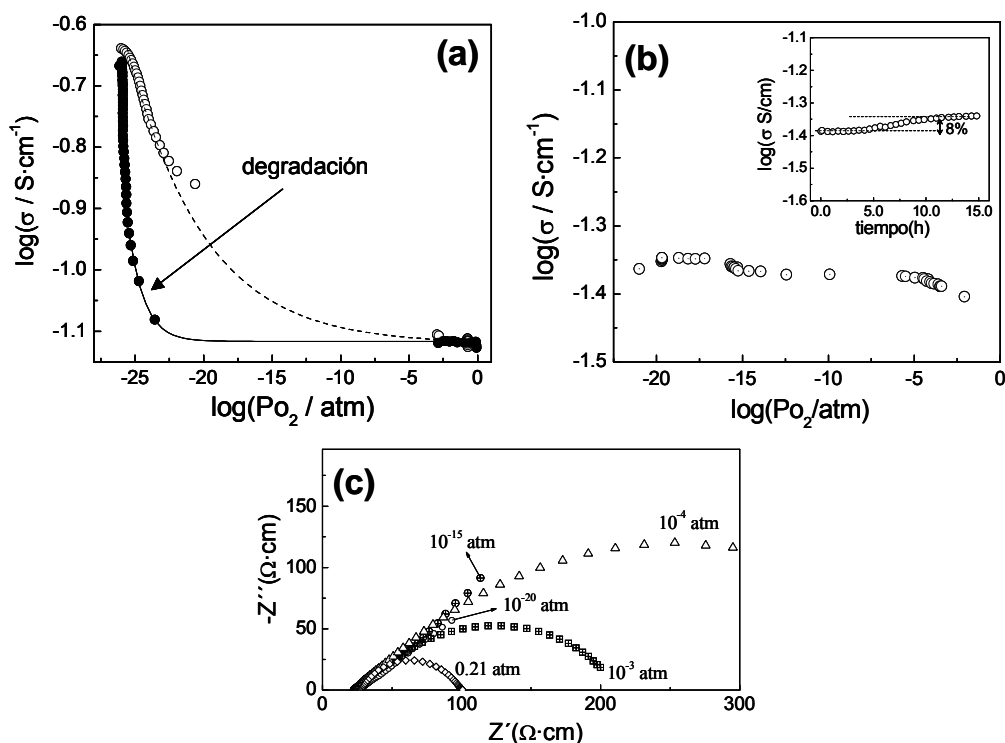


Fig. 5.26. Dependencia de la conductividad total con la presión parcial de oxígeno para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a 923 K (a), $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ a 973 K (b) y espectros de impedancia para $\text{W}_{1.5}$ mostrando los procesos de polarización de electrodos a diferentes valores de Po_2 (c).

5.6.6. Conductividad electrónica.

La conductividad electrónica fue separada de la conductividad total haciendo uso de dos técnicas diferentes, la técnica de *ion-blocking* y el método de fuerza electromotriz modificado (*emf*), propuesto inicialmente por Gorelov (Gorelov 1988) y que tiene en cuenta los posibles efectos de la polarización de electrodos a la hora de determinar los números de transporte. El método de permeabilidad también se ha usado para discernir una posible contribución tipo-p en condiciones oxidantes.

5.6.6.1. Medidas de Ion-blocking.

La dependencia de la corriente electrónica con el potencial de polarización I - V se presenta en las Fig. 5.27a y 5.27b para dos pastillas LMO y $\text{W}_{0.5}$, respectivamente. Estas curvas I - V fueron analizadas con la ecuación de Hebb-Wagner (Ec 2.51) y se puede observar que los datos experimentales se ajustan bastante bien con este modelo a alta

temperatura, aunque existe una cierta desviación a baja y para potenciales de polarización pequeños. Esta desviación podría ser debida a errores experimentales en la determinación de las corrientes electrónicas, bien porque el tiempo de aplicación del potencial de polarización no fue lo suficientemente largo, o bien por un error de precisión al medir corrientes tan bajas, pudiendo existir incluso una dependencia de la conductividad electrónica con el tiempo de polarización aplicado, como ha sido observado para otros electrolitos sólidos a baja temperatura (Näfe 1993). La ecuación de Hebb-Wagner tampoco contempla una posible variación del exponente n con la temperatura o la presión parcial de oxígeno, sino que en todo momento asume que la conductividad electrónica tipo-p y tipo-n es proporcional a $(P_{O_2})^{\pm 1/4}$ y esto no tiene porque ser siempre cierto. Una desviación del comportamiento $(P_{O_2})^{\pm 1/4}$ de las contribuciones electrónicas podría ser el origen de la diferencia entre los datos experimentales y los calculados con la ecuación de Hebb-Wagner a baja temperatura y especialmente en condiciones oxidantes.

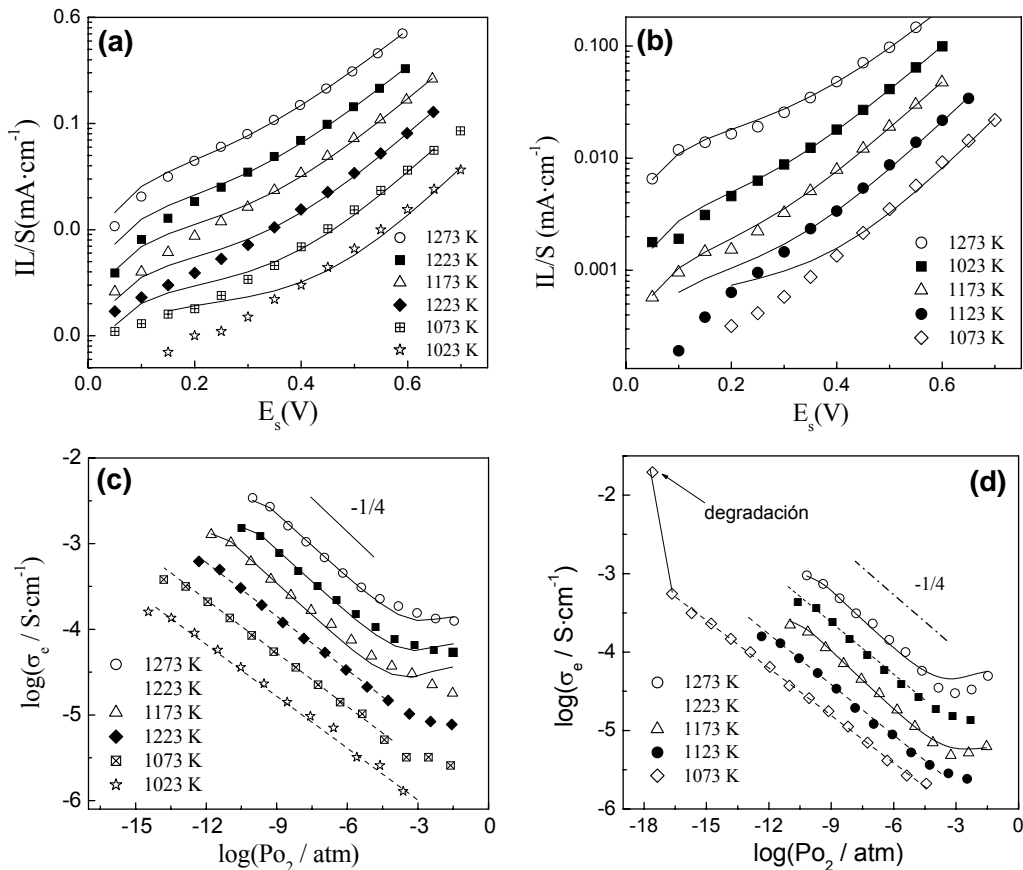


Fig. 5.27. Dependencia de la corriente electrónica a través de la celda de *ion-blocking* y conductividad total obtenida mediante diferenciación de la curva I-V (Ec. 2.52) para LMO (a) y (c) y para W0.5 (b) y (d). La línea y trazo continuo es el ajuste obtenido con la ecuación de Hebb-Wagner (Eq. 2.51) y la de trazo discontinuo es un ajuste lineal.

La conductividad electrónica fue, también, obtenida diferenciando la intensidad de corriente frente al voltaje en el sensor, de acuerdo con la Ec. 2.52. Las curvas de conductividad electrónica obtenidas de esta manera se representan en función de la presión parcial de oxígeno en la Fig. 5.27c y 5.27d. El ajuste obtenido con la ecuación de Hebb-Wagner ha sido, también, representado en estas figuras en línea a trazo continuo. Se puede observar que a alta temperatura el ajuste con este modelo es bastante bueno, aunque en la región de baja temperatura las pendientes determinadas mediante un ajuste lineal (línea discontinua) están más próximas a $-1/5$ que a $-1/4$ siendo algo menor que el valor esperado por el modelo de Hebb-Wagner, no obstante esto puede ser más bien debidos a errores introducidos al hacer la derivada.

Estos resultado permiten llegar a la conclusión de que la conductividad electrónica en estos materiales es principalmente debida a una contribución tipo-n, como consecuencia de la reducción del Mo^{6+} , de acuerdo con la Ec. 5.4. Se observa, también, un cambio a una contribución electrónica tipo-p en condiciones oxidantes, aunque esto debe ser confirmado por otras técnicas, como permeabilidad de oxígeno llevadas a cabo a valores de Po_2 cercanos a la atmosférica.

La dependencia de la conductividad electrónica tipo-n con la temperatura, para la serie $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ y a una Po_2 constante de 10^{-4} atm se muestra en la Fig. 5.28. Estos valores de conductividad tipo-n fueron obtenidos a partir de las curvas de conductividad electrónica vs. Po_2 (Fig. 5.27c y 5.27d), a una presión constante de 10^{-4} atm, donde la contribución tipo-n es predominante comparada a la tipo-p. Como se puede observar en la Fig. 5.28, la conductividad electrónica decrece con el aumento en el contenido en W, como consecuencia de una menor pérdida de oxígeno en estas muestras, además de un aumento de la distancia media Mo-Mo que dificulta el movimiento de electrones, por salto de los mismos entre átomos de molibdeno vecinos con diferentes estados de oxidación. La energía de activación aumenta con el contenido en W desde 1.95 eV para LMO hasta 2.3 eV para W1.5. Estos valores de conductividad electrónica son comparables a otros electrolitos sólidos, tales como los basados en el galato de lantano $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_3$, aunque mucho mayores que la YSZ (Jang 2002).

Los números de transporte iónico determinados por la combinación de los datos obtenidos por medidas de impedancia en aire y conductividad electrónica con *ion-blocking* permanecen por encima de 0.98 en un amplio rango de Po_2 entre 0.21 y 10^{-12} atm. En condiciones muy reductoras cuando se produce la degradación del material, la conductividad electrónica aumenta considerablemente (Fig 5.27d). La degradación se

produce a 10^{-18} atm a 1073 K para W0.5, y coincidiendo bastante bien con los resultados obtenidos por titulación coulombimétrica en la Fig. 5.25b.

La degradación de las muestras bajo un gradiente de Po_2 (oxidante/reductor) solo parece ocurrir en el lado reducido (Fig. 5.29b). Cuando se aplica a la celda de *ion-blocking* un potencial de polarización por encima del rango de estabilidad, se produce una degradación progresiva hacia el interior de la pastilla con el paso del tiempo. Por otro lado, las muestras que están totalmente expuestas a una atmósfera reductora, por ejemplo, en las medidas de conductividad total vs. Po_2 , la degradación ocurre en toda la pastilla, apareciendo importantes grietas (Fig. 5.29a). Esto parece indicar que cuando estos materiales se encuentran bajo un gradiente de Po_2 reductor/oxidante, la degradación es menor, siendo también menor la conductividad electrónica que aparece. Y esto se puede observar perfectamente comparando los resultados obtenidos en las curvas conductividad vs. Po_2 (Fig. 5.26) y *ion-blocking* (Fig. 5.27), donde para la muestra W1.5 la conductividad electrónica aumenta hasta un 8% a 973 K en 5% H_2/Ar , mientras que esta contribución es mucho menor bajo un gradiente de Po_2 .

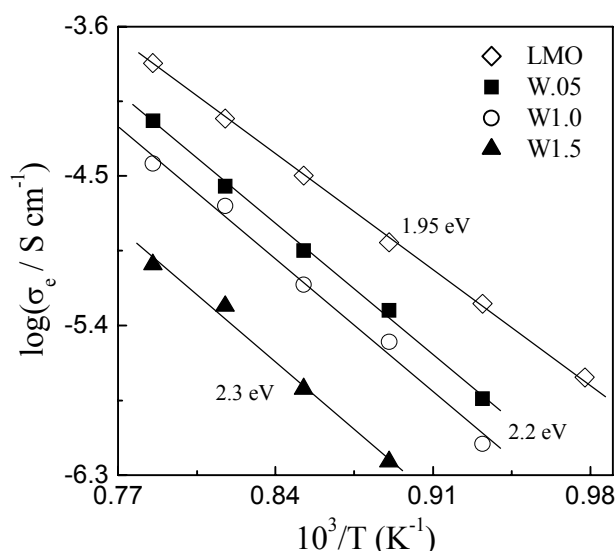


Fig. 5.28. Representación de Arrhenius de la conductividad electrónica para la serie $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_{9.6}$ obtenido mediante medidas de *ion-blocking* a $\text{Po}_2=10^{-4}$ atm.

Los números de transporte iónico obtenidos aquí, están en buen acuerdo con los resultados de Tarancón *et al.*, donde los estudios de conductividad con la presión parcial de oxígeno reveló la presencia de una contribución puramente iónica en un amplio rango

de $\text{Po}_2 > 10^{-17}$ atm a 1073 K y números de transporte iónicos mayores de 0.99 por debajo de 1073 K (Tarancón 2004).

Por otro lado, los números de transporte iónico determinados con *ion-blocking* son mayores que los encontrados usando un método de eficiencia faradaica para compuestos similares (Marozau 2004). Existe varias explicaciones para estas diferencias, tales como segregaciones de molibdeno en las muestras preparadas por Marozau *et al.*, degradación del material en la celda de *ion-blocking*, reacción con los electrodos de Pt, produciendo una excesiva polarización de electrodos o volatilización del Mo de la muestra en condiciones reductoras. Es importante destacar que estos efectos han sido encontrados para otros sistemas y su combinación produce una sobreestimación de los números de transporte iónico (Weitkamp 2002). De hecho, se ha encontrado que después de sucesivos ciclos de repetición de las curvas de polarización I-V se produce una degradación irreversible del material con menores valores de corriente en cada ciclo. Estos resultados confirman una degradación del material bajo polarización de electrodos (Marrero-López 2005b). Los estudios de reactividad llevados a cabo posteriormente a estas medidas han demostrado que existe cierta reactividad del electrolito con el vidrio, aumentando la resistencia total, especialmente la contribución del límite de grano, lo que hace que los números de transporte iónicos estimados con las medidas de *ion-blocking* sean mayores que los reales.

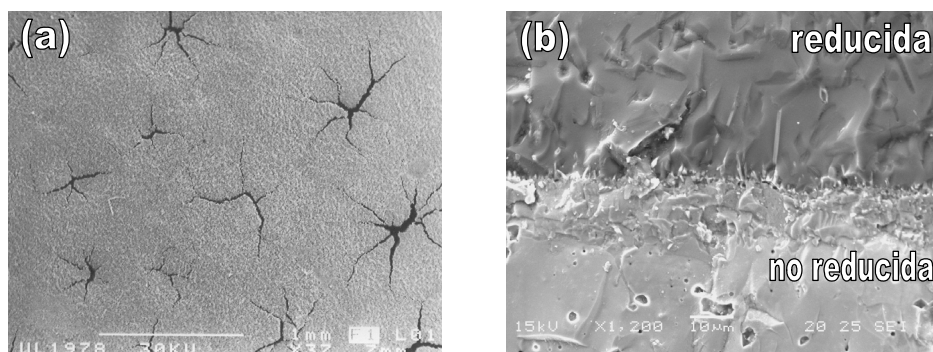


Fig. 5.29. Dos imágenes de SEM donde se observan las fracturas formadas en las superficie de las pastillas de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ al ser expuestas a una atmósfera de $5\% \text{H}_2\text{-Ar}$ a 973 K durante una noche (a) y degradación del electrolito bajo condiciones de polarización de electrodos durante las medidas de *ion-blocking*, al aplicar un potencial superior al del límite de estabilidad, mostrando claramente una zona reducida y otra sin reducir (b).

5.6.6.2. Medidas de Permeabilidad de oxígeno.

Para confirmar la presencia de una posible contribución electrónica tipo-p en condiciones oxidantes, tal y como sugieren las medidas de *ion-blocking*, se han llevado a cabo medidas de permeabilidad entre 0.21 y 10^{-3} atm. Las curvas de flujo de oxígeno $J=I/S$ se presenta en la Fig. 5.30. Esta curva ha sido ajustada con las ecuaciones teóricas, suponiendo que la contribución tipo-p es predominante (Ec. 2.82) y considerando simultáneamente ambas contribuciones electrónicas, tipo-p y tipo-n, (Ec. 2.81). El ajuste obtenido considerando solo la contribución tipo-p es bastante bueno (línea discontinua Fig. 5.30), mientras que considerando las dos contribuciones, apenas se mejora el ajuste. El valor del parámetro n obtenido, indica que la dependencia de la conductividad tipo-p con presión parcial de oxígeno es de la forma $(P_{O_2})^{+1/4}$, similar al encontrado para la contribución tipo-n por *ion-blocking*.

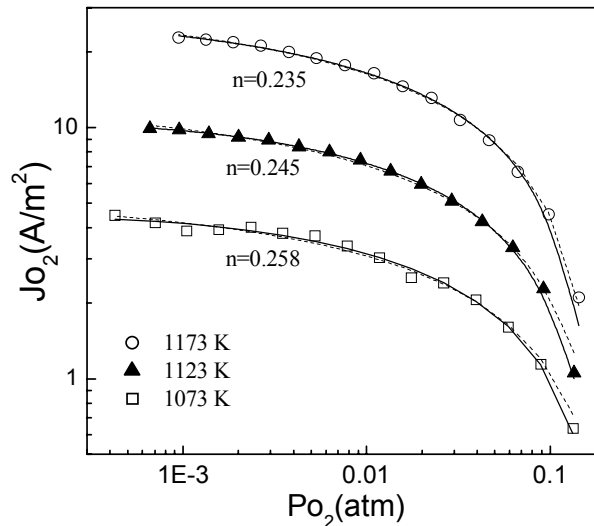


Fig. 5.30. Curvas de permeabilidad vs. P_{O_2} ajustada considerando solo la contribución tipo-p (línea discontinua) y considerando simultáneamente las dos contribuciones tipo-p y -n (línea continua) para LMO.

5.6.6.3. Medidas de *emf*.

Para tener en cuenta los posibles efectos interfaciales entre el electrolito y los electrodos de Pt a la hora de determinar los números de transporte iónico, se han llevado a cabo medidas de *emf* usando el método modificado de Gorelov. Para evitar también en lo posible la reacción del electrolito con el vidrio se hicieron pastillas de 13 mm de diámetro

y se pintaron electrodos pequeños de 5 mm en el centro de la pastilla. La temperatura máxima a la que se fundió el vidrio y a la que se hicieron las medidas fue de 1173 K.

La dependencia con la temperatura de los números de transporte iónico para el LMO y W0.5 se presenta en la Fig. 5.31a. Como se puede observar, el número de transporte iónico, t_o , para LMO varía bajo un gradiente de O_2/aire , entre 0.99 a 923 K y 0.985 a 1123 K. En las fases que contienen W el número de transporte iónico es ligeramente mayor, disminuyendo al aumentar la temperatura desde prácticamente 1 a 923 K hasta 0.99 a 1123 K. Esta pequeña disminución del número de transporte iónico al aumentar la temperatura se debe a una pequeña contribución tipo-p en condiciones oxidantes, tal y como vimos anteriormente con las medidas de *ion-blocking* y permeabilidad. Por otro lado, los efectos de polarización de electrodo en condiciones oxidantes no son demasiado importantes a la hora de determinar los números de transporte, de manera que a 1123 K el t_o determinado por el *emf* clásico (E_{obs}/E_{th}) es igual a 0.975 para W0.5, mientras que a la misma temperatura y corregido por el método de Gorelov es de 0.99. Por otro lado, los efectos de polarización juegan un papel más importante a baja temperatura, (0.965 con el clásico y 0.997 con el modificado a 923 K).

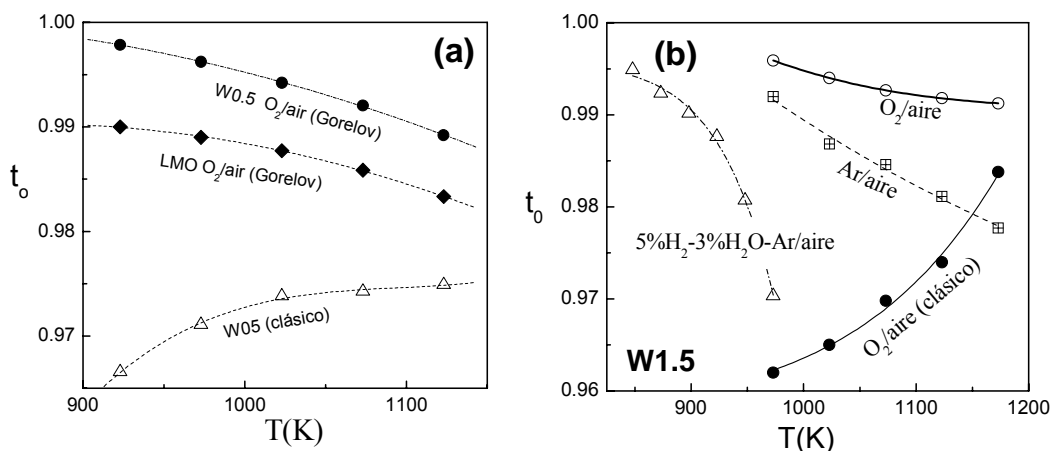


Fig. 5.31. Números de transporte iónico t_o determinados mediante el método de *emf* de Gorelov para el LMO y W0.5 en un gradiente de aire/ O_2 (a) y W1.5 bajo diferentes gradientes de Po_2 (b). También se muestra los números de transporte t_o determinados con por el método *emf* clásico.

La fase con mayor contenido en W ($y=1.5$) se ha estudiado bajo diferentes gradientes de Po_2 (Fig. 5.31b). Bajo un gradiente de O_2/aire , t_o permanece por encima de 0.99 hasta 1173 K, mientras que en $\text{Ar}(10^{-5} \text{ atm})/\text{aire}$ disminuye al aumentar la

temperatura desde 0.99 a 973 K hasta 0.98 a 1173 K. El número de transporte iónico determinado con el método *emf* clásico presenta mayores diferencias con el corregido a baja temperatura, donde los efectos de la polarización de electrodos son más importantes. Finalmente bajo un gradiente de 5% H_2 -3% H_2O -92%Ar / aire, el número de transporte iónico es de 0.99 a 848 K y disminuye rápidamente al aumentar la temperatura hasta 0.97 a 973 K. Las medidas en hidrógeno diluido se hicieron con un tiempo de estabilización de una hora a cada temperatura y posiblemente estos números de transporte sean algo menores, sobre todo a alta temperatura si tenemos en cuenta la cinética de reducción tan lenta de estos materiales. No obstante, estos resultados indican que estos materiales podrían tener aplicación como electrolito para SOFCs a temperaturas inferiores a 973 K y en hidrógeno muy diluido. En este sentido podría pensarse en la aplicación de los electrolitos LAMOX en pilas SOFCs de una sola cámara (*single chamber*), donde se usa una mezcla de gases diluidos (p.e. H_2 , CH_4 + aire) y las condiciones no son tan reductoras como en una celda SOFC de gradientes. Esto ha sido llevado a cabo para materiales que presentan estabilidad limitada en condiciones reductoras, como es el caso de electrolitos con estructura brownmillerita, $Ba_2In_2O_5$ (Asahara 2005) que no puede ser utilizado en una celda SOFC convencional de gradientes. Por otro lado, existe el inconveniente de encontrar unos electrodos compatibles debido a la mayor expansión térmica de estos molibdatos con respecto a la mayoría de electrodos que existen actualmente. La potencial aplicabilidad de estos materiales como electrolito para SOFCs es el principal objeto de estudio del capítulo VIII.

CAPÍTULO VI

**Estudio de la Serie $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$
(A=Ca, Sr, Ba, K)**

La alta conductividad iónica de los materiales basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, como se ha comentado anteriormente, se debe a una acomodación del oxígeno en la estructura, dando lugar a una fracción de vacantes intrínsecas (una vacante por fórmula unidad) que permiten el movimiento de los iones óxido. Estas vacantes intrínsecas son también responsables de una mayor estabilidad de estos materiales en condiciones reductoras, evitando en cierta medida la reducción del Mo^{6+} . El óxido de molibdeno, MoO_3 , se reduce a MoO_2 a 10^{-10} atm a 923 K, mientras que la estabilidad del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ aumenta hasta 10^{-25} atm a la misma temperatura, determinado mediante medidas de titulación coulombimétricas y conductividad en función de la presión parcial de oxígeno (Tarancón 2004, Marrero-López 2004c, 2005b). Este mismo efecto ocurre en otros electrolitos, como por ejemplo en la ceria dopada, donde la sustitución parcial de Ce^{4+} por un metal trivalente (p.e. Gd^{3+} , Sm^{3+} , Y^{3+} , etc.) crea vacantes extrínsecas en la estructura, aumentando la conductividad y el dominio iónico. Una mayor concentración de vacantes en la ceria evita, también, la reducción del Ce^{4+} y la aparición de conductividad electrónica tipo-n no deseable en condiciones reductoras, al menos en un cierto rango de presiones parciales de oxígeno.

De manera similar, se podría pensar que un aumento en la concentración de vacantes en la estructura $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ podría dar lugar a una menor reducción del Mo^{6+} en condiciones reductoras, aumentándose el rango de estabilidad e incluso la conductividad iónica al existir una mayor concentración de vacantes. También podría ocurrir un efecto contrario, una excesiva creación de vacantes podría dar lugar a una asociación de defectos y a una disminución de la conductividad total.

Para la creación de vacantes extrínsecas en la estructura $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ es necesaria la sustitución parcial del La^{3+} o Mo^{6+} por otros cationes con estado de oxidación inferior y radio iónico similar. Entre los metales de transición, el catión con radio iónico más próximo al Mo^{6+} (0.59 Å) y menor estado de oxidación es Nb^{5+} (0.64 Å). Sin embargo, como vimos en el capítulo anterior, el Nb^{5+} tiende a segregarse a baja temperatura, formándose el niobato de lantano, LaNbO_4 , y solo una pequeña fracción del mismo parece entrar en la estructura. Entre los posibles sustituyentes que pueden reemplazar al lantano, La^{3+} (1.216 Å) con menor estado de oxidación, estarían los metales alcalinos y alcalinotérreos, siendo los cationes Ca^{2+} (1.0 Å), Sr^{2+} (1.31 Å), Ba^{2+} (1.47 Å) y K^+ (1.55 Å) los que presentan radios iónicos más próximos al La^{3+} . En este capítulo se han preparado las series $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{A}=\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} , K^+) y determinado el límite de solubilidad de cada una de ellas. Estos materiales fueron caracterizados como en el

capítulo anterior, por difracción de rayos-X y de electrones y por análisis térmico. La conductividad total fue determinada por espectroscopía de impedancias en aire estático y en una atmósfera húmeda de hidrógeno diluido, haciendo circular un caudal constante de este gas (3% H_2O +5% H_2 -Ar), a través de la celda y, también, se usó un método de *emf* modificado para determinar los números de transporte iónico.

6.1. PREPARACIÓN Y ANÁLISIS ESTRUCTURAL.

La síntesis de estas cuatro series se hizo con el método de liofilización modificado, usando EDTA como agente complejante con una relación catión/EDTA de 1:0.5. Los diferentes reactivos utilizados se muestran en el apéndice A.

Todos los precursores fueron calcinados a 823 K durante 3 h, obteniéndose la fase deseada, como se puede ver en el ejemplo del difractograma de la Fig. 6.1a, donde no se aprecian fases secundarias, aunque obviamente impurezas minoritarias son difíciles de detectar, debido a la baja cristalinidad del producto.

La morfología de los precursores cristalinos estudiados por TEM muestra que están formados por agregados de láminas muy delgadas (Fig. 6.1b) y la difracción de electrones confirma que son de naturaleza policristalina, tal y como se aprecia en el SAED formado por anillos y puntos (*inset* Fig. 6.1b). La superficie específica BET de estos precursores es de $18 \text{ m}^2/\text{g}$ y tamaño de cristalito de 25 nm, determinado a partir de la anchura a mitad de altura de los picos de difracción de rayos-X.

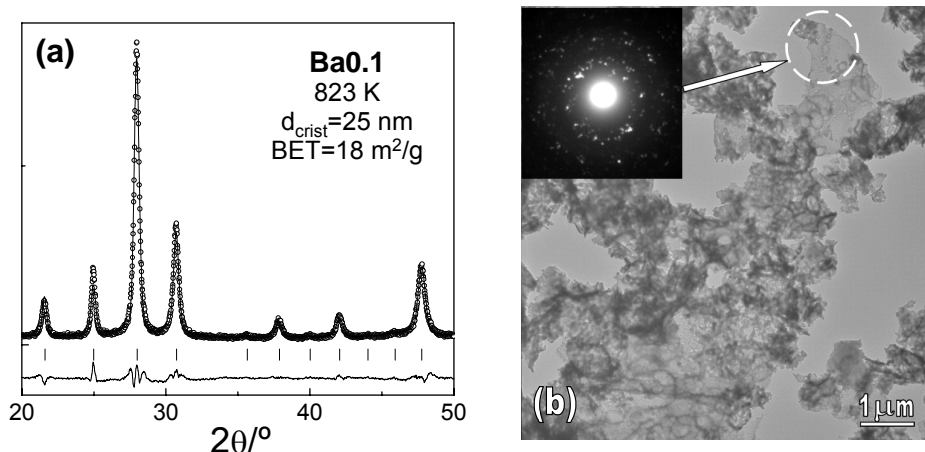


Fig. 6.1. Difractograma para $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9.8}$ después de calentar el precursor liofilizado a 823 K durante 5 h (a) e imagen de TEM de la morfología del precursor, formado por agregados de láminas policristalinas (b).

Los precursores policristalinos fueron prensados en pastillas de 1 cm de diámetro y 1.5-2 mm de espesor bajo una presión de 130 MPa y sinterizadas posteriormente entre 1223 K y 1423 K durante 5 h, dependiendo del dopante utilizado. Las pastillas una vez sinterizadas fueron molidas finamente en un mortero de ágata y caracterizadas por difracción de rayos-X y análisis térmico.

6.1.1. Sustitución parcial de La^{3+} por Ba^{2+} .

Los difractogramas para la serie de Ba se presentan en la Fig. 6.2a después de calcinar todas las fases a 1223 K durante 5 h. Como se puede observar, la distorsión monoclinica y los picos de superestructura relativos al polimorfo- α desaparecen para concentraciones de Ba tan bajas como $x=0.01$, siendo el límite de solubilidad de la serie de $x=0.15$. Por encima de esta concentración aparece una impureza identificada como BaMoO_4 (ICSD#16166) con grupo espacial tetragonal $I4_1/a$ y cuyos parámetros de celdas fueron obtenidos por indexación: $a=5.5143(1)$ Å y $c=12.5393(3)$ Å. El pico de difracción de mayor intensidad de esta fase se encuentra a 26.75° (*inset* Fig. 6.2a).

Existen diferentes factores que van a influir en la variación del volumen de la celda con la concentración de Ba. En primer lugar el Ba^{2+} con mayor radio iónico que el La^{3+} (1.47 Å para el Ba^{2+} y 1.216 Å para La^{3+} (Shannon 1976)) producirá una expansión del volumen de la celda y en segundo lugar la pérdida de oxígeno de la red necesaria para que se siga conservando la neutralidad del cristal podría dar lugar a una contracción/expansión del volumen. Finalmente, una excesiva concentración de vacantes producirá una importante interacción de defectos vacante-dopante, disminuyendo también el volumen de la celda. Todos estos factores hacen que el parámetro de celda aumente con la concentración de Ba^{2+} hasta el límite de solubilidad, de manera casi lineal y por encima de esta composición hay una clara curvatura, apareciendo la impureza, BaMoO_4 (Fig. 6.3a). Estos resultados son bastante diferentes a los encontrados previamente por Tianmin *et al.*, donde la variación del parámetro de celda encontrado por estos autores es bastante inusual, aumentando hasta $x=0.04$, disminuyendo posteriormente hasta alcanzar un mínimo para $x=0.08$ y aumentando finalmente hasta el límite de solubilidad que fue encontrado para $x=0.2$ (Tianmin 2005). Este fenómeno lo han asociado a la variación de la concentración de vacantes de oxígeno y a la asociación de defectos ($\text{Ba}'_{\text{La}}\text{V}_\text{O}$ y $\text{La}'_{\text{La}}\text{V}_\text{O}$) al cambiar con el contenido de Ba en la estructura. Uno esperaría que la asociación de defectos fuese más importante cuanto mayor sea la concentración de dopante, por lo que no parece lógico pensar la existencia de una contracción de la estructura para concentraciones intermedias de Ba como proponen estos autores. Además, si este comportamiento fuese real debería observarse de igual manera para otros dopantes, tales como Sr^{2+} y K^+ , sin embargo, esto no parece ocurrir (Fig. 6.3a).

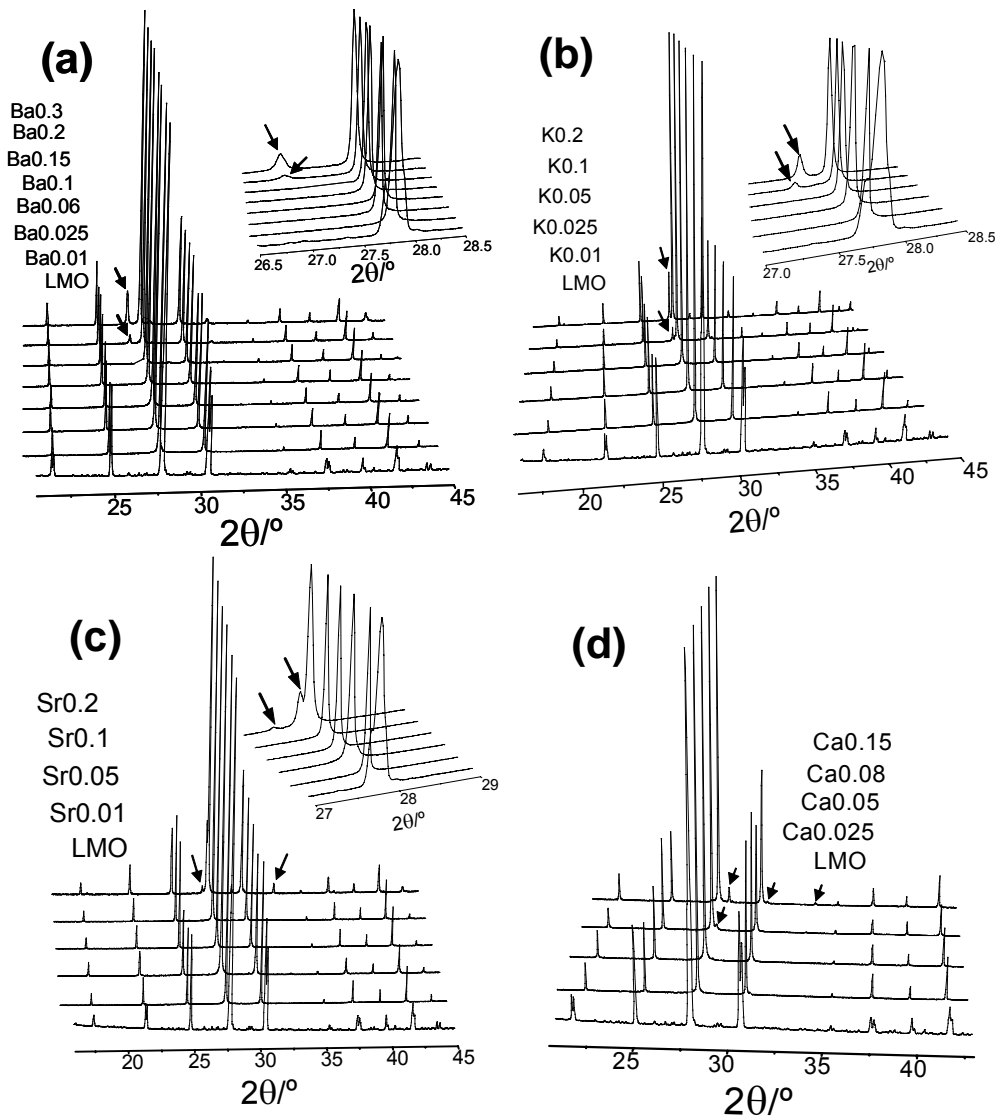


Fig. 6.2. Difractogramas para diferentes composiciones de la serie $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$, A= Ba^{2+} (a), K^+ (b), Sr^{2+} (c) y Ca^{2+} (d). Los picos indicados con una flecha corresponden a las impurezas que aparecen por encima del límite de solubilidad de cada serie.

6.1.2. Sustitución parcial de La^{3+} por K^+ .

Las fases dopadas con K, al igual que la de Ba, fueron calcinadas a 1223 K durante 5 h y presenta un límite de solubilidad de $x < 0.075$ (Fig. 6.2b). Por encima de esta concentración aparecen diferentes impurezas. Para $x=0.2$ aparece una única fase secundaria que no ha sido identificada en la base de datos cristalográfica ICSD-2004,

aunque ha podido ser indexada en una celda tetragonal, teniendo parámetros de celda similares a la impureza que aparece en la serie de Ba, (BaMoO_4): $a=5.4151(8)$ Å y $c=12.135(2)$ Å. Para menores concentraciones de potasio $0.075 < x < 0.2$ se distinguen al menos dos fases distintas de impurezas, siendo la principal la misma que se encontró para $x=0.2$ y otra que tampoco ha podido ser identificada.

El radio iónico de K^+ (1.55 Å), es mayor que el resto de cationes que se ha sustituido en la posición del lantano, por tanto, se esperaría una mayor expansión de la celda unidad. Sin embargo, se observa como el parámetro de celda aumenta con la concentración de K hasta alcanzar el límite de solubilidad ($x=0.075$) y permaneciendo constante para mayores concentraciones. El volumen de celda unidad es menor para el K^+ que para el Ba^{2+} a una misma concentración de dopante (Fig. 6.3a) y parece una consecuencia de la mayor concentración de vacantes que se introduce en la estructura con la introducción de K^+ .

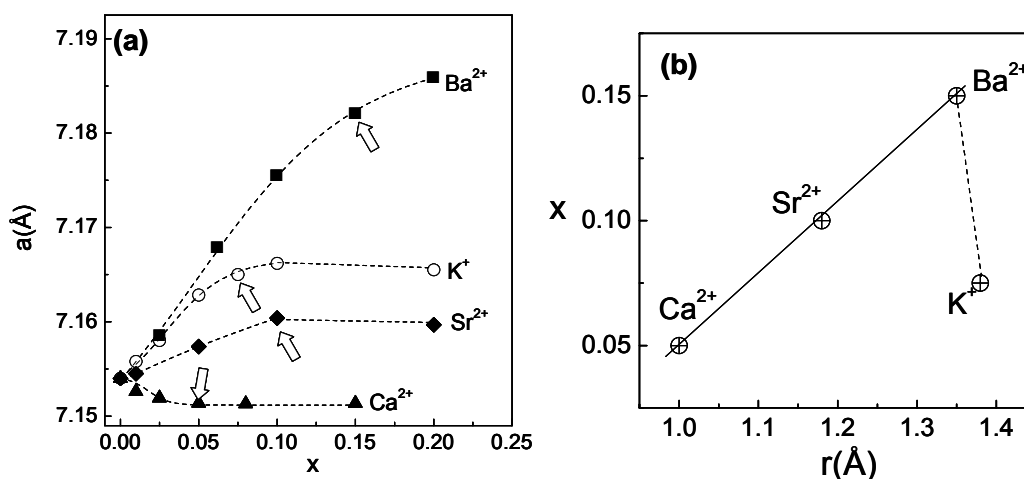


Fig. 6.3. Variación del parámetro de celda en función de la concentración de dopante (a), para las series $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9.5}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{K}, \text{Ba}$). Las fechas indican el límite de solubilidad para cada dopante. En la figura (b) se representa el límite de solubilidad para los diferentes cationes en función de su radio iónico.

6.1.3. Sustitución parcial de La^{3+} por Sr^{2+} .

La sustitución de Sr^{2+} por La^{3+} es posible hasta $x=0.1$, como han encontrado previamente otros autores (Subasri 2004). La fase que aparece por encima del límite de solubilidad ha sido identificada como: SrMoO_4 (ICSD #23700) con estructura tetragonal (s.g. $I4_1/a$) y parámetros de celda: $a=5.382411 \text{ \AA}$ y $c=11.96932(21) \text{ \AA}$, similar a la encontrada en la serie de K, Ba y Ca, descrita anteriormente. Esta fase secundaria se segrega también para $x>0.05$ cuando la temperatura de síntesis es inferior a 1223 K, al igual que ocurre en la serie de Nb estudiada en el capítulo anterior y en la de Ca que veremos a continuación. Después de calcinar a 1223 K para $x<0.05$ y 1373 K para $0.05 \leq x \leq 0.1$ desaparece la impureza SrMoO_4 y se estabiliza el polimorfo- β . Para $x>0.1$, aunque se aumentó la temperatura de síntesis no se consiguió una mayor solubilidad para el Sr, apareciendo siempre la impureza, SrMoO_4 , en igual porcentaje (Fig. 6.2c).

El parámetro de celda aumenta con el contenido de Sr^{2+} , en buen acuerdo con su mayor radio iónico comparado al La^{3+} y permaneciendo constante por encima de $x>0.1$. (Fig. 6.3a). También se observa que para una misma concentración de dopante el volumen de celda para la serie de Sr^{2+} es menor que para la serie de Ba^{2+} y K^+ , respectivamente.

6.1.3. Sustitución parcial de La^{3+} por Ca^{2+} .

El Ca^{2+} posee menor radio iónico que el La^{3+} encontrándose una solución sólida hasta $x=0.05$. Al igual que ocurre en la serie de Sr, a baja temperatura se segrega una fase secundaria, CaMoO_4 , (ICSD#23700) y es necesario calcinar hasta 1423 K para que desaparezca y se forme una solución sólida con el $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. El menor radio iónico del Ca^{2+} provoca una ligera disminución del parámetro de celda, al contrario de lo que sucede para las series de Sr^{2+} , Ba^{2+} y K^+ . El volumen de celda se mantiene constante por encima de $x>0.05$ y para mayores concentraciones aparece la impureza, CaMoO_4 . Debe mencionarse que el límite de solubilidad encontrado aquí, $x=0.05$, es más bajo que el encontrado por Susbari *et al.* $x=0.08$ (Susbari 2004).

En la Fig. 6.3b se muestra la variación del límite de solubilidad para el Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y K^+ con el radio iónico. Como se puede observar el límite de solubilidad aumenta para los metales alcalinotérreos, al aumentar el radio iónico, siendo de $x=0.05$ para el Ca^{2+} y $x=0.15$ para el Ba^{2+} , mientras que el K^+ con mayor radio iónico y estado de oxidación inferior, presenta una solubilidad cercana a $x=0.075$.

6.2. ANÁLISIS TÉRMICO.

Las medidas de DSC muestran que la transición de fase se suprime para concentraciones de dopantes mayores de $x > 0.01$, tal y como muestran las curvas de DSC de la Fig. 6.4a. La fase sin dopar, como habíamos estudiado anteriormente, presenta una transición de fase a 842 K durante el proceso de calentamiento. La introducción de un catión alcalino o alcalinotérreo provoca una disminución de dicha temperatura de transición hasta 725 K, disminuyendo drásticamente la entalpía de la transformación para concentraciones tan bajas como $x = 0.01$. Estas fases estudiadas por difracción de rayos-X no presentan en el *background* picos de superestructura, ni tampoco se observa una apreciable distorsión monoclinica, siendo los picos de difracción estrechos y simétricos. La presencia de este pequeño pico de DSC puede ser debido a la existencia de una pequeña fracción de cristalitos con superestructura, como consecuencia de que la pequeña cantidad de dopante introducido no es suficiente para estabilizar completamente al polimorfo- β . Puede ocurrir también un fenómeno parecido a la serie de tierras raras (ver capítulo VIII), donde la fase estabilizada a baja temperatura no es cúbica, sino pseudocúbica, y dando lugar a una transición de fase a alta temperatura. Esto explicaría también el hecho de que la transición de fase se desplace a menor temperatura, respecto a la fase sin dopar. Para concentraciones de dopantes mayores de $x > 0.01$ no se observa ningún pico en el DSC en todo el rango de temperatura estudiado, lo que parece indicar que el polimorfo de alta temperatura se ha estabilizado completamente.

La variación del volumen de celda unidad con la temperatura confirma los resultados obtenidos por DSC, no observándose el cambio brusco de volumen en torno a la transición de fase después de la introducción de estos dopantes (Fig. 6.4b). Por otro lado, la variación de los picos de difracción con la temperatura para K0.01 muestra que no hay desdoblamiento de los picos de difracción ni superestructura en todo el rango de temperatura, confirmándose la estabilización del polimorfo- β para bajas concentraciones de estos dopantes (Fig. 6.4c).

Se observa también en la variación del volumen con la temperatura que hay dos comportamientos lineales, por debajo y por encima de los 750 K, al igual que se observó para la serie de W y para el resto de fases con estructura β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Tal comportamiento parece ser atribuido a una expansión de la celda, de acuerdo con el modelo VTF que explicamos en el capítulo anterior (apartado 5.6.2).

Los coeficientes de expansión térmicos tienen valores similares para todas las composiciones, independientemente del dopante introducido. En la Tabla 6.1 se dan algunos valores para estas fases, variando entre $13.5\text{-}15.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en el rango de baja temperatura y aumentando hasta $16.8\text{-}20.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a alta temperatura.

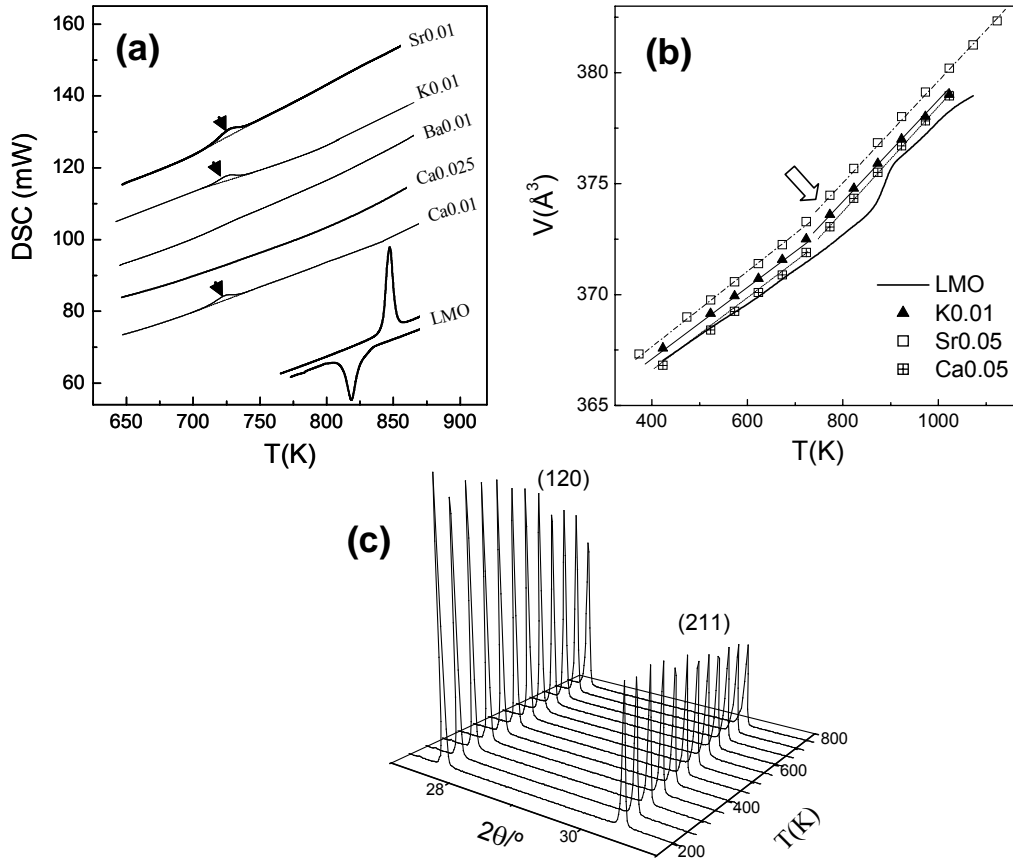


Fig. 6.4. Curvas de DSC (a) y variación del volumen de la celda unidad (b) para diferentes composiciones de la serie $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ (Ax). La figura (c) representa la variación con la temperatura de una región seleccionada de los difractogramas para una muestra de composición K0.01.

Tabla 6.1. Coeficientes de expansión térmicos determinados por difracción de rayos-X (α_L) y dilatometría ($\bar{\alpha}$), para diferentes composiciones de la serie $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ (Ax).

Composición	T(K)	$\alpha_L \cdot 10^6 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\bar{\alpha} \cdot 10^6 \text{ (K}^{-1}\text{)}$
LMO	298-823	--	14.1
	898-1073	--	18.0
K0.01	RT-723	14.8	15.2
	773-1023	19.8	18.8
Sr0.05	RT-673	14.9	15.3
	773-1123	20.5	18.7
Ca0.05	RT-723	15.3	15.4
	773-1023	21.7	19.3
Ba0.025	RT-723	14.8	14.9
	773-1023	20.8	19.4
W1.5	298-773	13.9	13.3
	823-1073	21.0	19.7
Sr0.1W1.5	RT-723	14.5	14.4
	773-1023	19.3	20.2

6.3. REFINAMIENTO RIETVELD.

El refinamiento Rietveld de estas fases se ha hecho como en capítulos previos, suponiendo una ocupación total para los cationes y para el oxígeno en la posición O1, mientras que los oxígenos en las posiciones O2 y O3 tienen una ocupación total del 50%. En el refinamiento se ha tenido en cuenta la menor estequiometría de oxígeno de estas fases debido a la sustitución del La^{3+} por cationes con menor estado de oxidación, lo que da lugar a una mayor concentración de vacantes de oxígeno en las posiciones de O2 y O3. En la Fig. 6.5 se dan varios ejemplos del refinamiento Rietveld para dos fases con diferente composición de Ba y se compara con el polimorfo- α indexado en una celda monoclinica. Se puede observar que el ajuste de los datos experimentales con el modelo estructural propuesto es razonablemente bueno para ambas fases dopadas. Los *insets* muestran una ampliación de los picos de difracción (120) y (231) en la que se puede observar que la distorsión monoclinica desaparece con la sustitución de Ba incluso para concentraciones tan pequeñas como $x=0.01$. En la Tabla 6.2 se dan los resultados del refinamiento Rietveld para diferentes composiciones de la serie $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$.

Tabla 6.2. Parámetros cristalográficos para diferentes composiciones de la serie $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba, K).

	Sr0.1	Ca0.05	K0.05	Ba0.01	Ba0.1	Ba0.15
<i>a</i> (Å)	7.1604(8)	7.1513(5)	7.1627(7)	7.1558(7)	7.1754(5)	7.1821(6)
La(4a)/A						
<i>x</i>	0.8529(2)	0.8552(6)	0.8522(4)	0.8545(5)	0.8537(5)	0.8554(5)
<i>B</i>	3.8(8)	4.2(1)	3.6(8)	3.9(1)	3.9(1)	4.1(1)
<i>Occ</i>	0.95	0.975	0.975	0.995	0.950	0.925
Mo(4a)						
<i>x</i>	0.16477(35)	0.1665(6)	0.1648(5)	0.1668(5)	0.1663(5)	0.1674(5)
<i>B</i>	4.7(1)	3.7(2)	4.1(1)	3.7(1)	3.9(1)	2.9(1)
<i>Occ</i>	1	1	1	1	1	1
O1(4a)						
<i>x</i>	0.298(1)	0.307(2)	0.306(1)	0.309(1)	0.305(1)	0.307(2)
<i>B</i>	0.30(3)	5.0(6)	2.1(4)	4.1(5)	4.1(5)	3.8(6)
<i>Occ</i>	1	1	1	1	1	1
O2(12a)						
<i>x</i>	0.982(4)	0.974(6)	0.962(3)	0.972(4)	0.964(5)	0.971(5)
<i>y</i>	0.184(5)	0.197(6)	0.191(3)	0.187(4)	0.185(5)	0.172(6)
<i>z</i>	0.356(4)	0.346(6)	0.351(3)	0.344(4)	0.345(5)	0.336(6)
<i>B</i>	4.2(5)	5.0(6)	2.1(4)	4.1(5)	4.1(5)	3.8(6)
<i>Occ</i>	0.52(2)	0.54(3)	0.57(2)	0.60(3)	0.53(3)	0.55(3)
O3(12a)						
<i>x</i>	0.932(5)	0.917(7)	0.902(3)	0.918(6)	0.917(6)	0.918(5)
<i>y</i>	0.716(4)	0.725(6)	0.694(8)	0.699(6)	0.718(5)	0.725(6)
<i>z</i>	0.555(5)	0.551(6)	0.559(8)	0.542(6)	0.549(5)	0.563(6)
<i>B</i>	4.2(5)	5.0(7)	2.1(4)	4.1(5)	4.1(5)	3.8(6)
<i>Occ</i>	0.44(2)	0.45(3)	0.41(3)	0.39(3)	0.45(2)	0.42(3)
$R_{wp}(\%)$	10.9	12.5	10.4	12.1	11.5	13.4
$R_{exp}(\%)$	8.25	10.33	15.2	10.3	9.7	9.5
$R_B(\%)$	7.4	4.3	5.7	4.8	5.7	8.7

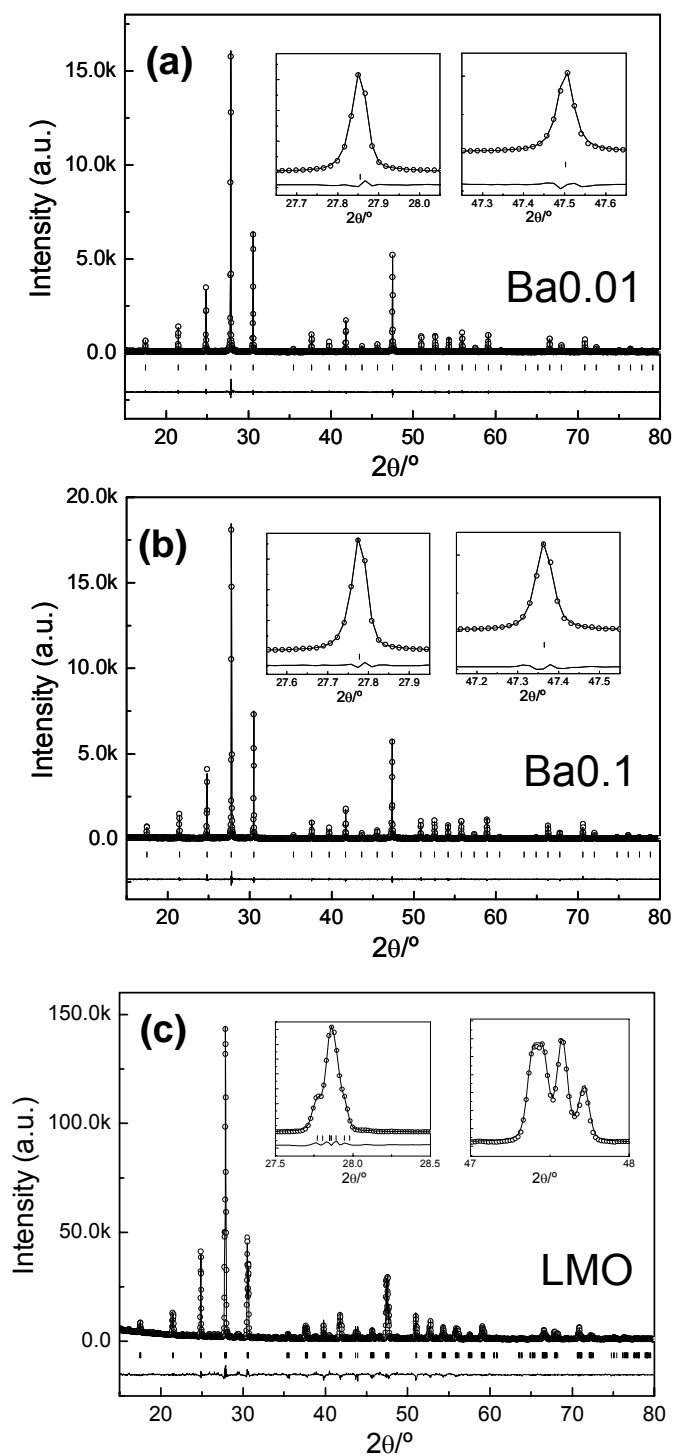


Fig. 6.5. Refinamiento Rietveld para dos fases con diferentes contenido en bario, Ba0.01 (a) y Ba0.1 (b) y polimorfo- α indexado en una celda monoclinica (c). Los *insets* muestran una ampliación de los picos de difracción (120) y (231).

6.4. CARACTERIZACIÓN POR TEM.

Los patrones de difracción de electrones (SAEDs) llevados a cabo para diferentes composiciones indican que la superestructura desaparece después de la introducción de estos dopantes, incluso para pequeñas concentraciones de los mismos. Sin embargo, un cuidadoso análisis de los SAEDs revela que existe una pequeña distorsión monoclinica para las fases con concentraciones pequeñas de dopante.

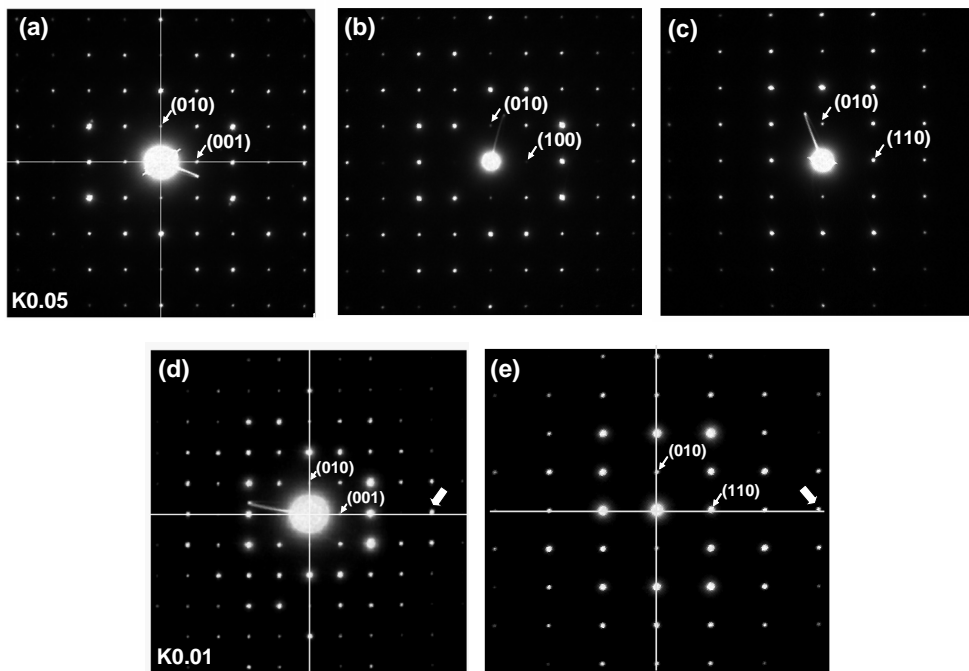


Fig. 6.6. Patrón de difracción de electrones para dos muestras dopadas con potasio en diferentes ejes de zona K0.05 (a), (b) y (c) y K0.01 (d) y (e).

En la Fig. 6.6 se presentan los SAEDs para dos muestras de composición K0.01 y K0.05 en diferentes ejes de zona. Los SAEDs para K0.05 indican que la fase es cúbica, no observándose una apreciable distorsión monoclinica en ninguno de los ejes de zona para diferentes cristalitos. Las líneas que se han trazado en los SAEDs a lo largo de las diferentes direcciones cristalográficas son perpendiculares entre sí. Sin embargo, para la muestra K0.01 se aprecia una pequeña distorsión, siendo el ángulo entre los planos (010) y (001) diferente de 90.0° . Esta distorsión fue estimada con un software de análisis de imágenes, siendo inferior a $0.1-0.2^\circ$. Una distorsión monoclínica de esta magnitud es

posible sin que sea apreciable por difracción de rayos-X. Se llevaron a cabo simulaciones de los patrones de difracción de rayos-X suponiendo una celda monoclinica con grupo espacial $P2_1$ y con parámetros de celda muy próximos $a \approx b \approx c$ y β variable entre 90.0 y 90.2°. Las simulaciones mostraron que una distorsión tan pequeña no es detectable por XRD, al menos con el equipo utilizado. Para hacer tales simulaciones se usaron los parámetros instrumentales obtenidos con un estándar (LaB_6) para el difractor Philips X'Pert Pro.

Las imágenes de HRTEM de alta resolución confirman aún más que el polimorfo- β se estabiliza con la introducción de estos dopantes por encima de una determinada concentración de los mismos. En la Fig. 6.7a y 6.7b se comparan dos imágenes de HRTEM en el eje de zona [100] para el polimorfo- α y - β , respectivamente. Se puede apreciar perfectamente en la (Fig. 6.7b) como el ordenamiento de superestructura desaparece con la introducción del dopante.

En las imágenes de HRTEM se hace también evidente la presencia de una ligera distorsión de la celda unidad, respecto a una cúbica, para las fases con bajo contenido en dopante. La Fig. 6.7c muestra una ampliación de una imagen en el eje de zona [100] en la que puede observarse que las columnas de átomos en las direcciones (010) y (001) son perpendiculares entre sí para K0.05, mientras que para una muestra con menor contenido en dopante, K0.01, las columnas de átomos no son exactamente perpendiculares (Fig. 6.7d), e indicando que la celda es pseudocúbica.

Debajo de las imágenes 6.7c y 6.7d se muestra una proyección de los mismos ejes de zona para las posiciones atómicas del La y Mo en la estructura $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, donde se aprecia la gran similitud con la imagen experimental de HRTEM. Los puntos en las imágenes de HRTEM corresponden a la función de onda generada por los átomos y por ejemplo, cada punto en la imagen 6.7c corresponde a un átomo de La y Mo próximos entre sí, los cuales no se separan en dos debido a la resolución limitada del equipo.

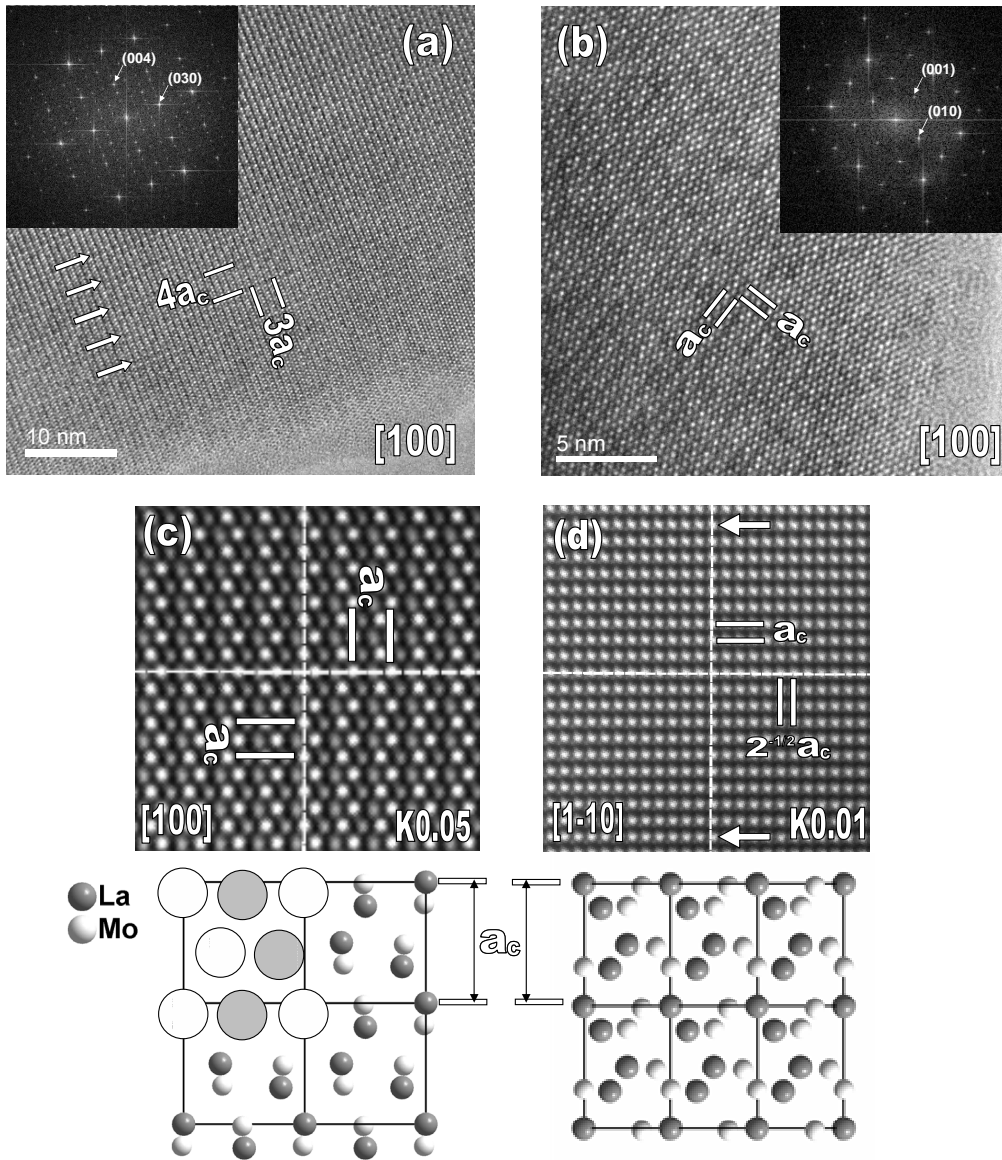


Fig. 6.7. Imágenes de HRTEM mostrando una vista del eje de zona [100] para el polimorfo- α con una celda $3a_c \times 4a_c$ (a) y una fase dopada con K0.05 en el mismo eje de zona y con celda cúbica $a_c \times a_c$ (b). Las imágenes (c) y (d) corresponden a una región ampliada de los ejes de zona [100] y $[1\bar{1}0]$ para las muestras K0.05 y K0.01, respectivamente. Se observa como las columnas de átomos no son exactamente perpendiculares para la muestra K0.01, siendo la celda pseudocúbica (d). En la parte inferior de las figuras (c) y (d) se representan las posiciones de los átomos desde la misma perspectiva que las imágenes, es decir, desde los ejes de zona [100] y $[1\bar{1}0]$, dibujadas con el programa de estructuras Diamond.

Debemos mencionar que la presencia de astigmatismo, desenfoque en las imágenes o movimiento/agitación de la partícula mientras se esta adquiriendo la imagen, puede dar lugar a una distorsión de la celda que no es real. No obstante, los SAEDs no deberían estar afectados por estos fenómenos, debido a que se realizan a menor magnificación. Estos resultados sugieren que para pequeñas concentraciones de dopante, sí bien la superestructura desaparece, la distorsión monoclínica permanece en menor magnitud comparado al polimorfo- α y disminuyendo al aumentar la concentración de dopante. Este mismo fenómeno fue también observado en el capítulo anterior en las fases dopadas con W y ocurre en mayor medida en las fases dopadas con Nd^{3+} , donde la distorsión monoclínica se puede incluso determinar por difracción de rayos-X, tal y como veremos en el capítulo VII.

6.5. SINTERIZACIÓN Y MICROESTRUCTURA.

Las curvas de sinterización para diferentes dopantes y para una misma concentración ($y=0.1$) se representan en la Fig. 6.8a. Se observa claramente como la muestra sin dopar comienza a sinterizar a menor temperatura que las muestras dopadas. Para una muestra doblemente dopada con W y Sr y composición, $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ ($\text{Sr}_{0.1}\text{W}_{1.5}$), la densificación comienza a más alta temperatura ~ 1100 K. Las curvas de velocidad de contracción indican, también, que el mínimo de T_m se desplaza a más alta temperatura con la introducción de estos dopantes. La fase ($\text{Sr}_{0.1}\text{W}_{1.5}$) presenta un temperatura de sinterización T_m más elevada que el resto de muestras (Fig. 6.8b).

Parece existir una dependencia entre la temperatura T_m y el radio iónico del catión introducido, de manera que cuanto mayor es el radio iónico del dopante, mayor es T_m (Fig. 6.8c). El aumento de T_m con el radio iónico se debe posiblemente a una mayor distorsión de la celda al introducir un catión de mayor tamaño en la posición del lantano, lo que dificulta la difusión de los diferentes cationes durante el proceso de sinterización. Una mayor concentración de dopante produce un aumento de T_m como se puede observar para la serie de Ba (Fig. 6.8d).

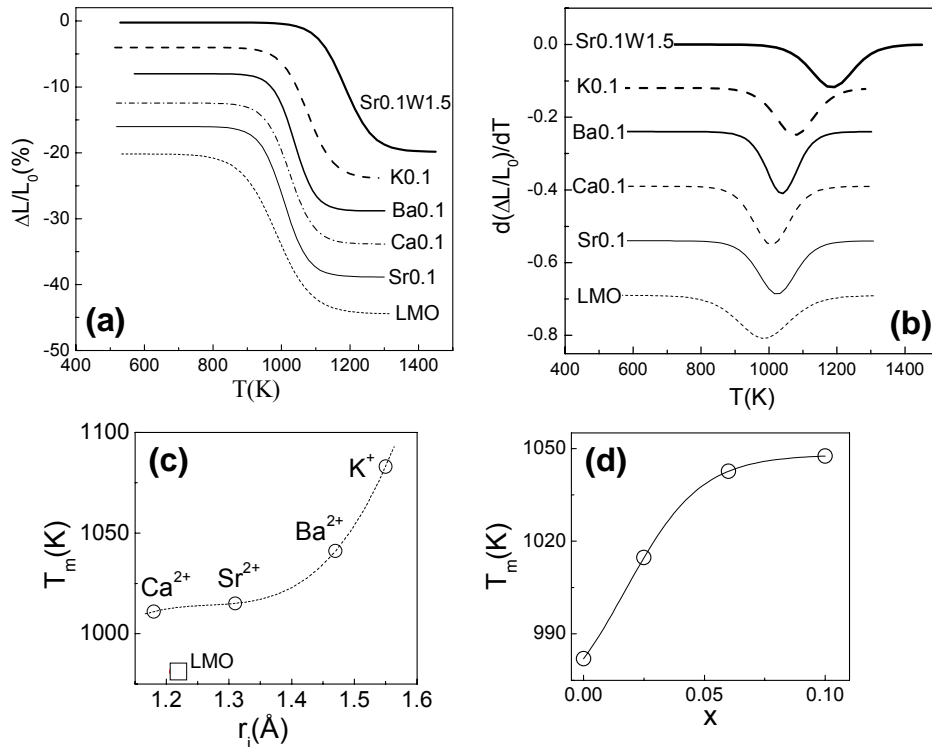


Fig. 6.8. Curvas de sinterización (a) y velocidad de sinterización (b) para diferentes muestras dopadas de composición $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ (A_x). Variación de la temperatura de máxima velocidad de contracción T_m con el radio iónico del dopante introducido (c) y variación de T_m con la concentración de Ba (d).

La microestructura de las diferentes pastillas no presenta importantes diferencias en su morfología, teniendo granos bien formados y conectados entre sí, y sin la presencia a simple vista de ningún tipo de segregaciones de fases.

Las densidades de todas las muestras de las diferentes series son superiores al 94%. En la Tabla 6.2 se da a modo de ejemplo las densidades relativas para muestras con diferentes composiciones de Ba después de sinterizar a 1223 K durante 5 h. Se puede apreciar en la Tabla 5.2 una ligera disminución de la densidad relativa con el aumento en el contenido de Ba, que parece una consecuencia del aumento de T_m . Para la fase dopada simultáneamente con W y Ba la temperatura de sinterización ha tenido que aumentarse hasta 1373 K para conseguir una densidad relativa comparable a las muestras que contienen solamente Ba (Tabla 6.2).

El tamaño de grano en las pastillas sinterizadas, está influenciado, tanto por la temperatura de sinterización, como por el dopante introducido. La fase sin dopar presenta un tamaño de grano medio comprendido entre 10-15 μm después de sinterizar a 1223 K durante 5 h (Fig. 6.9a) y a la misma temperatura de sinterización las fases dopadas con Ba

presentan menor tamaño de grano, inferior a las 10 μm y disminuyendo con la concentración del mismo (Fig. 6.9d y 6.9e).

Las fases dopadas con Sr^{2+} y Ca^{2+} tuvieron que ser sinterizadas a 1323 y 1423 K, respectivamente, ya que por debajo de esta temperatura aparecen impurezas de $(\text{Ca,Sr})\text{MoO}_4$, tal y como comentamos anteriormente. Las fases dopadas con Ca presentan un tamaño de grano mayor $\sim 10\text{-}15 \mu\text{m}$, como consecuencia de la mayor temperatura de sinterización (Fig. 6.9c).

La muestra con mayor contenido en potasio, K0.1, presenta un tamaño de grano bastante pequeño, pero con una distribución amplia entre 2 y 8 μm (Fig. 6.9c). Esto parece ser consecuencia de la mayor temperatura T_m de este material, y a la presencia de $\sim 10\%$ de impurezas para esta composición que deben afectar al crecimiento de grano.

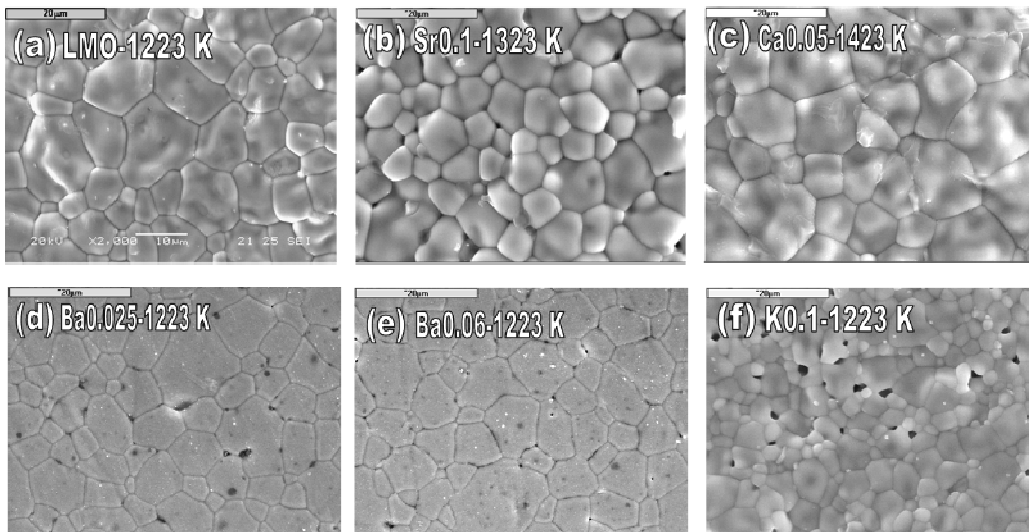


Fig. 6.9. Imágenes de SEM para pastillas con diferente composición y temperatura de sinterización (ver Figura).

Tabla 6.3. Valores de densidad teórica d_{th} , experimental d_{exp} y relativa ρ para diferentes pastillas de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$.

composición	T_{sint} (K)	$d_{th}(\text{g/cm}^3)$	$d_{exp}(\text{g/cm}^3)$	$\rho(\%)$
LMO	1223	5.55	5.30	96.0
Ba0.01	1223	5.56	5.27	94.5
Ba0.025	1223	5.55	5.29	95.3
Ba0.06	1223	5.53	5.32	96.2
Ba0.1	1223	5.51	5.21	94.5
Ba0.15	1223	5.50	5.16	93.8
Ba0.1W1.5	1373	6.85	6.4	93.4

6.6. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.

6.6.1. Espectroscopía de impedancia.

Los espectros de impedancia representativos para diferentes composiciones de la serie $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ se presentan en la Fig. 6.10. En todos los espectros se pueden observar los distintos procesos característicos a baja temperatura: el interior de grano, límite de grano a alta frecuencia y los procesos de electrodo a baja frecuencia. A alta temperatura como ya se ha comentado anteriormente predominan los efectos de electrodo y solo se puede obtener la conductividad total del electrolito.

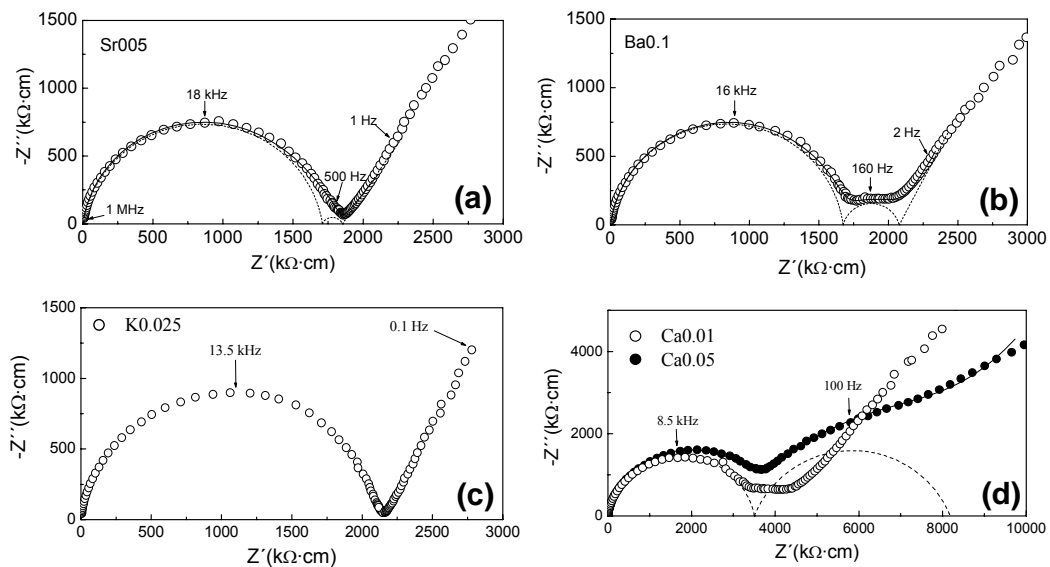


Fig. 6.10. Espectros de impedancia para muestras dopadas con diferentes metales alcalinos y alcalinotérreos: Sr0.05 (a), Ba0.1 (b), K0.025 (c) y Ca0.05 (d) a 573 K. Las líneas continuas corresponden al ajuste obtenido con circuitos equivalentes y la discontinua es la representación de cada proceso por separado. La contribución del límite de grano para Ca0.05 aparece solapada con los procesos de electrodo, siendo el ajuste no demasiado bueno.

En las muestras dopadas con Sr, Ba y K, la principal contribución a la resistencia del material es la de interior de grano, el proceso de límite de grano apenas es detectable con respecto al de interior de grano (Fig. 6.10a, 6.10b y 6.10c). Las fases de Ca presentan para bajas concentraciones de este elemento una contribución de límite de grano pequeña, mientras que para mayores concentraciones $x \geq 0.05$, aparece una contribución de límite de grano bastante importante que solapa con los procesos de electrodo. El solapamiento de los procesos de límite de grano y de electrodo es un grave inconveniente a la hora de ajustar con circuitos equivalentes y diferenciar ambos procesos, de tal manera que no se

ha podido obtener con precisión los valores de resistencia de límite de grano en el rango de baja temperatura mediante el ajuste con circuitos equivalentes. Sin embargo, a alta temperatura la contribución del electrolito y los electrodos se puede diferenciar, permitiendo obtener la resistencia total a partir del corte de los procesos de electrodo con el eje real Z' . La importante contribución del límite de grano para las fases con Ca ($x \geq 0.05$), a pesar de que fueran sinterizadas a muy alta temperatura, posiblemente sea una consecuencia de la impureza, CaMoO_4 , que se forma a muy baja temperatura durante la sinterización y no desaparece hasta ~ 1423 K. Segregaciones de esta impureza en el límite de grano pueden dar lugar a un aumento considerable de la resistencia eléctrica en esta región.

Las representaciones de Arrhenius de la conductividad total para las diferentes composiciones se presentan en la Fig. 6.11, donde se observa que la transición de fase se anula para todos estos dopantes, aumentando la conductividad en la zona intermedia de temperaturas respecto a la fase sin dopar. Se puede observar también en los Arrhenius de la conductividad dos tipos de comportamientos, uno lineal a baja temperatura y una curvatura por encima de los 800 K. Esta curvatura en el Arrhenius parece estar asociado a un cambio en el mecanismo de conducción, desde térmicamente activado a baja temperatura a térmicamente asistido (VTF) a alta, como consecuencia de un aumento del volumen de la celda unidad al aumentar la temperatura (Fig. 6.4b) produciendo una mejora de la conductividad, tal y como se estudió en el capítulo V (ver apartado 5.6.2).

No se aprecian cambios considerables en los valores de conductividad total para las diferentes composiciones. Esto es contradictorio con los resultados inicialmente publicados por Goutenoire *et al.* y Wang *et al.* donde observaron una gran influencia del dopante sobre la conductividad (Goutenoire 2001, Wang 2005). Esto es debido como ya se ha comentado anteriormente a la microestructura de las muestras, donde las pastillas porosas preparadas por Goutenoire *et al.* conducen a una importante disminución de la conductividad. La dependencia de la microestructura sobre la conductividad total en los materiales LAMOX ha sido también estudiada por diferentes autores (Georges 2005a, Yang 2005, Marrero-López 2004a, 2005a, 2006b) y se ha encontrado que una alta porosidad reduce de manera considerable la conductividad.

Wang *et al.* encontraron también que el K producía una disminución considerable de la conductividad, incluso para pequeñas concentraciones del mismo. Los resultados encontrados aquí son muy diferentes a los encontrados por estos autores, y la conductividad de las fases dopadas con K sigue siendo elevada con valores de $0.045\text{-}0.07$ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 973. Estas diferencias encontradas con respecto a otros trabajos, como ya comentamos anteriormente, se debe a la microestructura y porosidad de las pastillas.

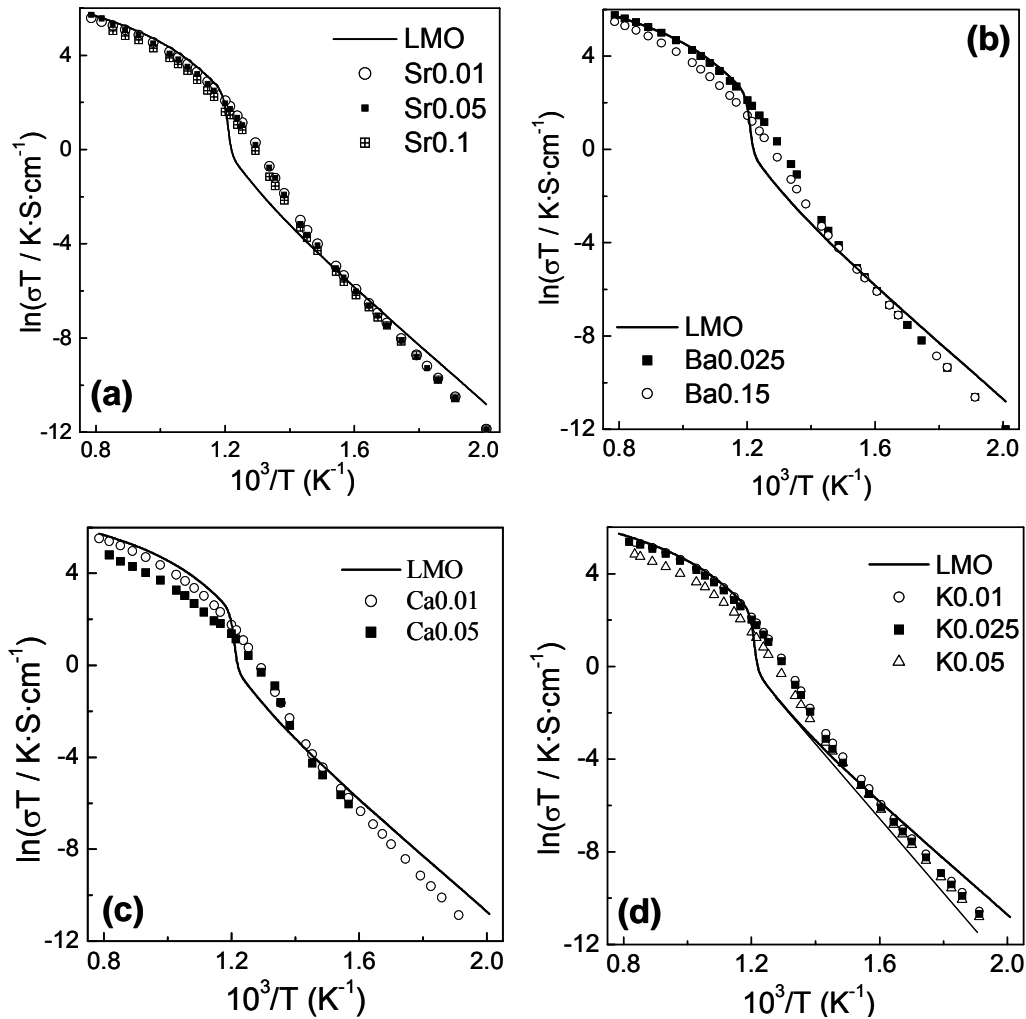


Fig. 6.11. Representación de Arrhenius de la conductividad total para diferentes composiciones de la serie $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$, $\text{A}=\text{Sr}$ (a), Ba (b), Ca (c) y K (d).

La conductividad total a baja temperatura es básicamente la misma para todas las composiciones estudiadas, y curiosamente las mayores diferencias parecen encontrarse a alta temperatura. Este comportamiento es diferente a la mayoría de los electrolitos, como por ejemplo, los basados en la zirconia y la ceria, donde a baja temperatura una mayor concentración de dopante produce una asociación de defectos entre el dopante y las vacantes de oxígeno, limitando el movimiento de éstas últimas y produciendo una disminución de la conductividad. A alta temperatura, sin embargo, la asociación de defectos tiende a desaparecer, participando todas las vacantes de oxígeno en la conducción y teniendo todas las composiciones valores de conductividad similares (Wang

1981). Según estos resultados, la vacantes extrínsecas introducidas por estos dopantes en el $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ no producen una mejora en la conductividad, siendo las vacantes intrínsecas de este material las responsables de la alta conductividad iónica. No parece tampoco que exista asociación de defectos después de la introducción de estos dopantes a baja temperatura ya que no hay cambios importantes en la conductividad, aunque a alta temperatura si parece que hay diferencias entre las fases con alto y bajo contenido de dopante.

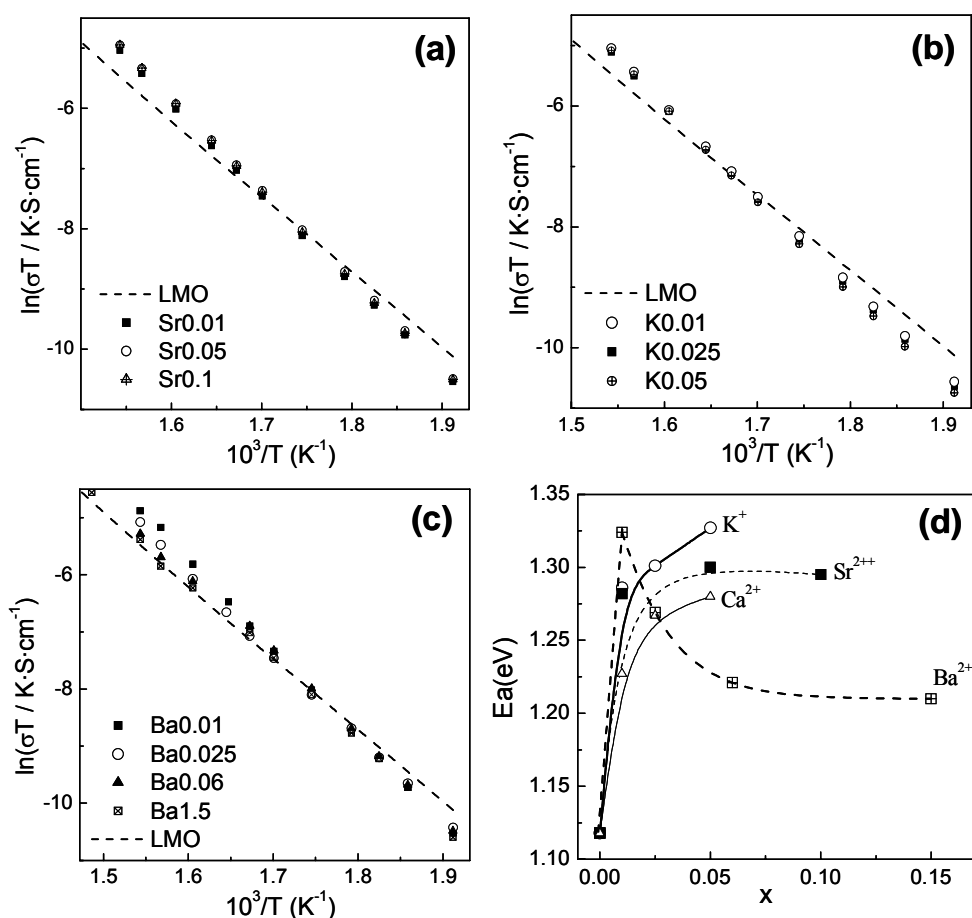


Fig. 6.12. Variación de la conductividad de interior de grano para las diferentes series $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$, A=Sr (a), K(b) y Ba(c) y dependencia de la energía de activación del interior de grano con la concentración de dopante (d).

Los Arrhenius de la conductividad del interior de grano, apenas se ven influidos por el dopante y la concentración del mismo (Fig. 6.12a-c), especialmente para las fases dopadas con Sr y K, donde la conductividad del interior de grano es prácticamente la

misma, en el rango de temperatura comprendido entre 523 y 673 K, donde se pueden diferenciar los diferentes procesos asociados al electrolito. Las fases de Ba presentan una mayor diferencia al aumentar la temperatura, siendo menor la conductividad del interior de grano con la concentración.

La estabilización del polimorfo- β con estos dopantes produce un aumento en la energía de activación en la región de baja temperatura con respecto a la fase sin dopar. En la Fig. 6.12d puede observarse como la energía de activación del interior de grano aumenta con la concentración de dopante (1.2-1.35 eV para las fases dopadas y 1.1 eV para la fase sin dopar). Para la serie de Ba, sin embargo, la energía de activación aumenta inicialmente y luego disminuye para $x \geq 0.025$ y esto podría estar relacionado con el mayor volumen de celda unidad de esta serie.

La variación de la conductividad del interior de grano a una temperatura constante de 723 K se presenta en la Fig. 6.13a, en función del contenido en dopante. Puede observarse como la conductividad del *bulk* aumenta inicialmente al estabilizar el polimorfo- β , pero una mayor sustitución de dopante produce una disminución de la conductividad, tendiendo a alcanzar un valor constante cuando se supera el límite de solubilidad. Este comportamiento es parecido al encontrado para otros electrolitos, como los basados en la zirconia, ZrO_2 , y el óxido de bismuto, Bi_2O_3 , donde la mayor conductividad se consigue con la mínima concentración de dopante necesaria para estabilizar la fase de alta temperatura (Etsell 1970).

En la región de alta temperatura, la fase sin dopar presenta un valor de conductividad cercano a $0.08 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 973 K (Fig. 6.13b). La conductividad de las fases dopadas disminuye con la concentración de dopante, respecto a la fase sin dopar, permaneciendo constante por encima del límite de solubilidad y con valores de: $0.06 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para Sr0.1; $0.04 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para Ba0.15; $0.045 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para K0.05; y $0.03 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para Ca0.05. A pesar de que la conductividad para la serie $La_{2-x}A_xMo_2O_{9-\delta}$ disminuye ligeramente respecto a la fase sin dopar, los valores de conductividad que se obtienen siguen siendo elevados cuando se compara a la mayoría de los conductores de ión óxido en este rango de temperatura: 0.036 S/cm para la $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ (Mogensen 2000) y 0.02 S/cm para la YSZ (Arai 1992) a 973 K.

En la Fig. 6.13c se representa la variación de la conductividad del bulk en función del radio iónico, para una concentración constante de dopante ($x=0.05$) y temperatura

(723 K). Se aprecia claramente como la conductividad presenta un máximo próximo al radio iónico del Sr^{2+} . Esto parece ser principalmente debido a la mayor similitud entre el radio iónico del La y el Sr, de manera que la sustitución de este elemento produce una menor distorsión de la red, mientras que el K^+ con mayor radio iónico y menor estado de oxidación distorsiona mucho más su entorno produciendo una menor movilidad de los iones óxido. Este resultado es similar al encontrado en muchos otros electrolitos, donde los mayores valores de conductividad se consiguen cuanto más próximo es el radio iónico del dopante al que sustituye, como por ejemplo el Sc^{3+} en ZrO_2 (Inaba 1996) y el Sr^{2+} en LaGaO_3 (Ishihara 1994).

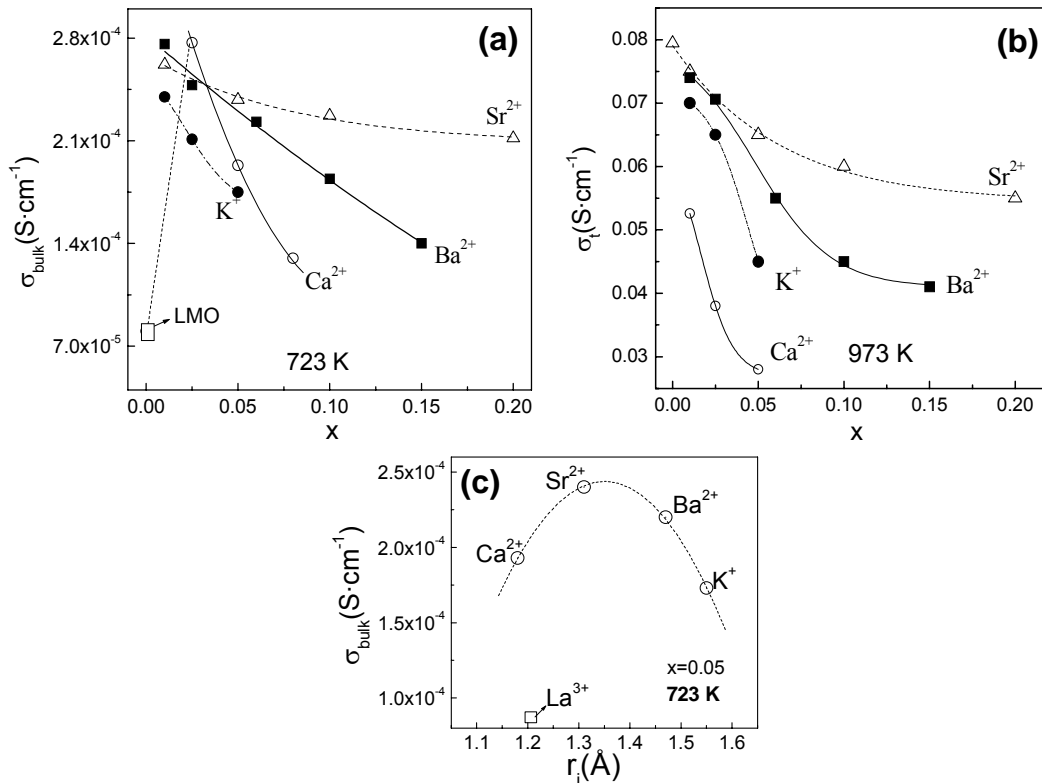


Fig. 6.13. Variación de la conductividad de interior de grano a 723 K (a) y conductividad total a 973 K (b), en función de la concentración de dopante, para la serie $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$. El gráfico (c) muestra la variación de la conductividad del interior de grano con el radio iónico del dopante, para una misma concentración ($x=0.05$) y temperatura (723 K).

6.6.2. Estabilidad en condiciones reductoras.

La fase con mayor contenido en dopante de cada una de las respectivas series fue reducida a 948 K durante unas 20 h en una atmósfera seca de 5% H₂-Ar. Todas estas muestras fueron reducidas simultáneamente en las mismas condiciones para poder comparar como afecta la reducción a la estructura. Después de la reducción, la muestra sin dopar era de color negro, mientras que el resto de muestras presentaban diferentes tonalidades de color gris, dependiendo del tipo de dopante introducido.

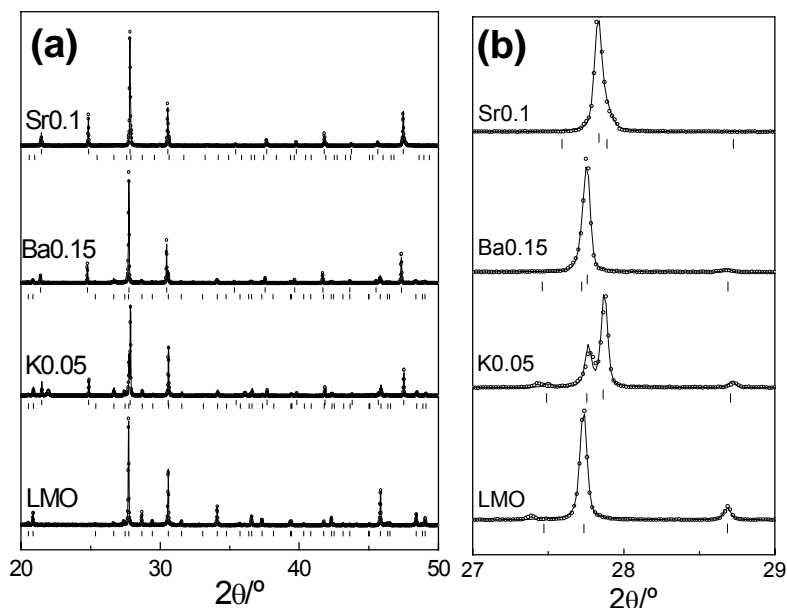


Fig. 6.14. Patrones de difracción de rayos-X para diferentes fases de la serie La_{2-x}A_xMo₂O_{9-δ} reducidas en una atmósfera seca de 5% H₂-Ar a 948 K (a). La figura (b) muestra la ampliación de los picos de difracción para que se pueda visualizar con mayor detalle la mezcla del polimorfo-β y La₇Mo₇O₃₀.

Los difractogramas muestran que la fase sin dopar se ha reducido completamente a La₇Mo₇O₃₀, mientras que el resto de muestras presentan mezcla del polimorfo-β y de esta fase reducida en diferente proporción, dependiendo del dopante (Fig. 6.14). La variación del volumen de celda unidad después de la reducción es de tan solo un 0.02-0.04% mayor que el volumen de celda inicial. El porcentaje de fase La₇Mo₇O₃₀ estimado también por XRD es del 40% para K0.05, 30% para Ba0.15, 25% para Ca0.05 y 10% para Sr0.1. Estos valores están en buen acuerdo con los obtenidos después de reoxidar las muestras en aire en un TGA (Fig. 6.15), donde la fase de Sr presenta una menor pérdida de estequiometría de oxígeno y evidentemente la fase sin dopar la que más. Se aprecia también una clara dependencia entre el radio iónico y la pérdida de estequiometría de

oxígeno de estas muestras (Fig. 6.15b), existiendo un mínimo para el Sr^{2+} y aumentando para los cationes con mayor y menor radio iónico que éste. Este comportamiento es similar al encontrado para la conductividad y parece ser debido a que el Sr^{2+} introduce una mayor concentración de vacantes en la estructura con una menor distorsión de la celda, cuando se compara a los otros dopantes. En los materiales basados en la ceria ocurre algo similar, la mayor estabilidad en condiciones reductoras se consigue al dopar con Sm^{3+} , debido precisamente a la mayor similitud del radio iónico del Ce^{4+} con el Sm^{3+} .

Las mismas fases después de reducir a 973 K no se vuelven amorfas, a diferencia de lo que ocurre con la fase sin dopar, sin embargo, el porcentaje de fase reducida $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ aumenta considerablemente.

De estos resultados queda claro que la introducción de vacantes en la estructura $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ evita la pérdida de oxígeno en condiciones reductoras, aunque se forma una fracción de la fase $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$, a pesar de que la pérdida de estequiometría de oxígeno sea inferior a $\delta < 0.1$, mientras que las fases dopadas con W pueden perder hasta $\delta < 0.5$ sin que cambie la estructura. Esto implica que el rango de estabilidad de estos materiales en 5% H_2 húmedo es por debajo de 923 K.

Podría pensarse que dopando simultáneamente con W y un metal alcalinotérreo, se conseguiría mejorar la estabilidad en condiciones reductoras de estos materiales y evitar la aparición de conductividad tipo-n. En base a esta hipótesis se han preparado dos nuevas fases: $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{9-\delta}$ (Ba0.1W1.5) y $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{9-\delta}$ (Sr0.1W1.5).

La pérdida de estequiometría de oxígeno, δ , determinada por titulación coulombimétrica a una temperatura de 1173 K, se presenta en la Fig. 6.16. La fase que contiene Sr^{2+} presenta menor pérdida de estequiometría que la fase sin dopar, pero esta pérdida de estequiometría sigue siendo mucho mayor comparada a la fase con alto contenido en W. Las fases doblemente dopadas con Sr y W presentan prácticamente la misma pérdida de estequiometría que las dopadas únicamente con wolframio. Esto resultados parecen indicar que, al menos a alta temperatura, el efecto de la introducción de vacantes en la estructura no es suficiente para evitar la pérdida de oxígeno, pero sí a menor temperatura, como vimos anteriormente a través del estudio de estabilidad en condiciones reductoras. El mismo efecto ocurre con la sustitución de W, donde a alta temperatura la reducción ocurre prácticamente a la misma presión parcial de oxígeno que para la muestra sin dopar. Para un mejor estudio de estas fases en condiciones reductoras se han llevado a cabo medidas de conductividad total en una atmósfera húmeda de 5% $\text{H}_2\text{-Ar}$ a diferentes temperaturas.

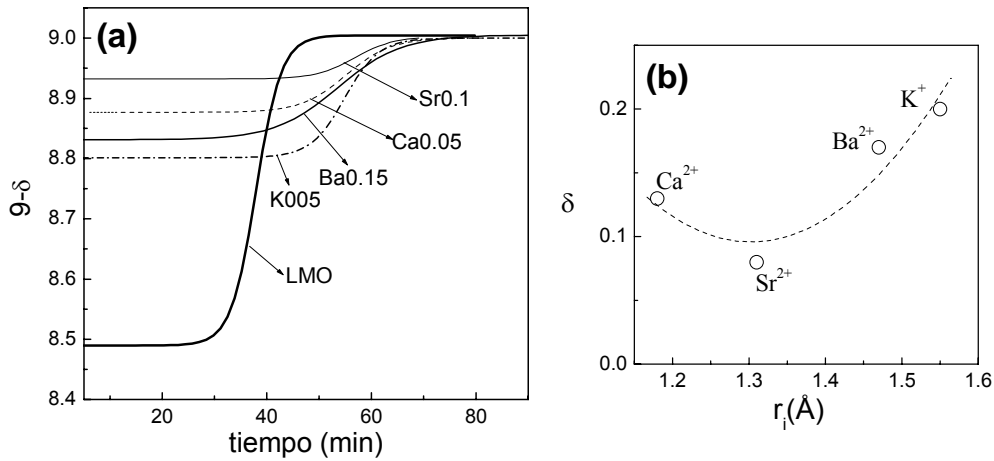


Fig. 6.15. Variación del contenido de oxígeno durante el proceso de reoxidación para muestras $La_{2-x}A_xMo_2O_{9-\delta}$ previamente reducidas en 5% H_2 -Ar (a) y pérdida de estequiometría δ en función del radio iónico (b).

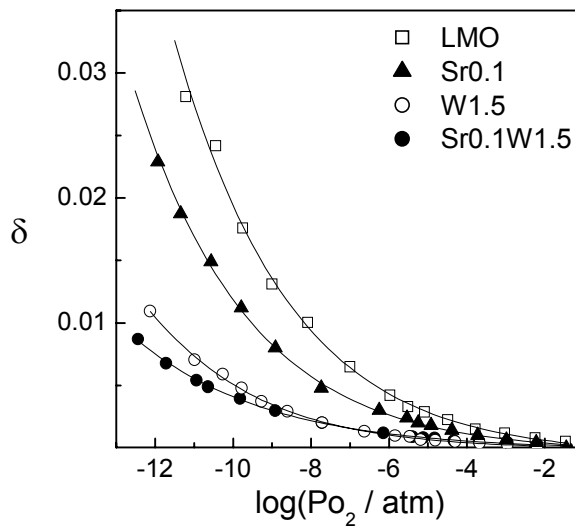


Fig. 6.16. Pérdida de estequiometría de oxígeno para diferentes muestras a 1173 K.

6.6.3. Conductividad en condiciones reductoras.

La conductividad de diferentes muestras ha sido estudiada por espectroscopía de impedancias bajo un caudal constante de 3% H_2O +5% H_2 +Ar, entre 973 y 523 K. Las muestras fueron reducidas durante varias horas a una temperatura constante y la conductividad fue adquirida en función del tiempo. La muestra sin dopar experimenta un

claro aumento de la conductividad transcurridas varias horas a 923 K, mientras que las fases dopadas con metales alcalinos o alcalinotérreos no cambian significativamente su conductividad en las mismas condiciones (Fig. 6.17a). La fase más estable en condiciones reductoras es la de composición Sr0.1W1.5, está muestra se dejó reduciendo durante más de 13 h a 973 K y la variación de conductividad fue de tan solo un 5% (Fig. 6.17b).

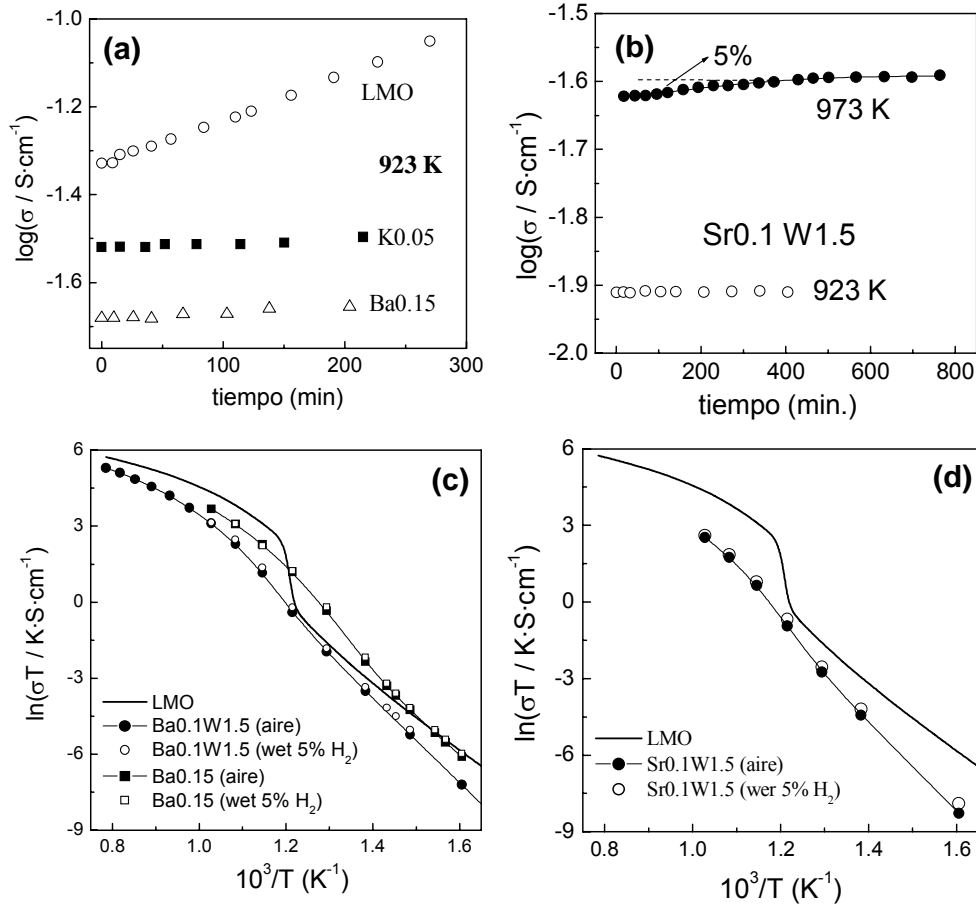


Fig. 6.17. Variación de la conductividad bajo un caudal constante de 3% $\text{H}_2\text{O}+5\% \text{H}_2$ -Ar a 923 K, para tres muestras de composición: LMO, K0.05 y Ba0.15 (a) y Sr0.1W1.5 a 973 y 923 K (b). Arrhenius de la conductividad en diferentes atmósferas de aire y 3% $\text{H}_2\text{O}+5\% \text{H}_2$ -Ar, para diferentes muestras (c) y (d).

Después de que las muestras fueran reducidas durante varias horas a alta temperatura se hicieron las medidas de conductividad, enfriando con una rampa de estabilización de 45 min para cada medida. De esta manera se obtuvieron los Arrhenius de las Figuras 6.17c y 6.17d. Las fases doblemente dopadas con W^{6+} y Ba^{6+} presentan

menor conductividad que las dopadas solamente con Ba^{2+} (Fig. 6.17c), pero aún así su conductividad sigue siendo bastante alta, 0.16 S/cm a 1273 K y 0.023 S/cm a 973 K para Ba0.1W1.5. No se aprecia una importante variación de la conductividad por debajo de 923 K, tanto en aire como en hidrógeno diluido, para ambas fases, Ba0.15 y Ba0.1W1.5. Lo mismo ocurre para la muestra de composición, Sr0.1W1.5, con valores de conductividad en aire menor que para la muestra únicamente dopada con Sr^{2+} o sin dopar, tal y como se aprecia en la Fig. 6.17d. Tampoco para esta muestra hay una apreciable variación de la conductividad en atmósfera de aire o hidrógeno diluido.

6.6.4. Números de transporte iónico.

Los números de transporte iónicos, t_o , fueron determinados para dos muestras diferentes Sr0.1 y Sr0.1W1.5 bajo diferentes gradientes de P_{O_2} , usando el método modificado de *emf* propuesto por Gorelov.

En la Fig. 6.18a se presenta la variación de los números de transporte para Sr0.1 y en la Fig. 6.18b para Sr0.1W1.5. Para ambas muestras, los números de transporte disminuyen con la temperatura, pero permaneciendo por encima de 0.98 bajo un gradiente de presiones parciales de oxígeno de $O_2(1 \text{ atm})/aire(0.21 \text{ atm})$ hasta 1173 K. Bajo un gradiente de $Ar(10^{-5} \text{ atm})/aire(0.21 \text{ atm})$ hay una disminución de t_o , pero manteniendo un valor superior a 0.97 hasta 1173 K.

En hidrógeno diluido el número de transporte a 873 K es de 0.95 para Sr0.1, disminuyendo rápidamente al aumentar la temperatura, hasta 0.92 a 923 K, siendo esta la temperatura máxima donde el material es estable en 5% H_2+Ar . Por encima de 923 K los valores de t_o siguen siendo altos, aunque se esperaría que fuesen mucho menores al superar el límite de estabilidad y producirse la reducción del Mo^{6+} . Esto es debido a la cinética tan lenta de reducción del material, si la muestra se hubiese dejado bajo este gradiente de P_{O_2} durante un periodo de tiempo más largo, el número de transporte hubiese descendido de manera considerable.

La muestra que contiene wolframio, Sr0.1W1.5, presenta números de transporte iónicos más altos en hidrógeno diluido, siendo superior a 0.94 por debajo de 973 K. En la Fig. 6.18c se compara los números de transporte obtenidos con el método de Gorelov y el *emf* clásico ($t_o^{obs} = E_{th}/E_{obs}$). Como se puede apreciar existen diferencias bastante importantes al usar uno u otro método y esto es consecuencia de una alta polarización de

electrodos a baja temperatura. Además, la resistencia de polarización aumenta en condiciones reductoras (ver Fig. 5.26c). En la Fig. 6.18c se observa que el número de transporte sin corregir por la polarización de electrodo t_o^{obs} es de 0.75 a 873 K, aumentando a 0.9 a 923 K. A mayor temperatura y al contrario de lo esperado se produce una clara disminución de t_o^{obs} . Esto podría ser consecuencia de algún tipo de degradación en la superficie de la pastilla en contacto con la atmósfera reductora o bien reacción con los electrodos de Pt, ambos efectos producirían un aumento de la resistencia de polarización.

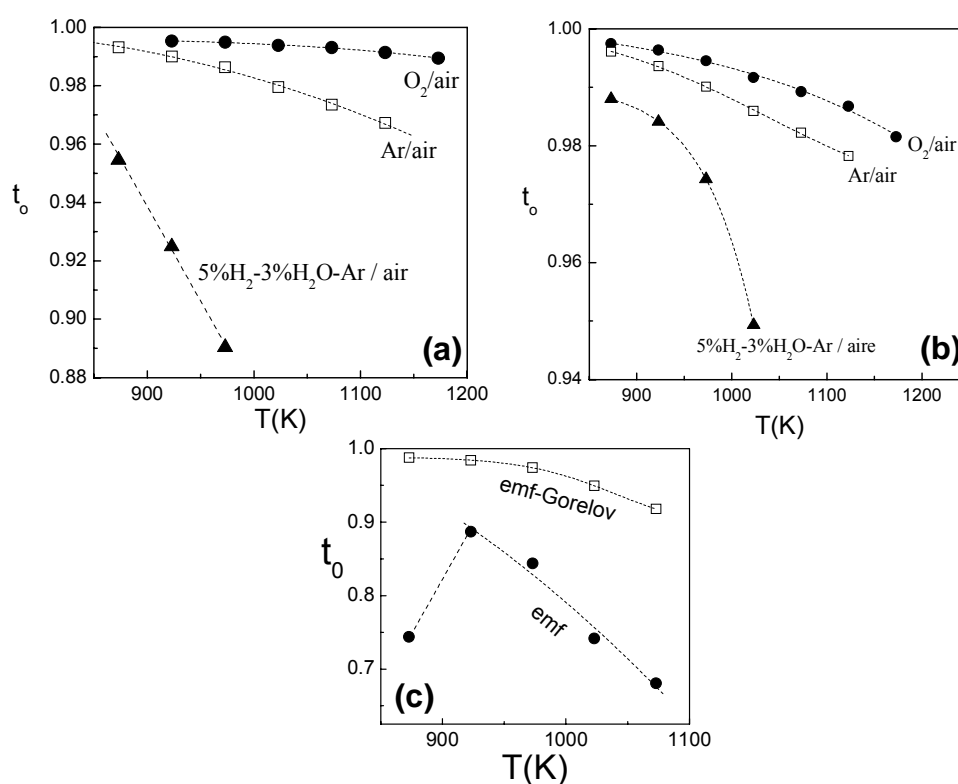


Fig. 6.18. Números de transporte iónico obtenidos para Sr0.1 (a) y Sr0.1W1.5 (b) con el método emf modificado y emf clásico (c), bajo diferentes gradientes de Po_2 .

Estos resultados confirman que la introducción de vacantes en la estructura $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ mejora ligeramente la estabilidad en condiciones reductoras a baja temperatura sin afectar seriamente a la conductividad total. Sin embargo, la estabilidad no aumenta significativamente cuando se compara a las fases con alta concentración de W. Las

vacantes extrínsecas introducidas en la estructura- β con estos dopantes retardan ligeramente la reducción del molibdeno, pero en las fases que contienen W, éste elemento no se reduce, tal y como vimos a partir de las medidas de XPS, aumentando por tanto la distancia media Mo-Mo, lo que conlleva a una disminución de la contribución electrónica. Puesto que el molibdeno es el único elemento que se reduce, al menos en la región de Po_2 estudiada, hubiese sido interesante preparar fases que contenga solo W^{6+} (sin Mo^{6+}). Esto sería posible estabilizando el polimorfo $\beta\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ a temperatura ambiente con la introducción de un metal alcalino o alcalinotérreo en la posición del La^{3+} . Esto deja abierta la posibilidad de crear una nueva familia de conductores iónicos a partir de la estabilización del polimorfo $\beta\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ isoestructural con $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, como estudiamos anteriormente en el capítulo V (Fig. 5.9b).

CAPÍTULO VII

Estudio de la Serie $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$

En los capítulos V y VI se ha estudiado el efecto que tiene la sustitución catiónica parcial de determinados metales de transición, alcalinos y alcalinotérreos sobre la estructura y la conductividad del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Otros posibles sustituyentes en la posición del La^{3+} son otros lantánidos, cuyo radio iónico varía entre 1.21 Å para el La^{3+} hasta 1.03 Å para el Lu^{3+} (Shannon 1976). El similar radio iónico y las similares características de los elementos lantánidos, permite a priori una amplia sustitución parcial de estos elementos en la estructura $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Existen dos trabajos previos en la literatura donde se han hecho sustituciones con elementos de tierras raras en $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$. Las sustituciones hechas por Tsai *et al.* han sido $\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, estudiándose tan solo una composición ($x=0.1$) (Tsai 2005a). Estos autores afirman que estas sustituciones producen un aumento de la conductividad, especialmente para el Er^{3+} y Dy^{3+} . Sin embargo, observaron que existía un cierto fenómeno de histéresis, tanto en las medidas de conductividad como de expansión térmica de estos materiales, lo que parecer indicar que la transición de fase no está totalmente estabilizada. El hecho de estudiar tan solo una composición para cada dopante ($x=0.1$), no permite concluir si la transición de fase se suprime realmente con estos dopantes o bien si esta concentración no es lo suficientemente alta para estabilizar completamente al polimorfo- β . En otro trabajo se ha estudiado como afecta la sustitución del Sm^{3+} , tanto a la estructura, como a la conductividad, encontrándose que para una sustitución con samario superior a $x>0.1$ se estabiliza el polimorfo- β y mejorándose también significativamente la conductividad con respecto al compuesto original (Yang 2005b). Estos dos trabajos son bastante contradictorios entre sí, además de estar incompletos en cuanto se refiere a la caracterización estructural y térmica, por tanto una correcta caracterización de estos materiales es deseable para determinar el efecto de estos sustituyentes sobre la estructura y conductividad del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Por otro lado, las propiedades fotoluminiscentes del molibdeno y del wolframio hacen que los materiales que contienen a estos elementos presenten interesantes aplicaciones ópticas. Existen en la bibliografía numerosos molibdatos y wolframatos con importantes propiedades fotoluminiscentes y aplicaciones de interés en diversos dispositivos, tales como, materiales activos para láseres, detectores de centelleo, etc. Entre estos materiales caben destacar: PbWO_4 (Yang 2003, Pontes 2003), CdWO_4 (Garces 2003), $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Yi 2002), $\text{KLn}(\text{MO}_4)$ con $\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Lu}$ y $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ (Macalik 2002), $\text{Na}_3\text{Pr}(\text{MoO}_4)_4$ (Van Vliet 1990). Todos estos materiales se caracterizan por tener una banda de absorción muy ancha en la región del ultravioleta, de manera que la energía absorbida en esta banda puede ser transferida a iones ópticamente activos, como por ejemplo Eu^{3+} , dando lugar a una importante emisión en el visible de color rojo, para el caso particular del Eu^{3+} . Actualmente el material más utilizado que emite en color

rojo es el $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ (Shinoya 1999), sin embargo, su tiempo de vida es bastante corto bajo una irradiación prolongada en el ultravioleta (UV). Por esta razón existe la necesidad de encontrar nuevos materiales que absorban radiación en el UV y emitan en el rojo, y en este sentido los óxidos parecen ser los más adecuados, especialmente molibdatos, wolframatos y vanadatos, por presentar una banda muy intensa de transferencia de carga entre el metal y el oxígeno.

Además, los materiales nanocristalinos suelen tener propiedades ópticas diferentes de los macrocristalinos, como consecuencia de un cambio en las condiciones del confinamiento cuántico de las muestras (Bhargava 1997, Vais 2005). Los efectos del confinamiento cuántico conducen a nuevas propiedades de los materiales nanoestructurados, como por ejemplo en los tiempos de emisión, eficiencia cuántica de luminiscencia (Sun 1999, Suryananayana 1995, Kruis 1998), tiempos rápidos de recombinación (Hase 1990) e interesantes comportamientos ópticos no lineales (Wakefield 1999), además de producirse una modificación en la estructura de las bandas. El método de liofilización permite obtener materiales nanocristalinos que al dopar con lantánidos ópticamente activos como el Eu^{3+} , podría dar lugar a materiales con propiedades interesantes.

En este capítulo se ha estudiado el efecto que tienen diferentes dopantes: Nd, Sm, Gd, Eu y Er sobre la estructura del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, determinándose el límite de solubilidad para cada uno de estos elementos. Estos materiales han sido caracterizados por difracción de rayos-X y electrones, análisis térmico y espectroscopía de impedancias, para estudiar los efectos de estos dopantes sobre la transición de fase y la conductividad. Finalmente se ha hecho un estudio por espectroscopía óptica de la fase sin dopar, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, y dopada con Eu^{3+} .

7.1. ANÁLISIS ESTRUCTURAL

La síntesis de los materiales de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ dopados con tierras raras se ha hecho, a partir del método de liofilización sin EDTA. Los materiales usados para la síntesis han sido, el óxido de molibdeno y los correspondientes óxidos lantánidos (ver apéndice A), siendo estos últimos solubles en medio ligeramente ácido a $\text{pH}\sim 3-4$. Después del proceso de liofilización todos los precursores fueron calcinados a 673 K durante 5 h; posteriormente los polvos policristalinos fueron prensados bajo una presión de ~ 130 MPa en pastillas de 10 mm de diámetro y 1.5-2 mm de espesor y sinterizadas finalmente a 1223 K durante 5 h. Después de la sinterización, las pastillas fueron molidas en un mortero de ágata y el polvo resultante fue calcinado de nuevo a 1223 K durante 1 h y enfriado lentamente a 1-2 K/min hasta temperatura ambiente, para asegurar una estequiometría de oxígeno lo más cercana posible al equilibrio a esta temperatura.

7.1.1 Difracción de rayos-X

Los patrones de difracción de rayos-X para diferentes composiciones de las respectivas series se muestran en la Fig. 7.1. Para la fase sin dopar se observan claramente los picos de superestructura y desdoblamiento de los mismos, que indican la presencia de una pequeña distorsión monoclinica. En cambio, para las fases dopadas, tanto los picos de superestructura como la distorsión desaparecen gradualmente con la introducción de dichos dopantes (*inset* Fig. 7.1a), no apreciándose picos extra comparado el polimorfo- β , por encima de una determinada concentración.

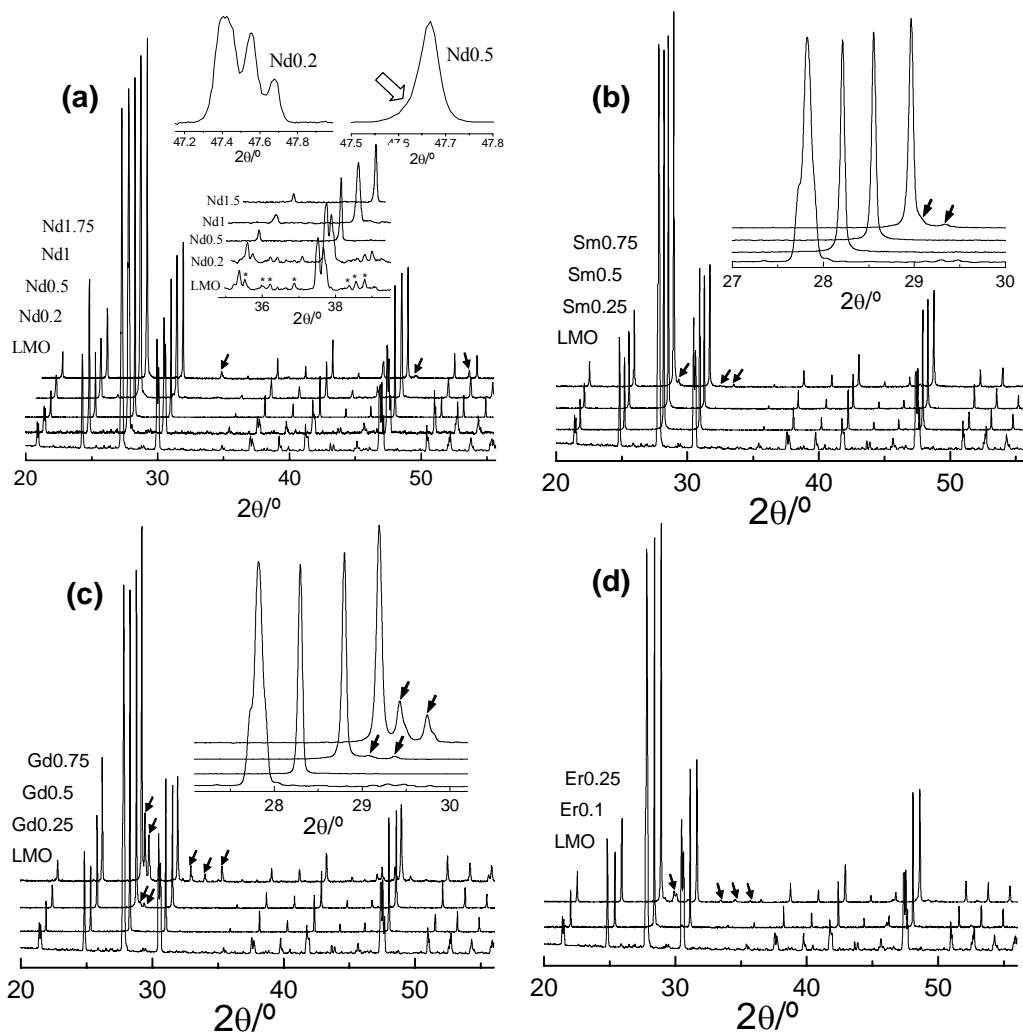


Fig. 7.1. Patrones de difracción de rayos-X para la serie $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ $\text{Ln} = \text{Nd}$ (a), Sm (b), Gd (c) y Er (d). Las impurezas que aparecen por encima del límite de solubilidad se indican con una flecha. Los *insets* muestran una ampliación de los difractogramas con los picos de difracción más importantes de dichas impurezas.

Para las fases dopadas con Nd, los picos de superestructura y distorsión monoclinica desaparecen para $x > 0.5$ (Fig. 7.1a), para los otros dopantes la superestructura desaparece a menor concentración, como es el caso del Er^{3+} , donde no se aprecian picos extras para concentraciones tan bajas como, $x = 0.1$ (Fig. 7.1d). Esto es debido a la mayor diferencia del radio iónico del Er^{3+} con respecto al La^{3+} (1.06 Å para el Er^{3+} y 1.21 Å para el La^{3+}) que produce un mayor cambio de la celda unidad y estabiliza el polimorfo- β para una menor concentración de dopante.

A pesar de que el desdoblamiento de los picos de difracción no son claramente visibles por encima de una determinada concentración, se observa que muchos de ellos son asimétricos (*inset* Fig. 7.1a), de manera similar a como ocurre en las fases dopadas con W para $y < 0.5$, lo que parece sugerir que estas fases no pueden ser consideradas exactamente cúbicas.

El límite de solubilidad se ha representado en función del radio iónico del sustituyente en la Fig. 7.2a. Como se puede apreciar, el límite de solubilidad aumenta de manera casi exponencial con el radio iónico. Las principales impurezas que aparecen por encima del límite de solubilidad han sido identificadas como: $\text{Nd}_6\text{MoO}_{12}$ (Savin 1989), Gd_2MoO_6 (Tyulin 1987), Sm_2MoO_6 (Gallagher 1973) y Er_2MoO_6 (Gallagher 1973). La estructura de estas fases no está resuelta y no aparece en la base de datos cristalográfica ICSD, pero sí aparece indexada en la ICDD-PDF (2003). Los picos de difracción más importantes de estas impurezas se han indicado con flechas en la Fig. 7.1 y los *insets* muestran una ampliación de la región del difractograma donde aparecen las reflexiones de mayor intensidad. Conviene destacar que el límite de solubilidad encontrado aquí es bastante mayor que el encontrado por otros autores. Georges *et al.* han reportado para el Nd^{3+} un límite de solubilidad de $x = 1$ usando el método de síntesis cerámico, mientras que aquí el límite de solubilidad se extiende hasta casi $x = 1.75$ (Georges 2003b). Por otro lado, para la serie de Sm el límite de solubilidad dado por Yang *et al.* es de $x = 0.4$ y con el método de liofilización se alcanza un valor cercano a $x = 0.75$ (Yang 2005b). El mayor límite de solubilidad encontrado en este trabajo se debe al diferente método de síntesis utilizado, donde las fases preparadas por el método de liofilización se obtienen a más baja temperatura y menor tiempo de reacción. Además, cuando estas fases son calcinadas a muy alta temperatura y durante un periodo de tiempo prolongado comienzan a aparecer impurezas, incluso para muy bajas concentraciones de estos dopantes, indicando que estas fases son inestables a alta temperatura. Este mismo fenómeno ha sido encontrado en otros compuestos con estructura tipo cuspidina, $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2$ preparados por el método de liofilización y que no pudieron ser sintetizadas por el método cerámico (Martín-Sedeño 2006). Esta fase es inestable por encima de 1273 K descomponiéndose en la perovskita,

NdAlO_3 y el óxido, Nd_2O_3 , de manera similar a como ocurre en las fases estudiadas en este capítulo.

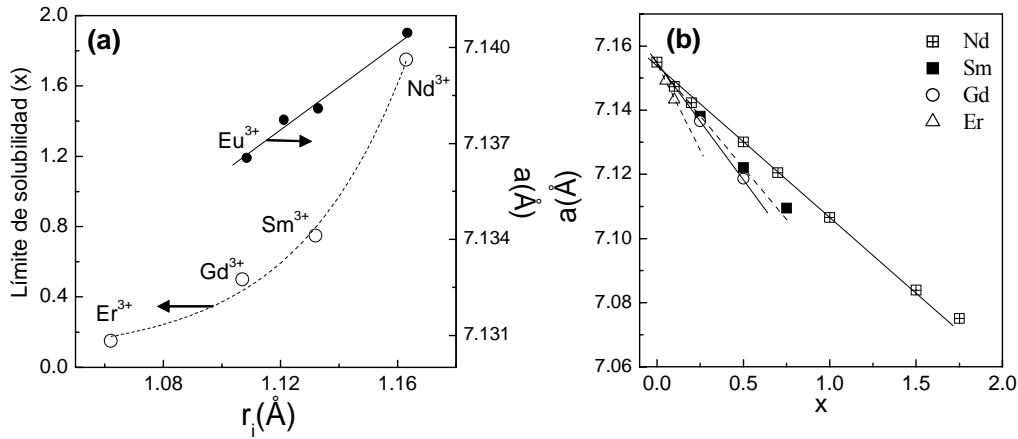


Fig. 7.2. Dependencia del límite de solubilidad y parámetros de celda para ($x=0.25$) en función del radio iónico del lantánido en $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ (a) y variación del parámetro de celda con la concentración de dopante (b).

La variación del parámetro de celda para una concentración constante de dopante ($x=0.25$) presenta una dependencia lineal con el radio iónico del lantánido (Fig. 7.2a). De manera similar, la variación del parámetro de celda con la concentración de dopante disminuye linealmente para todos ellos, en buen acuerdo con la ley de Vegard (Fig. 7.2b). Esto resultados confirman la presencia de una solución sólida en todo el rango de concentraciones estudiado.

Dos ejemplos de los refinamientos Rietveld para una composición de Nd y otra de Sm se presentan en la Fig. 7.3. En el refinamiento Rietveld para la fase Nd1 puede observarse como algunos picos de difracción presentan una importante asimetría y aunque esta puede ser ajustada bastante bien refinando los parámetros de asimetría del Fullprof, los factores de acuerdo R son bastante elevados ($R_{\text{wp}}=21.0$, $R_{\text{F}}=8.3$ y $R_{\text{exp}}=13.1$). Esto sugiere que existe una cierta desviación de la simetría cúbica en estas fases, de manera similar a como ocurre en las fases dopadas con W. La asimetría en los picos de difracción podría ser explicado por la presencia de pequeños microdominios o a una distribución de diferentes tamaños de los mismos, dando lugar a una estructura promedio por difracción de rayos-X diferente de la cúbica, aunque la celda unidad dentro de dichos dominios si lo fuese. Sin embargo, las imágenes de HRTEM no muestran la presencia de dominios en ninguno de los cristales estudiados, como veremos más adelante. Para la fase con composición Sm0.25, los factores de acuerdo R son mejores ($R_{\text{wp}}=12.2$, $R_{\text{F}}=5.6$ y

$R_{\text{exp}}=12.8$). y esta asimetría no parece tan importante, aunque hay que destacar que el difractograma para esta muestra fue adquirido con un paso 2θ mayor (0.016° para Sm0.25 y 0.008° para Nd1) y posiblemente esto hace que no se aprecie tan claramente esta asimetría.

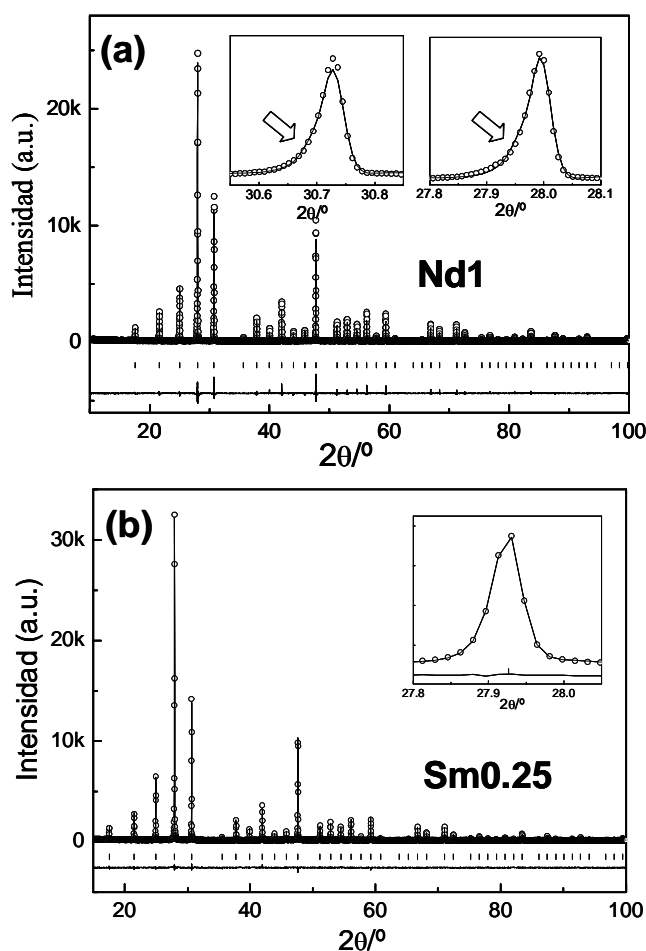


Fig. 7.3. Refinamiento Rietveld para dos composiciones del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$, Nd1 (a) y Sm0.25 (b).

Las fases dopadas con Nd, a pesar de que no presentan a simple vista desdoblamiento de los picos de difracción para $x>0.5$, fueron indexadas en una celda monoclinica (Fig. 7.4) y aunque el refinamiento no mejoró significativamente, se aprecia claramente como la distorsión monoclinica disminuye al aumentar el contenido en Nd, asemejándose más a una celda cúbica. El ángulo β para $x=0.5$ es del orden de 90.1° , siendo esta distorsión apenas perceptible por rayos-X, debida a la limitada resolución del

equipo utilizado. El uso de otras técnicas con mayor resolución, como radiación de sincrotrón sería de gran utilidad para el estudio de estas fases.

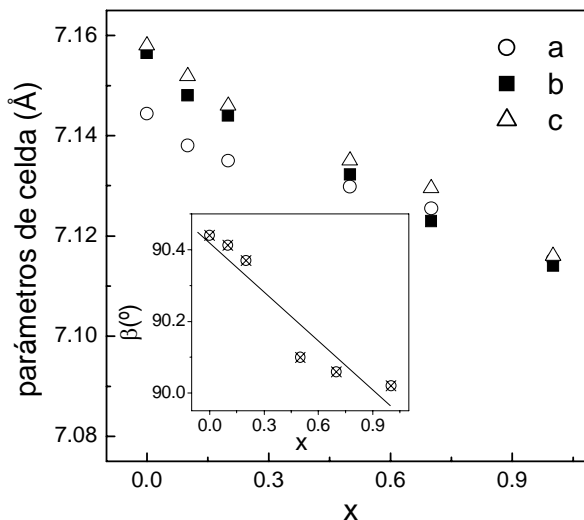


Fig. 7.4. Variación de los parámetros de celda para $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ en función del contenido en Nd considerando una celda unidad monoclinica.

7.1.2. Difracción de electrones e imágenes de TEM.

El estudio llevado a cabo por difracción de electrones para las fases que contienen Nd muestra que no hay superestructura en ninguno de los cristalitas estudiados (Fig. 7.5), pero a pesar de que desaparece la superestructura sigue observándose la distorsión monoclinica pero en menor magnitud. En la Fig. 7.5a se puede observar como las distancias entre reflexiones en las direcciones (100) y (010) no son equivalentes, las líneas que se han trazado son perpendiculares entre sí y tienen igual longitud. El aumento en el contenido en Nd reduce la distorsión, siendo casi inapreciable por difracción de electrones para Nd1.5 (Fig. 7.5c).

En las imágenes de HRTEM tampoco se observa ningún tipo de ordenamiento de superestructura, ni se aprecia la presencia de dominios en ninguno de los cristalitas estudiados que pudiesen explicar la asimetría en los picos de difracción por rayos-X, aunque la celda unidad fuese realmente cúbica. Las imágenes de HRTEM para dos muestras Nd0.5 y Nd1.5 en diferentes ejes de zona se presentan en la Fig. 7.6. En estas figuras puede observarse que para el eje de zona [100] la imagen real y simulada

coinciden bastante bien para Nd1.5 (Fig. 7.6a), lo que indica que la desviación con respecto a una celda cúbica es muy pequeña. Las simulaciones hechas en dos ejes de zona [101] y [021] para Nd0.5 muestran que existen algunas diferencias con la imagen experimental. En el eje de zona [101] (Fig. 7.6b), el contraste entre la imagen simulada y real no es bueno y las posiciones de las columnas de átomos tampoco coinciden correctamente. La “barritas” que aparece en la imagen real corresponde a dos átomos muy próximos entre sí que no se separan debido a la limitada resolución del equipo, y correspondería a un punto blanco y otro oscuro en la imagen simulada. En la Fig. 7.6c la columnas de átomos formas filas a lo largo de la dirección (021) y perpendicular a la (100), existiendo una mayor separación entre cada dos filas de átomos, mientras que en la imagen simulada los planos de átomos están igualmente espaciados en la dirección (100). Estos resultados sugieren que para baja concentración de Nd el modelo estructural propuesto por XRD se desvía ligeramente del real, mientras que para alta concentración las fases pueden ser consideradas pseudocúbicas.

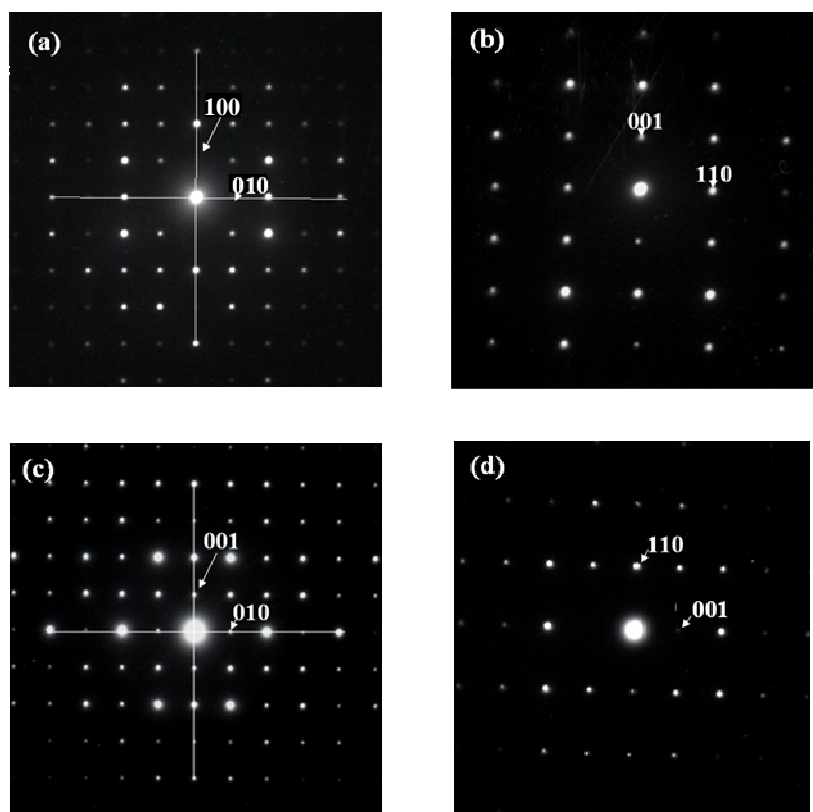


Fig. 7.5. Patrones de difracción de electrones en diferentes ejes de zona para Nd0.5 (a) y (b) y Nd1.5 (c) y (d).

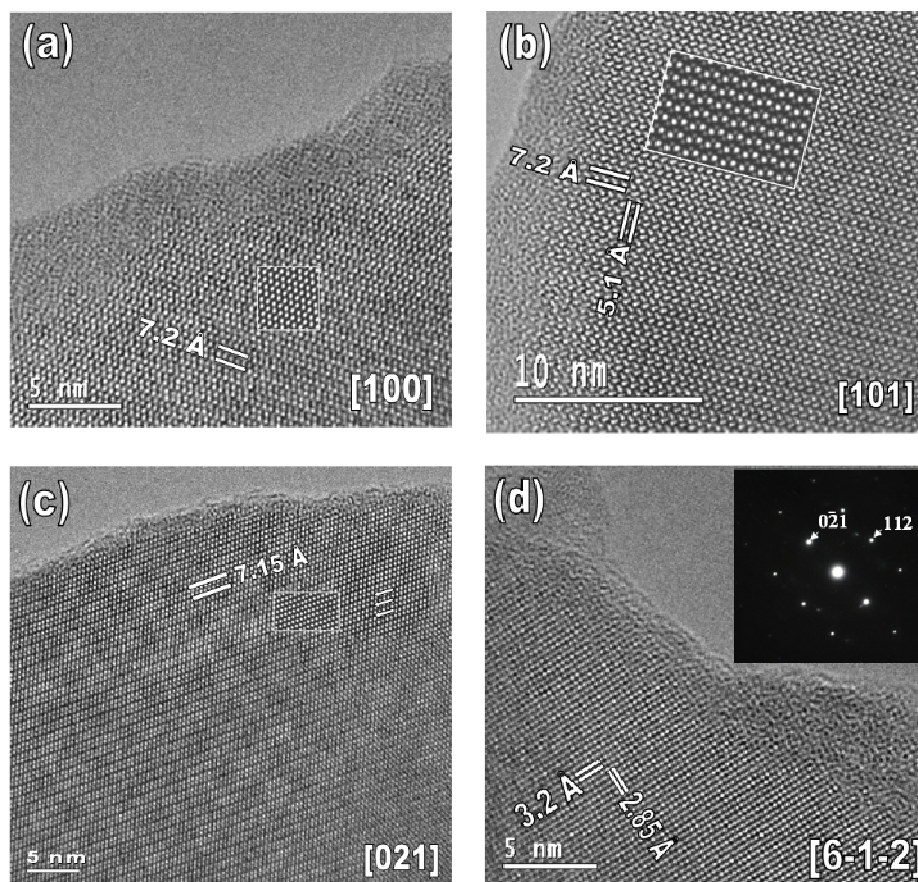


Fig. 7.6. Imágenes de HRTEM mostrando una vista de los ejes de zona [100] para Nd1.5 (a), [101] para Nd0.5 (b), [021] para Nd0.5 (c) y [6-1-2] para Nd1.5 (d). Las imágenes en recuadro blanco corresponden a las simulaciones hechas con el programa MacTempas.

7.2 ANÁLISIS TÉRMICO.

Las curvas de DSC para la serie dopada con Nd se presenta en la Fig. 7.7a. Estas curvas muestran la transición de fase reversible para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ con una histéresis térmica, como corresponde a una transición de primer orden. La sustitución parcial de La^{3+} por Nd^{3+} parece que no suprime totalmente la transición de fase, como se muestra en la Fig. 7.7a. El pico en las curvas de DSC se hace más ancho y pequeño, pero sigue siendo visible para concentraciones de Nd tan altas como $x=1.5$. Para el resto de lantánidos se observa un comportamiento similar, presentando todas las fases un pequeño pico en las curvas de DSC. En la Fig. 7.7b se muestran como ejemplo los DSC para los extremos de las diferentes series con mayor concentración de dopante.

La temperatura de la transición de fase dada por el *onset* disminuye al aumentar concentración de dopante (Fig. 7.8a) y la histéresis térmica se hace mayor. Además, el

cambio de entalpía calculado a partir del área de las curvas de DSC también disminuye desde 5.6 kJ/mol para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ hasta 0.6 kJ/mol para Nd1.5 (Fig. 7.8b). El menor cambio de entalpía entre la fase de alta y baja temperatura implica que la transición de fase es mucho más “suave” en comparación a la monoclinica- $\alpha \leftrightarrow$ cúbica- β para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Puede, también, observarse que para bajas concentraciones de dopante existe una clara dependencia del radio iónico del lantánido con la entalpía, de manera que para una misma concentración de dopante la entalpía aumenta linealmente con el radio iónico (*inset* Fig. 7.8b).

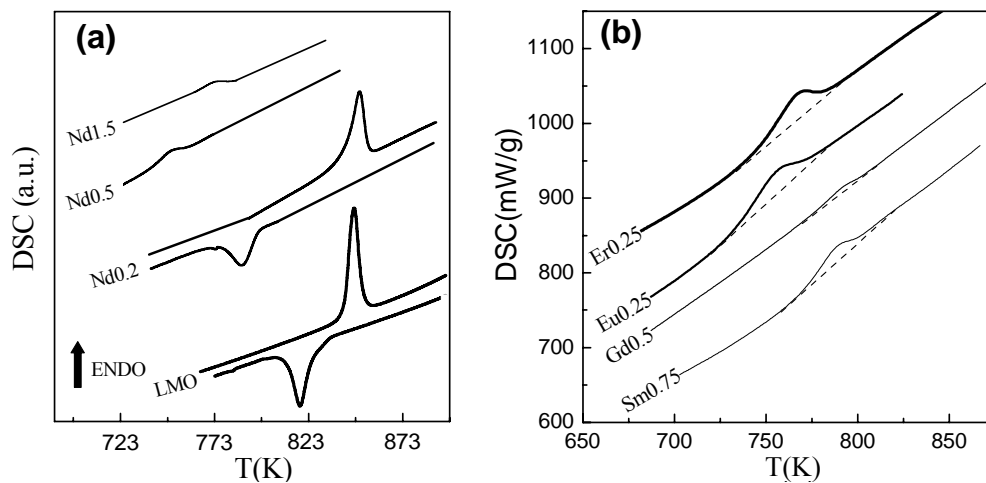


Fig. 7.7. Curvas de DSC para la serie de Nd (a) y los extremos de la serie del resto de lantánidos (b).

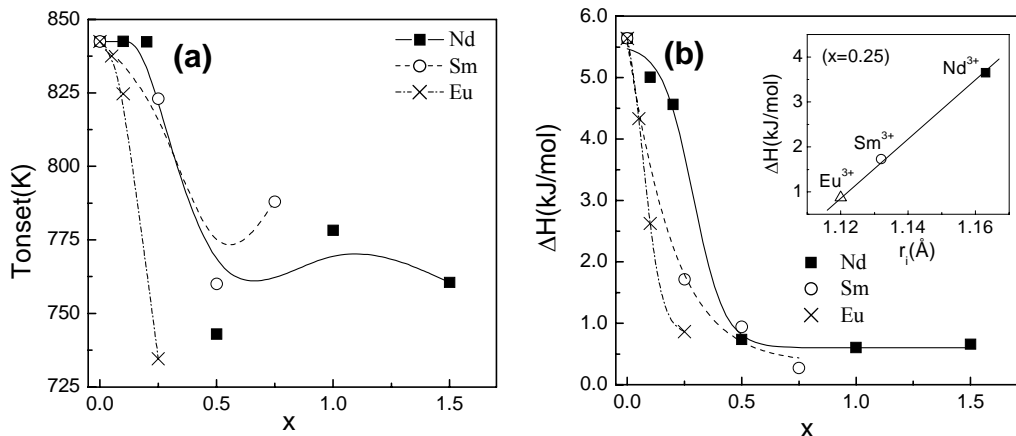


Fig. 7.8. Variación de la temperatura del *onset* (a) y entalpía de transición (b), para diferentes fases de la serie dopada con lantánidos, $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$. El *inset* de (b) muestra la variación de la entalpía con el radio iónico de la tierra rara para una concentración constante de $x=0.25$.

Existen varias explicaciones para la presencia de un cambio de entalpía en estas fases. En primer lugar puede existir una fracción de cristalitas con superestructura que no se aprecian ni por XRD, ni por difracción de electrones. Sin embargo, si comparamos la entalpía de la fase sin dopar con las dopadas y suponemos igual valor de entalpía para los cristales con superestructura, debería existir al menos un 10% de estos cristales en las fases dopadas. Por tanto, esta hipotética fracción de cristales con superestructura debería de ser detectable por XRD o por difracción de electrones. Además, la presencia de una fracción de cristales con superestructura solo se explicaría si la distribución de dopante no fuese homogénea por toda la fase y esto parece improbable por el método de síntesis utilizado, y por otro lado, estas fases fueron calcinadas a diferentes temperaturas hasta 1323 K durante 12 h y siempre se observó el cambio entálpico en las curvas de DSC. La otra posible explicación y más probable es que la fase estabilizada a baja temperatura no sea cúbica, dando lugar a una transición de fase durante el calentamiento/enfriamiento. El cambio de entropía para las fases dopadas $\sim 0.8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para Nd0.5 comparado a $\sim 6.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ indican que la diferencia de estructura entre la fase de alta y baja temperatura debe ser muy pequeña.

Las medidas de difracción de rayos-X llevadas a cabo a alta temperatura no muestran importantes variaciones de los difractogramas (Fig. 7.9), no observándose ni picos extras ni desdoblamiento de los mismos con la temperatura.

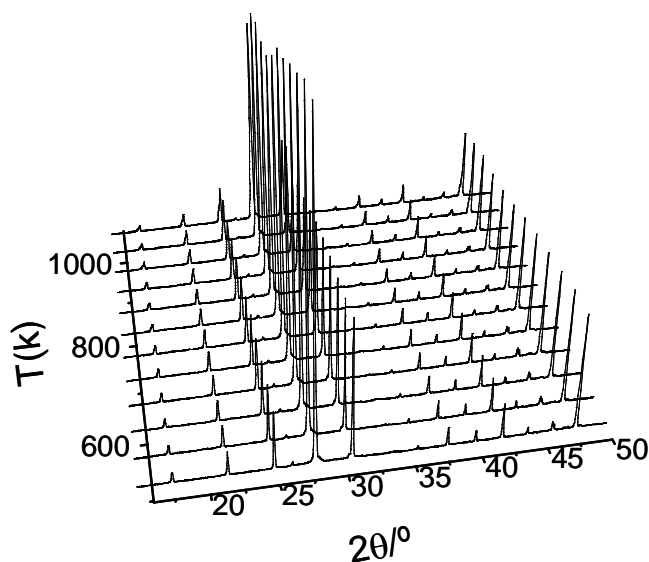


Fig. 7.9. Variación con la temperatura de una región seleccionada de los difractogramas de rayos-X para Nd1.

Los difractogramas fueron indexados en una celda cúbica en todo el rango de temperatura estudiado y la variación de volumen se representa en la Fig. 7.10a. A pesar de que no se observan cambios en los difractogramas con la temperatura, se puede apreciar una variación importante del volumen de la celda unidad en torno a la transición de fase. Se aprecia también como esta transición se desplaza a menor temperatura al aumentar la concentración de Nd, de igual manera a como se encontró en las medidas de DSC. Estos resultados han sido también confirmados por medidas dilatométricas, observándose idéntico comportamiento que por difracción de rayos-X (Fig. 7.10b). El cambio tan importante de volumen en torno a la transición de fase confirma que la fase de baja temperatura no es cúbica, y evidentemente se descarta la posibilidad de exista solo una fracción de cristales con estructura- α que dé lugar al cambio de entalpía observado en las curvas de DSC. Un aumento tan importante de volumen no puede ser explicado por la presencia de una pequeña fracción de estos cristales. Por último, el hecho de que la transición de fase sea poco energética y que haya una importante variación en el volumen de celda en torno a la transición, indica que ésta se asemeja más a una de segundo orden que de primer orden, estando en buen acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio cinético del apartado 3.4.3.3.

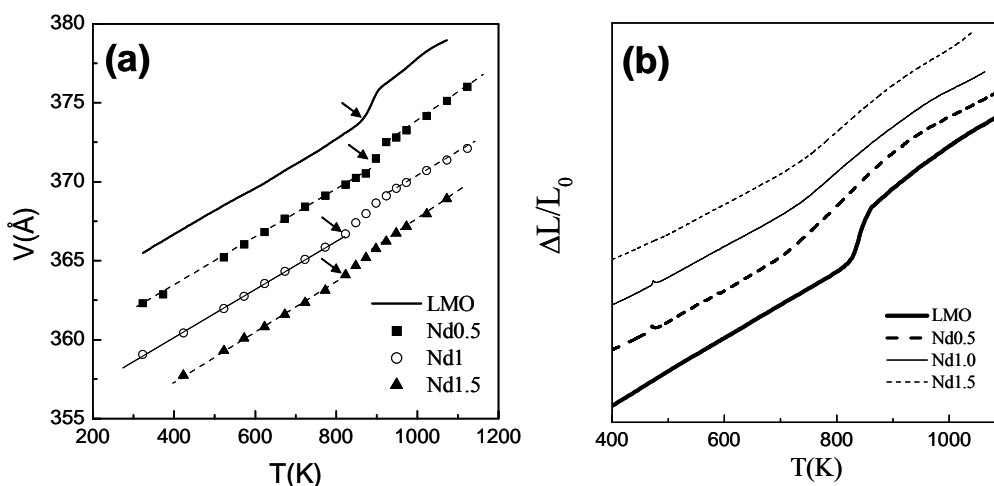


Fig. 7.10. Variación del volumen de la celda unidad con la temperatura (a) y curvas de dilatación (b) para diferentes composiciones de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Los coeficientes de expansión lineales obtenidos por XRD se dan en la Tabla 7.1, presentando valores comprendidos entre $13.5\text{-}14.5\text{ K}^{-1}$ en la región de baja temperatura y $17.4\text{-}17.6\text{ K}^{-1}$ en la de alta. Puede observarse como estos valores se asemejan bastante a la fase sin dopar, tanto a alta como a baja temperatura, mientras que para las fases con

estructura- β se estabiliza el polimorfo- β hay un mayor aumento en los coeficientes de expansión a alta temperatura, como se ha visto en los capítulos previos.

Tabla 7.1. Coeficientes de expansión térmicos para la serie $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ determinados por XRD.

Composición	T(K)	$\bar{\alpha} \cdot 10^6 \text{ (K}^{-1}\text{)}$
LMO	RT-823	13.5
	898-1073	17.4
Nd0.05	RT-873	14.3
	923-1123	17.6
Nd1.0	RT-823	14.4
	898-1123	17.6
Nd1.5	RT-723	14.5
	873-1073	17.4

7.3. MICROESTRUCTURA DE LAS PASTILLAS.

La introducción de lantánidos en la estructura $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ no tiene importantes efectos sobre la sinterización de las pastillas, de tal manera que la temperatura del mínimo de las curvas de contracción apenas cambia con la introducción de estos dopantes, como puede verse en la Fig. 7.11 para diferentes concentraciones de Nd.

Todas las pastillas y para las diferentes composiciones poseen una densidad relativa superior al 95% después de sinterizar a 1223 K durante 5 h.

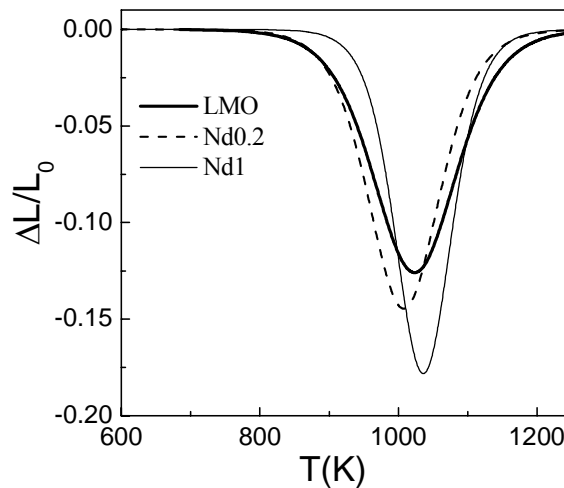


Fig. 7.11. Curvas de velocidad de contracción para diferentes composiciones de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$.

La microestructura de las pastillas sí parece verse afectada con la introducción de estos dopantes. Por ejemplo, para la serie de Nd el tamaño de grano disminuye con la concentración desde las 10 μm para Nd0.5 hasta 2-5 μm para Nd1.5. También se puede observar en las imágenes que cuanto mayor es la concentración de Nd más amplia es la distribución de tamaños de grano. Este efecto se puede observar claramente en la fase con mayor contenido, Nd1.5 (Fig. 7.12c), donde el tamaño de grano oscila entre 1 y 5 μm . Las medidas de EDX muestran también que todos los granos, grandes y pequeños, tienen la misma composición y por tanto son la misma fase, como se demostró por XRD.

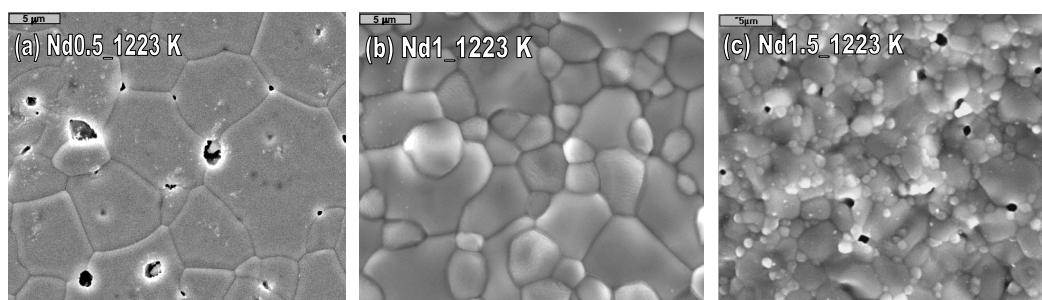


Fig. 7.12. Microestructura para diferentes composiciones de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$, sinterizadas a 1223 K durante 5 h, Nd0.5 (a), Nd1 (b) y Nd1.5 (c).

7.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.

Los espectros de impedancia para las fases dopadas con tierras raras son similares al de otras composiciones estudiadas en los capítulos anteriores, presentando como contribución más importante la del interior de grano y una pequeña contribución de límite de grano despreciable frente a esta primera.

Los Arrhenius de la conductividad total para diferentes composiciones se presentan en la Fig. 7.13. En todas las curvas puede observarse que el cambio de conductividad en torno a la transición de fase desaparece. Sin embargo, se observa una cierta curvatura para todas las composiciones entre 725 y 825 K (Fig. 7.13a), siendo este el rango de temperaturas donde se observa el cambio de entalpía en las curvas de DSC.

La conductividad de las fases dopadas tampoco mejora con respecto a la fase sin dopar, únicamente a temperaturas intermedias se observa una mayor conductividad a diferencia de los resultados encontrados por Tsai y Yang *et al.* (Tsai 2005a, Yang 2005b).

Las medidas de conductividad realizadas durante los ciclos de enfriamiento y calentamiento para Nd1 no muestran aparentemente ningún tipo de histéresis térmica

(Fig. 7.14a). La transición de fase ocurre en un intervalo de temperatura bastante amplio en las fases dopadas, tal y como vimos en la variación del volumen de celda unidad (Fig. 7.10) y curvas de DSC (Fig. 7.7). Este cambio continuo en la estructura durante la transición de fase en los ciclos de enfriamiento/calentamiento parece explicar el hecho de que no se observe ninguna histéresis térmica. Por otro lado, la variación de la permitividad relativa con la temperatura presenta un pico en torno a la temperatura de transición, observándose tanto durante la etapa de calentamiento como enfriamiento (Fig. 7.14b), mientras que para la fase sin dopar, la transición de fase ocurre a mayor temperatura donde la capacidad no puede ser determinada con el equipo de medida utilizado y permaneciendo prácticamente constante en el rango de temperatura estudiado. Este pico podría asociarse a la transición de fase, siendo un comportamiento similar al encontrado en materiales ferroeléctricos, como por ejemplo, tartratos de metales de transición o alcalinotérreos (González-Silgo 2002, Torres 2002).

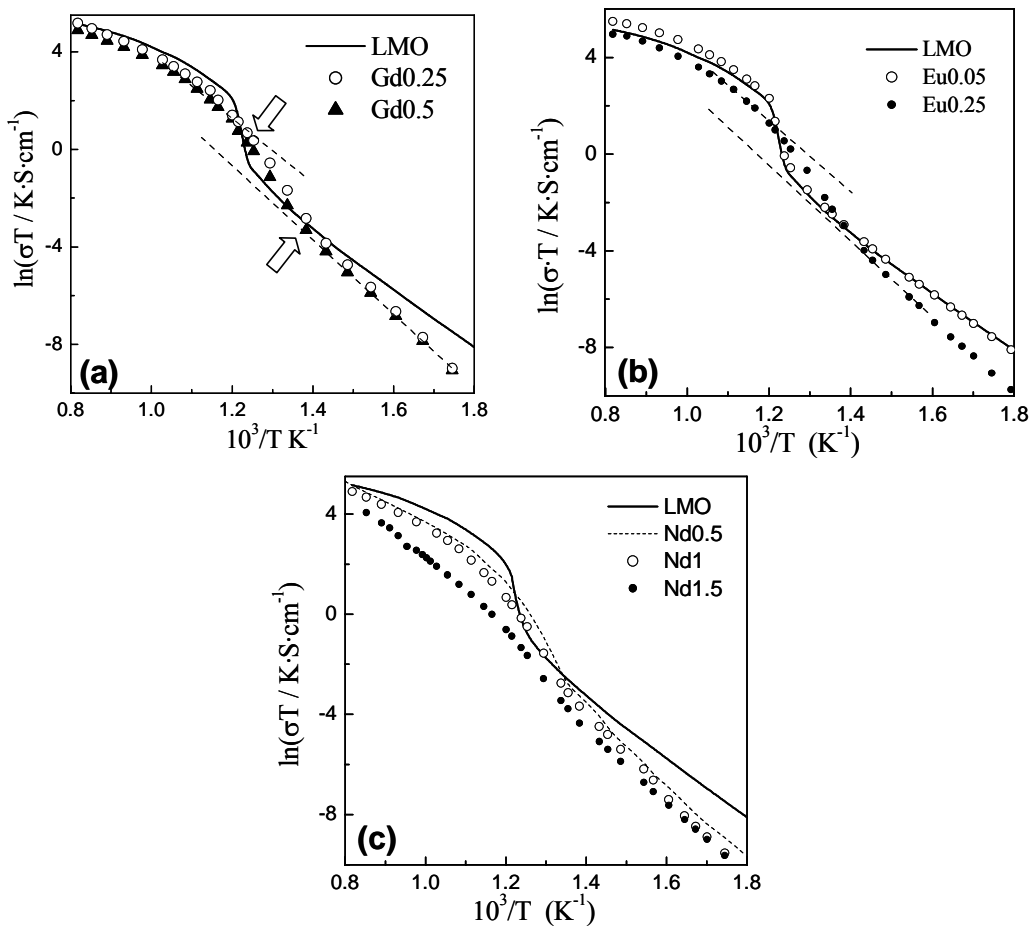


Fig. 7.13. Representación de Arrhenius de la conductividad total para $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Ln} = \text{Gd}$ (a), Eu (b) y Nd (c).

Todos estos resultados parecen confirmar que la transición de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$ para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ no se anula con la sustitución de tierras raras. Además, el estudio estructural llevado a cabo por difracción de rayos-X y electrones indica que la fase de baja temperatura no presenta superestructura, pero sí una ligera distorsión monoclinica cuando se compara con el polimorfo- β . Las medidas DSC también indican la presencia de un pequeño pico asociado a una transformación de fase y el menor cambio de entalpía y entropía respecto a la fase sin dopar, sugieren que la diferencia entre la estructura de la fase de alta y baja temperatura debe de ser muy pequeña. Las medidas de conductividad y dependencia del volumen de celda unidad con la temperatura muestran, también, un claro cambio asociado a una transición de fase más próxima a una de segundo que de primer orden.

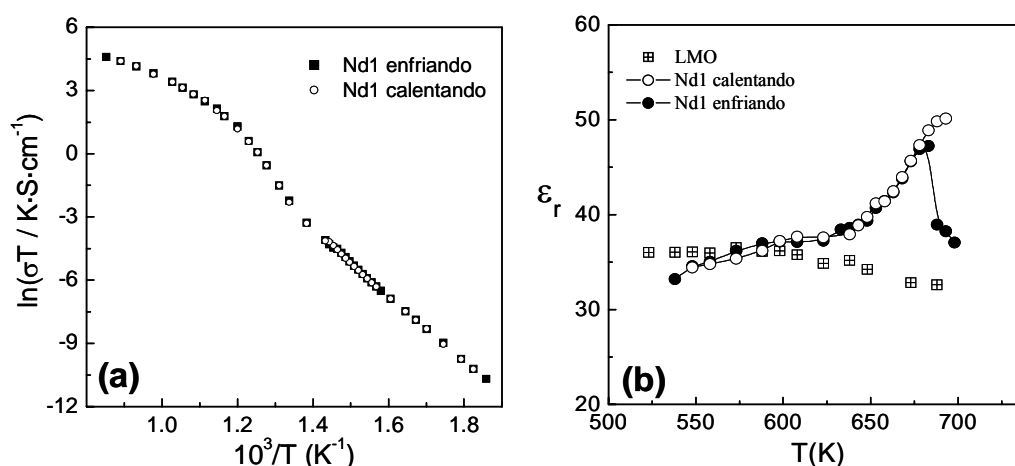


Fig. 7.14. Representación de Arrhenius de la conductividad total (a) y variación de la permitividad relativa del interior de grano (b) durante los ciclos de enfriamiento y calentamiento para Nd1.

7.5. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

En este apartado se estudiarán las propiedades ópticas de la muestra, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ nanocrystalina preparada a 773 K y con diámetro de cristalito del orden de 30 nm y otra muestra sinterizada en forma de pastilla a 1223 K y cristalito de ~ 100 nm. Se ha estudiado también una muestra dopada con Eu^{3+} y composición, $\text{La}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Mo}_2\text{O}_9$ preparada al igual que la muestra sin dopar en forma de polvos nanocrystalinos y pastilla sinterizada. La preparación de estas muestras ha permitido saber como afecta el tamaño del cristalito a las propiedades ópticas y estudiar si el $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ puede servir como una matriz eficiente para la emisión de los iones lantánidos (Marrero-López 2004b).

7.5.1. Montaje experimental

Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron excitando la muestra con una lámpara de arco de Xe (300 kW, Oriel 6259). La luz emitida por la lámpara se hace pasar a través de un monocromador y la radiación seleccionada se focaliza sobre la muestra y posteriormente la radiación emitida por la muestra pasa por un segundo monocromador. Los monocromadores utilizados son: uno de doble red de 1/4 m de focal (Spex 1680B) y otro de una sola red 1/4 m de focal (Spex 1681 B). La detección se llevó a cabo a través de un fotomultiplicador Hamamatsu (R-928) acoplado al segundo monocromador. La señal obtenida se almacena en un ordenador que dispone de un programa de control para los equipos y de adquisición y tratamiento de los datos (Spex dM3000). El sistema de focalización de la radiación, tanto en la excitación como en la detección se optimiza con óptica de cuarzo, además de diferentes filtros que eliminan la luz difusa y los armónicos. Los espectros fueron corregidos por la respuesta del instrumento. Las medidas se llevaron a cabo en un amplio rango de temperatura entre 13 y 600 K, para las medidas a baja temperatura se usó un criostato de He de flujo continuo, mientras que las medidas a alta se hicieron con un pequeño horno calefactor.

7.5.2. Fluorescencia del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

La muestra sin dopar, tanto policristalina como sinterizada presentan luminiscencia intrínseca en el rango visible y a baja temperatura. Esta emisión está formada por una banda muy ancha centrada en 600 nm de color naranja (Fig. 7.15b) y podría estar relacionada a una recombinación de electrones y huecos en el sitio del molibdeno, como ocurre en otros compuestos que contienen a este elemento (Garces 2003, Neeraj 2003). Esta banda ancha de emisión es similar para la muestra policristalina y sinterizada, sin embargo, la banda de excitación obtenida detectando a 600 nm muestra un claro desplazamiento del pico, desde los 330 nm hasta los 360 nm y un mayor ensanchamiento en la banda de la muestra sinterizada (Fig. 7.15a). Estos cambios en la banda de excitación son inducidos por un aumento en el tamaño de los nanocristales, cambiándose las condiciones de confinamiento cuántico en las muestras. Además, Garces *et al.* han encontrado para cristales de $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$ una banda similar a esta, la cual se asocia a un proceso de transferencia de carga de los iones Mo^{6+} ; por ejemplo, un electrón es transferido desde unos de los oxígenos vecinos al ion de molibdeno (Garces 2003).

La intensidad de la emisión de color naranja se suprime completamente cuando la temperatura aumenta desde los 13 hasta los 300 K, como se muestra en la Fig. 7.15a, para la banda de excitación de la muestra policristalina a 330 nm. La extinción de esta emisión puede ser explicada por la proximidad del nivel fundamental de absorción del material con la banda de transferencia de carga, que está apenas por encima de ésta.

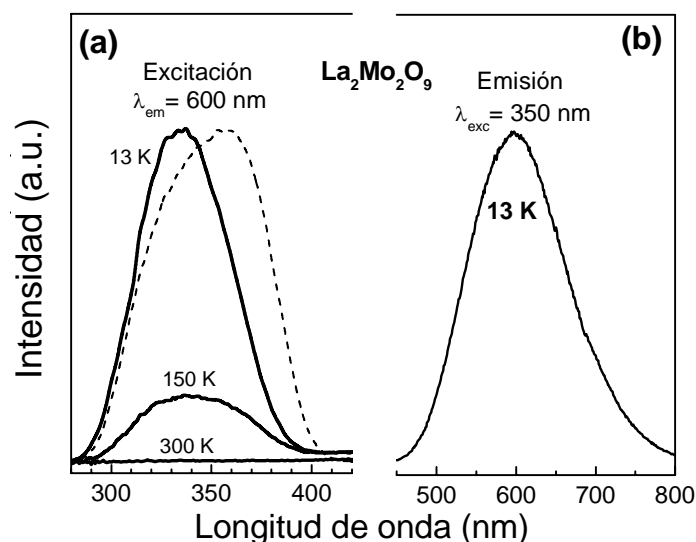


Fig. 7.15. Espectros de excitación (a) y emisión (b) de la muestra sin dopar, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ policristalina (—) y pastilla sinterizada (---), las longitudes de onda de excitación λ_{exc} y emisión λ_{em} se indican en el gráfico. El espectro de excitación muestra claramente la extinción de la emisión al aumentar la temperatura a 300 K.

7.5.3. Fluorescencia de las muestras dopadas con Eu^{3+} .

La emisión intrínseca a la muestra de color naranja puede ser observada a temperatura ambiente cuando se dopa la matriz del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ con Eu^{3+} . Los espectros de emisión en la Fig. 7.16b han sido obtenidos excitando la banda de transferencia de carga a 350 nm para la muestra policristalina, observándose diferentes bandas correspondiente a las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-4$), siendo esta emisión bastante similar al de la pastilla sinterizada. La ausencia de luminiscencia desde los niveles $^5\text{D}_J$ ($J=1-3$), incluso a baja temperatura es debido a la presencia de fonones de alta energía, dando lugar a una desexcitación multifonónica al nivel $^5\text{D}_0$ cuando se excita a los iones Eu^{3+} por encima de estos niveles (Fig. 7.16c). Este comportamiento es típico en óxidos, donde la existencia de fonones de alta energía hace que la eficiencia cuántica de emisión de los niveles $^5\text{D}_J$

($J=1-3$) sea pequeña, y los procesos de desexcitación no radiativos multifonónicos los más probables, y en consecuencia, solo hay fluorescencia desde el nivel 5D_0 .

A partir del espectro de excitación de la transición $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ puede obtenerse información sobre los fonones involucrados que acoplan al ion Eu^{3+} con sus ligandos. Como se puede observar en el *inset* de la Fig. 7.16a, además de la banda puramente electrónica existen dos bandas vibrónicas o *phonon side bands* (PSB) a 550 y 570 nm que involucra simultáneamente a una transición electrónica y vibrónica. Cada una de estas bandas PSB se crea con la participación de un fonón y su principal energía se puede calcular por la diferencia entre la banda puramente electrónica y PSB. Como resultado, dos modos principales vibracionales son encontrados para el enlace Eu^{3+} -ligando, uno de ellos alrededor de 400 cm^{-1} y el segundo alrededor de 900 cm^{-1} . La presencia de estos modos de vibración han sido también confirmados por los espectros de infrarrojo para ambas muestras y parecen explicar la ausencia de emisión por encima del nivel 5D_0 .

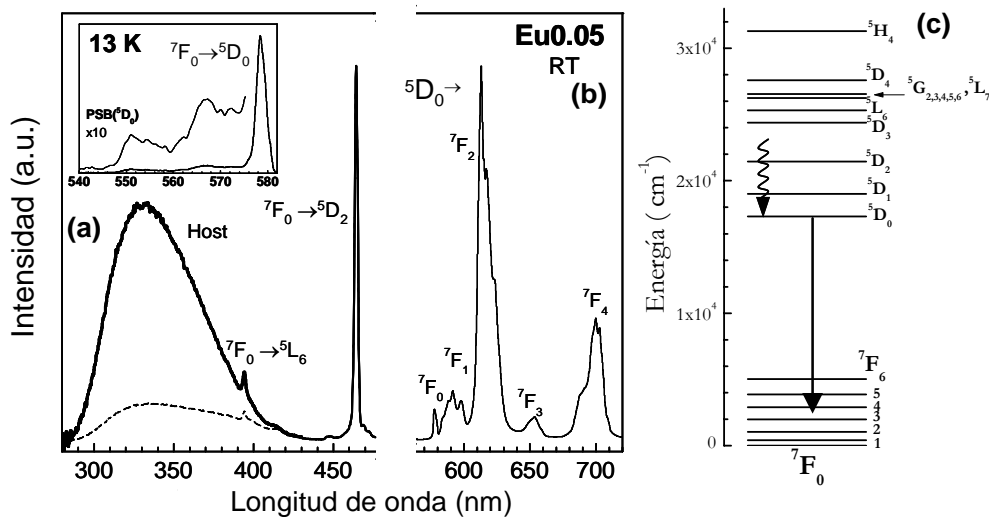


Fig. 7.16. Espectros de excitación (a) y emisión (b) para la muestra $\text{La}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Mo}_2\text{O}_9$ policristalina (—) y pastilla sinterizada (---) a temperatura ambiente. Los espectros de excitación fueron obtenidos detectando la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ de los iones Eu^{3+} a 700 nm y normalizado por la intensidad de la transición $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$. El espectro de emisión fue obtenido excitando a la banda del UV a 350 nm. El *inset* muestra los espectros de excitación electrónicos y vibrónicos asociados a la transición $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ detectando la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ a 700 nm y a una temperatura de 13 K para una pastilla sinterizada. El diagrama de niveles de energía del ion Eu^{3+} libre se presenta en (c).

El espectro de excitación para la muestra dopada con Eu^{3+} presenta un pico ancho en la región del ultravioleta (ver Fig. 7.16a), similar al obtenido en la muestra sin dopar

en la región de baja temperatura. Sin embargo, el pico correspondiente de color naranja-rojo no es observado en el espectro de emisión de la Fig. 7.16b. Este comportamiento es debido a un eficiente proceso de transferencia de energía desde la matriz del óxido a los iones Eu^{3+} , el cual parece ser debido al solapamiento del pico de emisión rojo-naranja con los de excitación del ion Eu^{3+} a los niveles $^5\text{D}_1$.

Para tener una medida relativa de la eficiencia de transferencia de energía, tanto para la muestra policristalina como sinterizada, el espectro de excitación de la Fig. 7.16a se ha normalizado por la intensidad de la transición $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ correspondiente a la excitación directa de los iones Eu^{3+} . La transición de excitación $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ es fuertemente atenuada en estos espectros debido a la absorción de la matriz, y parece ser menos importante en el material policristalino, en buen acuerdo con el incremento de energía de la banda del *gap* cuando el tamaño de los nanocristales decrece. La disminución en la eficiencia de la transferencia de energía, cuando se compara la muestra en polvo policristalina con la pastilla sinterizada en la Fig. 7.16a es un efecto de confinamiento cuántico asociado al incremento del radio iónico R de los cristales. El resultado obtenido está en buen acuerdo con la dependencia de la eficiencia observada de la forma $1/R^2$ para otras matrices (Bhargava 1997).

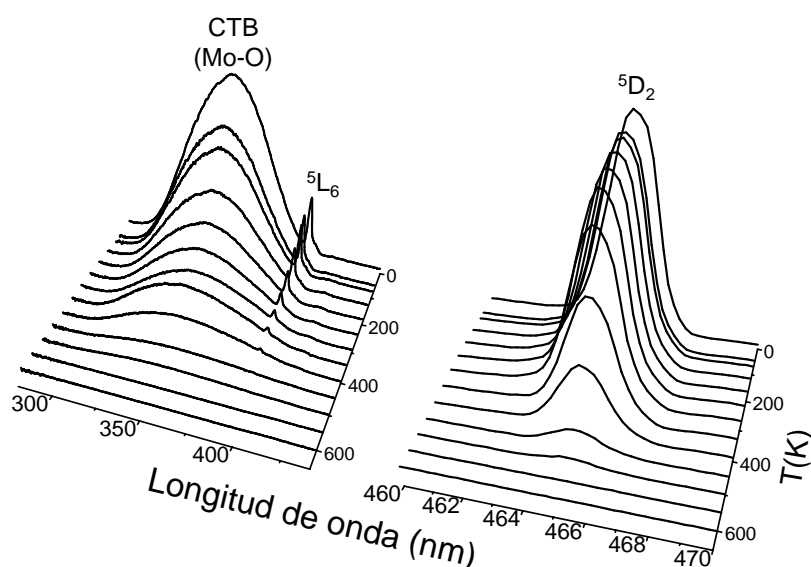


Fig. 7.17. Espectros de excitación para polvos policristalinos de $\text{La}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Mo}_2\text{O}_9$ en función de la temperatura.

Los espectros de excitación para los polvos policristalinos obtenidos en el rango de temperatura entre 13 K y 600 K (Fig. 7.17) muestra como la intensidad de las diferentes bandas disminuye con la temperatura, como consecuencia principalmente de una mayor agitación térmica de la red, favoreciendo los procesos de transferencia de energía no radiativos. En la Fig. 7.18 se representa la variación de la intensidad de las bandas de excitación con la temperatura, mostrando una clara disminución con la misma. Las energías de activación para el decaimiento de la intensidad han sido calculadas y sus valores se dan también en la Fig. 7.18.

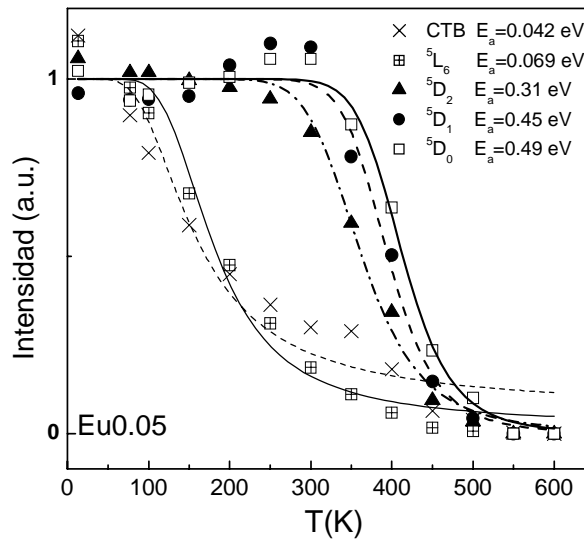


Fig. 7.18. Intensidad de las bandas de excitación para polvos policristalinos de $\text{La}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Mo}_2\text{O}_9$ en función de la temperatura.

CAPÍTULO VIII

**Compatibilidad Química y Física
de los materiales LAMOX**

Los estudios de estabilidad en condiciones reductoras llevados a cabo en capítulos previos indican que la aplicabilidad de los materiales basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, como electrolitos para SOFCs sería posible en el rango de temperatura comprendido entre 773 y 923 K, donde el material es estable en 5% H_2 -Ar y presenta una conductividad iónica lo suficientemente alta (0.08 y $0.04 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para LMO y W1.5, respectivamente a 973 K) comparada a otros electrolitos como la YSZ y CGO.

El principal problema estriba en encontrar electrodos que sean química y mecánicamente compatibles, sobre todo si tenemos en cuenta los altos valores de los coeficientes de expansión térmicos (TEC) que presentan los materiales de estructura LAMOX, como se estudió en los capítulos previos.

El níquel es el ánodo más utilizado en la construcción de las SOFCs, a pesar de los problemas que presenta de craqueo y deposición de carbono cuando se utilizan hidrocarburos como combustibles. El níquel presenta un importante cambio de volumen cuando se reduce de óxido a metal, sin embargo, haciendo un composite con el electrolito se puede minimizar el cambio de volumen e igualar los coeficientes de expansión térmicos de ambos materiales, electrolito/ánodo. Otra opción alternativa sería hacer una capa porosa sobre el electrolito del mismo material e impregnar con una disolución de Ni (Kofke 1989). En principio también sería posible la utilización de un composite de NiO para utilizar como material de ánodo en los molibdatos, siempre que no haya una excesiva reacción entre ellos. Otro material de ánodo que se está estudiando actualmente es el basado en las cromo-manganitas de lantano y estroncio, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, aunque su aplicabilidad esta más bien restringida a la región de alta temperatura, además de presentar una conductividad electrónica no demasiado elevada en condiciones reductoras (Tao, 2003, 2004a). A pesar de estas limitaciones es un buen material de ánodo entre 1073 y 1273 K y se ha utilizado en electrolitos, como la YSZ y el galato de lantano dopado (LSGM), obteniéndose una alta eficiencia en las medidas de *fuel test* (Tao 2003a, 2005, Peña-Martínez 2006).

A diferencia de los materiales de ánodo, que son más bien escasos, existen en la literatura numerosos cátodos, especialmente con estructura tipo perovskita, entre los que cabe destacar: manganitas, ferritas, cromitas y cobaltitas de lantano y estroncio. El material de cátodo más utilizado por presentar una buena compatibilidad con la YSZ es el $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) presentando una alta conductividad electrónica y baja resistencia de polarización a alta temperatura, sin embargo, la resistencia de polarización aumenta considerablemente en la región de baja temperatura, estando por tanto limitada su aplicabilidad en dicha región y no parece por tanto un buen cátodo para usar con el electrolito LMO que operaría a baja temperatura. Las ferritas son otros materiales de

cátodo, pero que a diferencia del LSM se han utilizado a baja temperatura con mejores resultados (Esquirol 2004, Huang 2004). Por último, estarían las cobaltitas que no pueden usarse con la mayoría de los electrolitos más comunes, por los altos valores de TEC que presentan, además de existir problemas de difusión del cobalto en el electrolito al trabajar a alta temperatura. Estos inconvenientes limitan su aplicación a la región de baja temperatura y se usan normalmente como composites con el electrolito para igualar los coeficientes de expansión térmicos. Dentro de las cobaltitas, la fase más conocida es $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), aunque existen otras composiciones utilizadas más recientemente para trabajar a baja temperatura, como es el caso de $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC), $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF) y $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF). Esta última fase ha sido utilizada como cátodo con los electrolitos de ceria (CGO) y galato de lantano dopado (LSGM), presentando una baja resistencia de polarización a temperaturas tan bajas como 773 K para la CGO y 873 para el LSGM (Shao 2004, Peña-Martínez 2006b).

En este capítulo se estudia en primer lugar la compatibilidad química de los materiales basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ con los ánodos y cátodos mencionados anteriormente, para ver cual de ellos son compatibles para la posible construcción de una pila y poder llevar a cabo posteriormente medidas de *full test*. Conviene destacar que la mayoría de los materiales de electrodos usados aquí para los estudios de compatibilidad, presentan valores de TEC bastante diferentes a la de los materiales LAMOX, sin embargo, si fuesen compatibles químicamente se podrían hacer composites con el electrolito. Los materiales de electrolito que se han usado para la compatibilidad han sido, $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_{2-y}\text{O}_9$ ($y=0.5$ y 1.5), por presentar una mayor estabilidad en condiciones reductoras y siendo por tanto los más viables de los que se han estudiado en este trabajo para utilizar en la construcción de una pila que funcionase en 5% H_2 -Ar húmedo por debajo de 923 K.

8.1. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS.

Los diferentes sistemas electrodo/electrolito utilizados para estudiar su compatibilidad con las fases W0.5 y W1.5 se presentan en la Tabla 8.1. Algunos de estos electrodos fueron preparados a partir del método de liofilización con EDTA, como se ha descrito en el capítulo II. Las otras fases forman parte de la tesis doctoral de D. Juan Peña-Martínez y fueron preparadas por el método de sol-gel citrato, de manera similar a como se describe en el capítulo II. Se estudió también la compatibilidad con la cromita de lantano y calcio, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ (LCC), preparada por el método cerámico por el Dr. Juan Carlos Ruiz-Morales dentro del grupo de investigación.

Los materiales de partida para la síntesis han sido nitratos o carbonatos de los respectivos cationes para las fases obtenidas por métodos de precursores, mientras que para la fase LCC obtenida por el método cerámico se usaron óxidos. (apéndice A). Todos estos materiales fueron monofásicos después de calcinar a la temperatura de síntesis dada en la Tabla 8.1.

El refinamiento Rietveld de estas fases se hizo con el X'Pert Pro con radiación monocromática $\text{CuK}\alpha_1$, usando los modelos estructurales descritos en la base de datos ICSD-2004. El grupo espacial utilizado y los parámetros de celda obtenidos después de refinamiento Rietveld se muestran también en la Tabla 8.1.

Tabla 8.1. Electrodo y electrolitos preparados por diferentes métodos de síntesis y parámetros cristalográficos para cada uno de ellos.

<i>Composición</i>	<i>Abreviación</i>	<i>Método de síntesis</i>	$T_s(K)$	<i>s.g.</i>	<i>Parámetros de celda (Å)</i>
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	BSCF	Liofilización	1273	P m -3 m	a=3.9812(6)
$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	SSC	Liofilización	1273	P n m a	$\begin{cases} a = 5.400(1) \\ b = 7.586(2) \\ c = 5.364(1) \end{cases}$
$\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	SCF	Liofilización	1273	P m -3 m	a=3.8604(4)
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$	LSC	liofilización	1173	R -3 c	$\begin{cases} a = 5.435(2) \\ c = 13.206(7) \end{cases}$
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$	LSM	Liofilización	1273	R -3 c	$\begin{cases} a = 5.5149(8) \\ c = 13.369(2) \end{cases}$
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$	LSF	Sol-gel	1273	P b n m	$\begin{cases} a = 5.510(2) \\ b = 5.549(2) \\ c = 7.814(3) \end{cases}$
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$	LCC	Cerámico	1673	P b n m	$\begin{cases} a = 5.441(6) \\ b = 7.706(2) \\ c = 5.447(2) \end{cases}$
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	LSCM	Sol-gel	1523	R -3 c	$\begin{cases} a = 5.491(2) \\ c = 13.313(4) \end{cases}$
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	LSCF	Sol-gel	1473	P m -3 m	a=3.8937(7)
NiO	NiO	liofilización	673 K	F m -3 m	a=4.1813(9)
$\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$	YSZ	Comercial Tosoh	--	F m -3 m	a= 5.142(1)

8.2. COMPATIBILIDAD FÍSICA.

En la construcción de una pila de combustible es importante que el electrolito y los materiales de electrodo tengan coeficientes de expansión térmicos similares, aunque como comentamos anteriormente, el uso de un *composite* con el electrolito para la fabricación de los electrodos puede igualar en cierta medida las diferencias entre los coeficientes de expansión de ambos materiales.

Tabla 8.2. Coeficientes de expansión térmicos (TEC) para los diferentes electrodos/electrolitos.

<i>Composición</i>	<i>Abreviación</i>	<i>TEC</i> ($\cdot 10^{-6} K^{-1}$)	<i>Rango de T (K)</i>	<i>Referencia</i>
La ₂ Mo ₂ O ₉	LMO	14.7	RT-853	TSai 2005
		18.1	853-1273	
		15.7	RT-853	Corbel 2005
		20.1	853-1273	
La ₂ Mo _{1.5} W _{0.5} O ₉	W0.5	14.1	RT-823	Este trabajo
		18.0	898-1073	
		16.0	RT-773	Este trabajo
		19.4	823-1073	
La ₂ Mo _{0.5} W _{1.5} O ₉	W1.5	13.9	RT-773	Este trabajo
		21.0	823-1073	
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	BSCF	11.7	323-573	Wei 2005
		24.9	673-1173	
Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ}	SSC	20.5	RT-1273	Tu
SrCo _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	SCF	17.9	--	Wang 2005b
La _{0.7} Sr _{0.3} CoO _{3-δ}	LSC	19.7	373-1373	Tai 1995
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ}	LSM	11.3	RT-1273	Singhal 2004 pag. 125
La _{0.7} Sr _{0.3} FeO _{3-δ}	LSF	16.3	303-1273	Ullman 2000
La _{0.7} Ca _{0.3} CrO _{3-δ}	LCC	10.8	--	Singhal 2004 pag. 177
La _{0.75} Sr _{0.25} Cr _{0.5} Mn _{0.5} O _{3-δ}	LSCM	8.9	337-708	Tao 2004a
		10.1	793-1229	
La _{0.75} Sr _{0.25} Cr _{0.5} Fe _{0.5} O _{3-δ}	LSCF	--	--	Tao 2004b
Zr _{0.84} Y _{0.16} O _{1.92}	YSZ	10.8	273-1373	Minh 1995 pag.88

En la Tabla 8.2 se muestran los coeficientes de expansión térmicos de los diferentes electrodos preparados para estudiar su compatibilidad con W0.5 y W1.5. En

dicha tabla puede verse que el molibdato de lantano presenta valores de TEC comprendidos entre $14-16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en la región de baja y $18-20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en la de alta temperatura. Estos TEC son bastante elevados cuando se compara con las manganitas ($\sim 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para LSM) o las cromitas ($10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para LCC), especialmente en la región de alta temperatura, donde casi se duplica el valor de TEC comparado a estos electrodos. Sin embargo, las cobaltitas si presentan TEC más similares a las fases LAMOX, del orden de $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en la región de alta temperatura y por tanto parecen ser las más compatibles desde un punto de vista mecánico con los electrolitos LAMOX. Las ferritas de lantano y estroncio (LSF) presentan también valores de TEC altos y próximos al de los molibdatos ($\sim 16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para LSF) y podría ser también compatible, al menos en la región de baja temperatura donde los molibdatos tendrían aplicaciones en condiciones reductoras.

8.3. COMPATIBILIDAD QUÍMICA.

Además de la compatibilidad física entre los electrodos y el electrolito para la construcción de una pila, es necesaria una buena compatibilidad química, de manera que no haya excesiva reacción entre ellos, tanto a la temperatura de construcción de la pila y fijación de los electrodos sobre el electrolito, como a la temperatura de operación. Los electrolitos estudiados en este trabajo podrían ser en principio utilizados en una pila a una temperatura inferior a 973 K, donde la estabilidad en condiciones reductoras es mayor. Sin embargo, para fijar los electrodos sería necesario, en principio, una temperatura superior para conseguir una buena adherencia de los electrodos sobre el electrolito, así que la temperatura de 973 K fue la más baja utilizada para estudiar la compatibilidad química con estos electrodos.

Un 50% en masa del electrolito y los respectivos electrodos fueron mezclados íntimamente en un mortero de ágata y calcinados a diferentes temperaturas entre 973 y 1273 K durante 24 horas. Las medidas fueron hechas con el difractómetro X'Pert con radiación $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ para poder utilizar el cargador automático y facilitar el trabajo, debido al gran número de difractogramas que se hicieron para estudiar las compatibilidades con todos estos electrodos y a diferentes temperaturas. Aunque este equipo presenta menor

resolución para un estudio estructural, lo que se pretende aquí es estudiar la reactividad entre estos materiales y ver si aparecen picos extras como consecuencia de la difusión de los diferentes cationes y la formación de fases nuevas. Debe quedar claro que la fijación de los electrodos sobre el electrolito no se consigue sin que haya cierta difusión de cationes en ambos materiales. Sin embargo, una excesiva reacción con la formación de otras fases no es deseable en la interfaz electrolito/electrodos, sobre todo si la fase/es formadas son aislantes, lo que disminuiría la conductividad total de la celda y por tanto el rendimiento.

Para poder comparar la reactividad entre materiales, la mezcla a temperatura ambiente fue también medida por rayos-X y se compara con los difractogramas obtenidos después de calcinar a diferentes temperaturas.

8.3.1. Compatibilidad con las cobaltitas.

Las cobaltitas parecen ser los electrodos más compatibles desde un punto de vista mecánico con W1.5, debido a que ambos materiales presentan coeficientes de expansión similares. Sin embargo, estos materiales son químicamente incompatibles, como se puede ver en la Fig. 8.1, existiendo una gran reactividad entre ellos a temperaturas tan bajas como 973 K. Se puede observar en los difractogramas que la estructura- β de W1.5 desaparece completamente después de calcinar a tan solo 973 K, apareciendo en su lugar numerosos picos de otras fases que no han podido ser identificadas (Fig. 8.1a, 8.1b y 8.1c), excepto para la cobaltita de lantano y estroncio (LSC), donde sigue apareciendo la estructura- β , aunque aparecen nuevos picos de difracción de otras fases (Fig. 8.1c). En los difractogramas puede observarse también que los picos de la estructura perovskita siguen conservándose después de la reacción, aunque la fase- β desaparezca completamente. La alta reactividad del W1.5 con las cobaltitas posiblemente se debe a una importante difusión del cobalto en la estructura LAMOX.

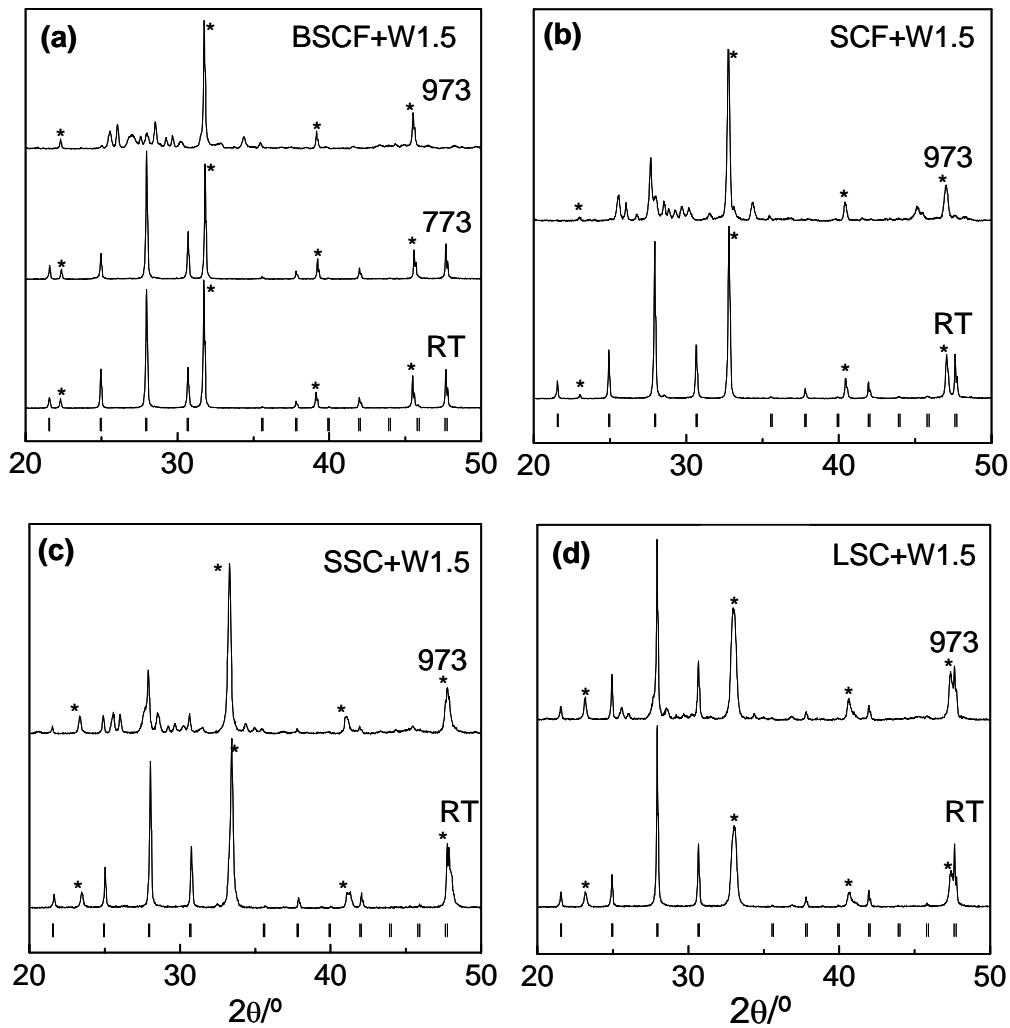


Fig. 8.1. Patrones de difracción de XRD para la mezcla: BSCF+W1.5 (a), SCF+W1.5 (b), SSC+W1.5 (c) y LSC+W1.5 (d) a temperatura ambiente y 973 K. Las posiciones de Bragg para la fase- β se han indicado con barras debajo de los difractogramas y para las perovskitas con (*).

8.3.2. Compatibilidad con el óxido de níquel.

Como se comentó anteriormente, el óxido de níquel es el material de ánodo más utilizado en las SOFCs debido a su bajo coste, alta conductividad electrónica y baja polarización, incluso a muy baja temperatura. Normalmente se usa un 50% en masa de NiO y un 50% de electrolito para hacer los composites del ánodo, aunque para tener una mejor compatibilidad mecánica se suelen depositar varias capas con diferente concentración de Ni, formándose un gradiente de menor a mayor concentración de éste en

las capas más externas, de manera que se minimice el cambio de volumen del níquel al reducirse de óxido a metal en las condiciones de funcionamiento de la pila. En principio, siempre es posible igualar los coeficientes de expansión entre el electrolito y el ánodo cambiando la proporción de NiO. A pesar de que el Ni es el material de ánodo más utilizado, presenta cierta reactividad con los electrolitos que contienen lantano, como es el caso de los materiales basados en LaGaO_3 , donde se ha reportado cierta incompatibilidad con los ánodos de níquel (Feng 1996), por lo que se hace necesario el uso de un buffer, por ejemplo ceria entre el electrolito y el ánodo para evitar la reacción (Huang 2001), pero esto solo parece ocurrir cuando la temperatura para fijar los electrodos es excesivamente elevada.

Los difractogramas para las mezclas de W1.5 y W0.5 con NiO se presentan en la Fig. 8.2. Se puede observar que para la mezcla NiO+W1.5 aparecen picos extra de otra fase a 1073 K (Fig. 8.2a), mientras que para la mezcla NiO+W0.5 estos mismos picos aparecen a mayor temperatura, 1273 K y en menor magnitud (Fig. 8.2b).

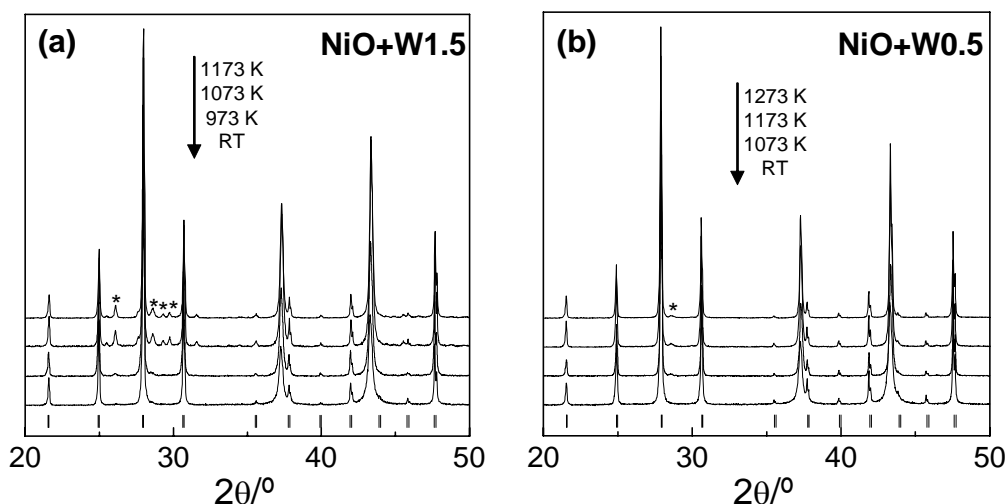


Fig. 8.2. Patrones de difracción de rayos-X para la mezcla: NiO+W1.5 (a) y NiO+W0.5 (b) a diferentes temperaturas de calcinación durante 24 h. La nueva fase que aparece está indicada con (*).

La nueva fase que aparece después de calcinar la mezcla NiO+W1.5 a 1073 K se identificó como isoestructural con la fase triclínica $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (LWO). El refinamiento Rietveld de la mezcla NiO+W1.5 calcinada a 1073 K se presenta en la Fig. 8.3 y el *inset* muestra una ampliación de la región del difractograma donde aparecen los picos de mayor intensidad de la fase $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$. El buen ajuste del refinamiento Rietveld parece confirmar la presencia de la fase LWO, sin ninguna otra fase minoritaria. El hecho de que esta fase aparezca en menor magnitud para W0.5 que para W1.5 es probablemente debido al mayor contenido en W en esta última, siendo esta fase además el extremo de la serie

$\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$, de tal manera que un mayor contenido en W ($x > 1.5$) produce la estabilización de la fase triclinica LWO. El radio iónico del Ni^{2+} es de 0.70 Å, mientras que para el Mo^{6+} y W^{6+} es de 0.59 y 0.60 Å, respectivamente, por tanto una pequeña fracción de Ni^{2+} podría sustituir a alguno de estos dos elementos. La sustitución de Ni^{2+} para la fase con mayor contenido en W daría lugar a la estabilización de una pequeña fracción de la fase LWO, al existir un exceso de wolframio en la estructura. También puede ocurrir que haya pérdida de lantano de la estructura- β , debido a la formación de otra fase, como por ejemplo un niquelato de lantano que es la fase que se suele aparecer al reaccionar los electrolitos que contienen lantano con níquel. En principio esta fase si existiese es minoritaria, porque no se detecta en los patrones de difracción de rayos-X, por lo que no se puede afirmar rotundamente este punto.

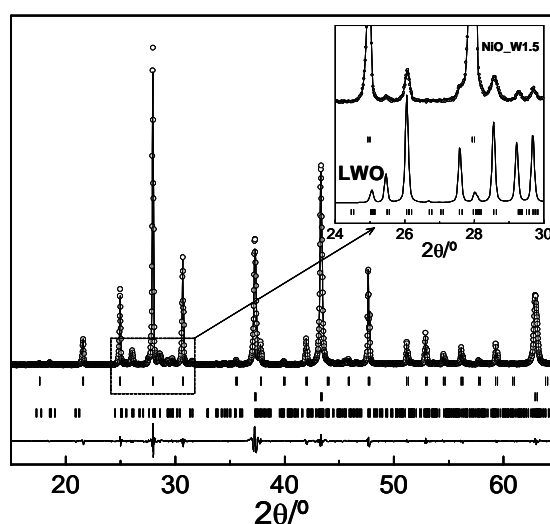


Fig. 8.3. Refinamiento Rietveld para las tres fases, W1.5, NiO y la fase $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (LWO) que aparece después de calcinar la mezcla NiO+W1.5 a 1173 K. El *inset* muestra una ampliación de la región del difractograma donde aparecen los picos de mayor intensidad de LWO, mostrando el difractograma refinado de la mezcla NiO+W1.5 (arriba) y LWO simulado (debajo).

La variación de los parámetros de celda con la temperatura de calcinación para las diferentes fases de la mezcla se presenta en la Fig. 8.4. A 973 K se observa que existe una pequeña disminución en los parámetros de celda para las fases W0.5 y W1.5, lo que parece indicar que existe una pequeña difusión del níquel en la estructura- β o bien que haya una pérdida de lantano en la fase- β , aumentando la concentración de W y contrayéndose la celda unidad, como ocurre en la serie $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ (Fig. 8.4a), y formándose a mayor temperatura la fase LWO. El parámetro de celda de la estructura fluorita del NiO disminuye también ligeramente por encima de 973 K (Fig. 8.4b).

Estos resultados sugieren que el Ni podría usarse como ánodo a 973 K o menor temperatura, donde no se forma la fase α - $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ y siendo más compatible para los electrolitos con composiciones intermedias de wolframio, incluso hasta los 1273 K.

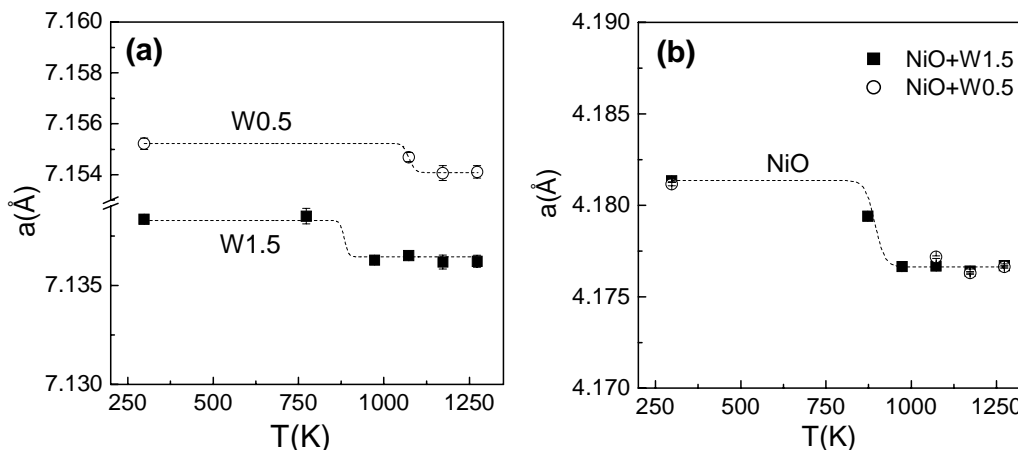


Fig. 8.4. Variación del parámetro de celda para las fases W0.5 y W1.5 (a) y NiO (b), después de calentar las mezclas de NiO+W1.5 y NiO+W0.5 a diferentes temperaturas.

8.3.3. Compatibilidad con la YSZ.

Una manera de aumentar el rango de estabilidad en condiciones reductoras de los electrolitos basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sería protegiéndolos con una pequeña capa de otro electrolito que no se reduzca, como por ejemplo YSZ. Esto ya ha sido hecho por otros investigadores, Tsai *et al.* afirman conseguir proteger la fase $\text{La}_{1.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_9$ con una fina capa de YSZ (Tsai 2005b), aunque se produce una disminución importante de la conductividad que podría deberse a algún tipo de reacción entre estos dos materiales y que no fue explicado por estos autores.

Los patrones de difracción de rayos-X de la mezcla YSZ+W1.5 muestra que hay reacción a 973 K y la nueva fase que aparece como en el caso de la compatibilidad con NiO es la fase triclinica LWO, sin embargo para la mezcla YSZ+W0.5 no aparece esta fase hasta 1273 K. La formación de la fase LWO a 973 K para la mezcla YSZ+W1.5 se debe como en el caso del NiO+W1.5 a la difusión de cationes desde la YSZ a W1.5. El radio iónico del Y^{3+} es de 0.90 Å, mientras que para el La^{3+} es de 0.103 Å, de manera que el Y^{3+} puede reemplazar al La^{3+} hasta una concentración de $x=0.1$, como ya ha sido demostrado anteriormente (Georges 2003b). Por otro lado, la zirconia y el molibdeno tienen también radios iónicos muy próximos, 0.72 y 0.59 Å, respectivamente y de hecho la sustitución del Zr^{4+} en la posición del Mo^{6+} es posible (Kao 1997). La posible difusión

de tanto el Y^{3+} , como el Zr^{4+} dentro de W1.5 hace que se segregue $La_2W_2O_9$. Para la fase con menor contenido en wolframio, W0.5, la reacción ocurre a mayor temperatura, 1273 K, de manera similar a como ocurre en la compatibilidad con el NiO.

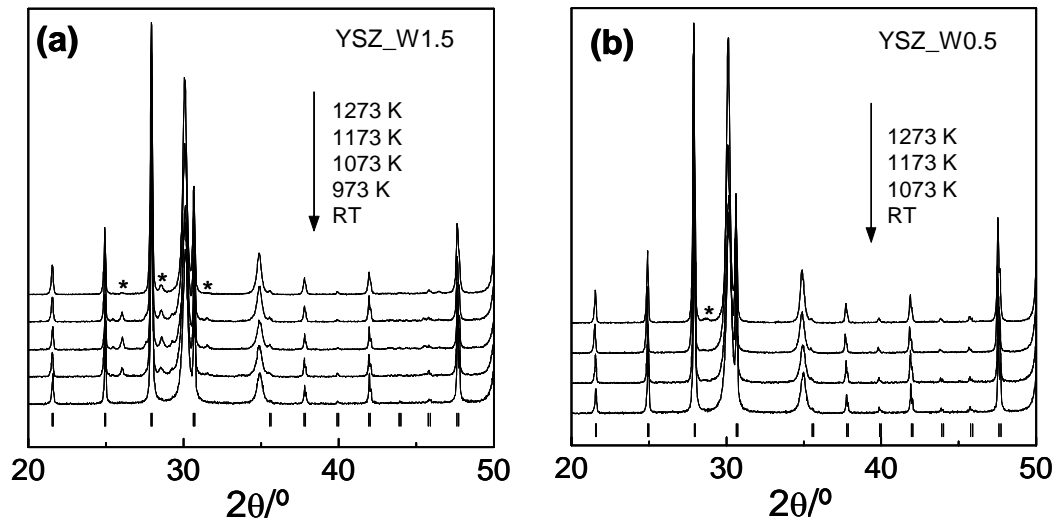


Fig. 8.5. Patrones de difracción de rayos-X para la mezcla: YSZ+W1.5 (a) e YSZ+W0.5 (b) a diferentes temperaturas de calcinación durante 24 h. Los picos marcados con (*) corresponden a la fase LWO que se forma al reaccionar estos dos materiales.

La variación del parámetro de celda con la temperatura de calcinación de las diferentes fases de las mezclas (W1.5+YSZ, W0.5+YSZ) muestra como hay variación por encima de 1000 K, tanto para las fases W0.5, W1.5 como para la YSZ. El menor parámetro de celda para W0.5 y W1.5 sugiere que debe ser principalmente el ión Y^{3+} el que difunde dentro de estas fases, provocando a su vez un aumento en el parámetro de celda de la YSZ, al disminuir la concentración de Y^{3+} . Aunque exista una clara difusión de cationes entre ambas fases, la compatibilidad química es bastante buena por debajo de los 973 K, y mejorándose apreciablemente para las fases con composiciones intermedias de W.

Uno debe de tener en cuenta, sin embargo, los diferentes valores de TEC entre ambas fases ($10.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para la YSZ y $14\text{-}21 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para W1.5) lo que daría lugar a una clara inestabilidad mecánica durante los sucesivos ciclos térmicos de calentamiento y esto no ha sido contemplado por Tsai *et al.* a la hora de intentar proteger a estos molibdatos con una capa delgada de YSZ. No existen mucho electrolitos estables en condiciones reductoras y que presenten valores altos de TEC compatibles con el molibdato de lantano, así que intentar proteger a estos materiales de la reducción no

resulta sencillo. Este mismo problema ocurre en otros electrolitos, como los basados en el óxido de bismuto (BIMEVOX), que a pesar de tener la mayor conductividad iónica de todos los electrolitos actualmente conocidos, no tienen aplicación como electrolito para SOFC como consecuencia de su inestabilidad en condiciones reductoras y la imposibilidad de ser protegido por otro material debido a sus altos valores de TEC.

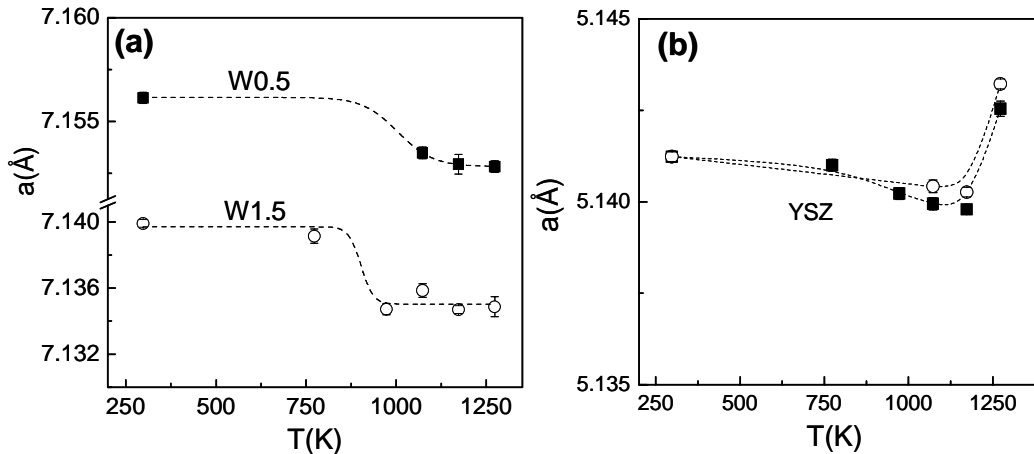


Fig. 8.6. Variación del parámetro de celda para las fases W0.5 y W1.5 (a) e YSZ (b), después de calcinar las mezclas de YSZ+W1.5 e YSZ+W0.5 a diferentes temperaturas.

8.3.4. Compatibilidad química con LSF.

La compatibilidad con las ferritas de lantano y estroncio (Fig. 8.7) muestra que hay reacción por encima de 1073 K, y la nueva fase que aparece después de la reacción ha sido identificada como $\text{Sr}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4$, la misma que aparece en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$, cuando se supera el límite de solubilidad del estroncio, y también aparece óxido de lantano, debido a un exceso del mismo en la estructura- β al formarse la fase $\text{Sr}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4$. A 1173 K aparecen picos de difracción extra y de importante intensidad a 25.5 y 33.1° que no han podido ser asignados a otra fase, aunque la identificación llevada a cabo indica que estos picos podrían corresponder a la ferrita de lantano pura, sin dopar con estroncio. El refinamiento Rietveld de la mezcla de fases (Fig. 8.8) confirma el cambio de estructura para el LSF, aunque se mantiene el mismo grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$, siendo la fase después de calentar la mezcla a 1173 K similar a la ferrita sin dopar, LaFeO_3 con 20 átomos por celda unidad (ICSD#93611) y a temperatura ambiente, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ con 24 átomos por celda (ICSD#86126). Este cambio de estructura es

consecuencia de una importante pérdida de estroncio en la fase LSF a 1173 K que entra a formar parte de la fase $\text{Sr}(\text{Mo,W})\text{O}_4$. El contenido de fase $\text{Sr}(\text{Mo,W})\text{O}_4$ en la mezcla es del 9% a 1073 K y aumenta hasta un 20% a 1173 K, lo que indica que gran parte del estroncio de la ferrita ha emigrado para la formación de esta nueva fase.

De estos resultados se puede concluir que las ferritas de lantano y estroncio solo podrían utilizarse como cátodo con los materiales LAMOX, por debajo de los 1073 K.

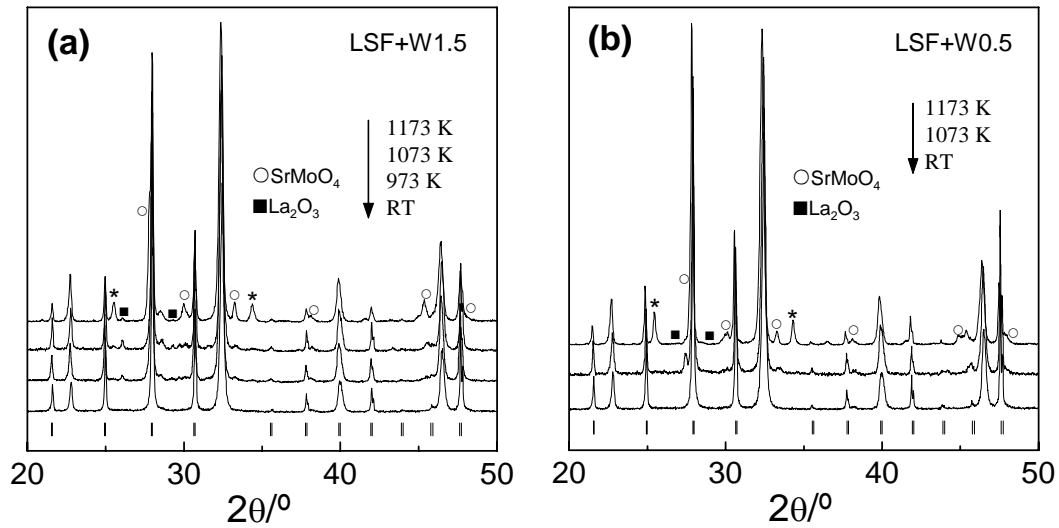


Fig. 8.7 Patrones de difracción de rayos-X para la mezcla: LSF+W1.5 (a) y LSM+W0.5 (b) a diferentes temperaturas de calcinación durante 24 h. Los picos marcados con (*) se pueden asociar a un cambio de estructura del LSF al disminuir la concentración de Sr^{2+} y formarse la fase $\text{Sr}(\text{Mo,W})\text{O}_4$.

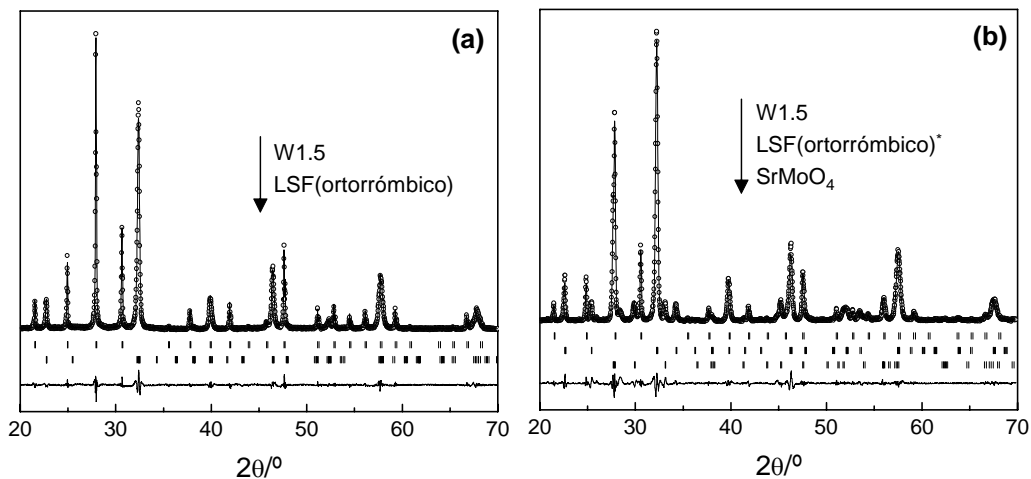


Fig. 8.8 Refinamiento Rietveld para la mezcla W1.5+LSF sin calcinar (a) y para las tres fases, W1.5, LSF y $\text{Sr}(\text{Mo,W})\text{O}_4$ que aparece después de calcinar la mezcla LSF+W1.5 a 1173 K (b). El LSF cambia de estructura debido a una pérdida importante de Sr.

8.3.5. Compatibilidad química con LSM y LSCM.

Los patrones de difracción de rayos-X para la mezcla LSM+W1.5 muestra que no hay una importante reacción por debajo de 973 K (Fig. 8.9a), mientras que por encima de esta temperatura aparecen numerosos picos de otras fases, siendo la principal $\text{Sr}(\text{Mo,W})\text{O}_4$. En cambio, para la mezcla LSM+W0.5 la reacción se detecta a mayor temperatura, 1073 K y tan solo aparece la fase $\text{Sr}(\text{Mo,W})\text{O}_4$ (Fig. 8.9b). Para la mezcla W1.5+LSCM (no presentado), se aprecia reacción a 973 K, apareciendo principalmente la misma impureza $\text{Sr}(\text{Mo,W})\text{O}_4$ y otros picos, de manera similar a como ocurre con la mezcla LSM+W1.5.

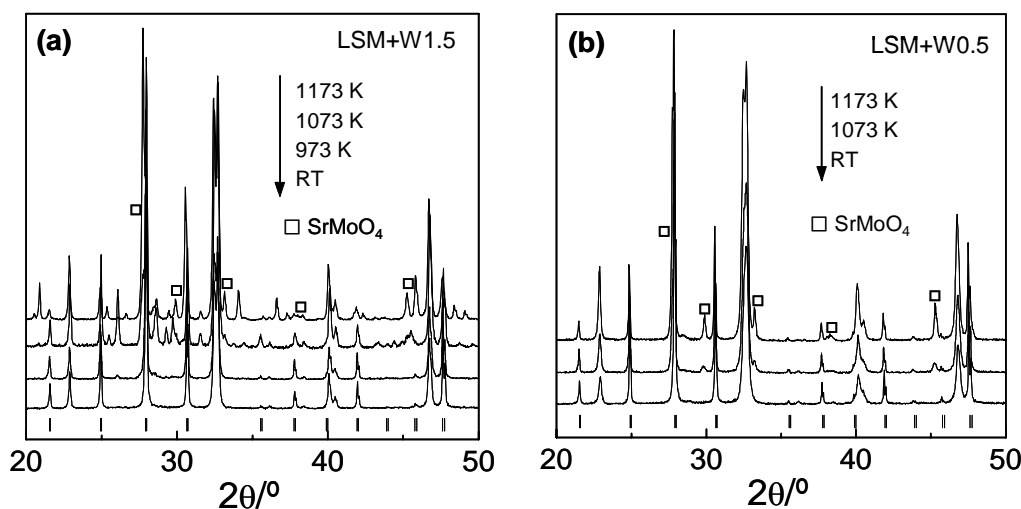


Fig. 8.9 Patrones de difracción de rayos-X para la mezcla: LSM+W1.5 (a) y LSM+W0.5 (b) a diferentes temperaturas de calcinación durante 24 h.

Los picos que aparecen en la mezcla LSM+W1.5 han sido identificados como una fase isoestructural con $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ a 1173 K. En la Fig. 8.10 se presenta el refinamiento Rietveld de la mezcla LSM+W1.5 calcinada a 1173 K durante 24 h, donde se han refinado las cuatro fases (LSM, W1.5, $\text{Sr}(\text{Mo,W})\text{O}_4$ y $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$) que aparecen a esta temperatura y donde puede verse que el ajuste es bastante bueno. El *inset* muestra una ampliación de una región del difractograma donde se han representado por separado los patrones de difracción simulados para $\text{Sr}(\text{Mo,W})\text{O}_4$ y $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$.

Resulta bastante sorprendente que se pueda formar en condiciones oxidantes la fase $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$, ya que esta fase se obtiene después de reducir al $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en hidrógeno diluido y presenta mezcla de estados de oxidación para el molibdeno de +4 y +6, donde el

Mo^{6+} ocupa posiciones octaédricas irregulares, mientras que el Mo^{4+} está también en posición octaédrica, pero formando poliedros regulares con los oxígenos de coordinación a igual distancia. La mezcla de fases fue calcinada en aire y no se esperaría ninguna reducción del molibdeno para que se formase esta estructura. El Mn^{4+} con radio iónico de 0.53 Å es similar al del Mo^{4+} con 0.59 Å y podría formarse la fase $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ en el hipotético caso de que el Mn^{4+} ocupase la posición octaédrica regular, aunque Corbel *et al.* han sugerido que la sustitución parcial Mo^{6+} por Mn no es posible en la estructura $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (Corbel 2005b). Por otro lado, Kao *et al.* han obtenido durante la síntesis del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ dopado con ZrO_2 una pequeña cantidad de la estructura tipo pirocloro $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ que presenta estado de oxidación para el molibdeno de +4 (Kao 1997) y un fenómeno similar podría ocurrir aquí. Además, Coutenoire *et al.* han preparado las siguientes fases $\text{La}_7\text{A}_3\text{W}_4\text{O}_{30}$ (A=Nb, Ta) con una estructura idéntica a $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ (Goutenoire 2005) y quizás aquí podría formarse una fase parecida con el Mn.

No se puede dar una explicación clara para la formación de la estructura $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ en la mezcla LSM+W1.5 y el por qué solo aparece para la fase con mayor contenido en wolframio, W1.5 y no para W0.5. Para dar una explicación plausible para este fenómeno sería necesario intentar preparar fases con composición $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_9$ y $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5-y}\text{Mn}_y\text{O}_{9-\delta}$, pero éste no es el objeto de estudio del presente capítulo.

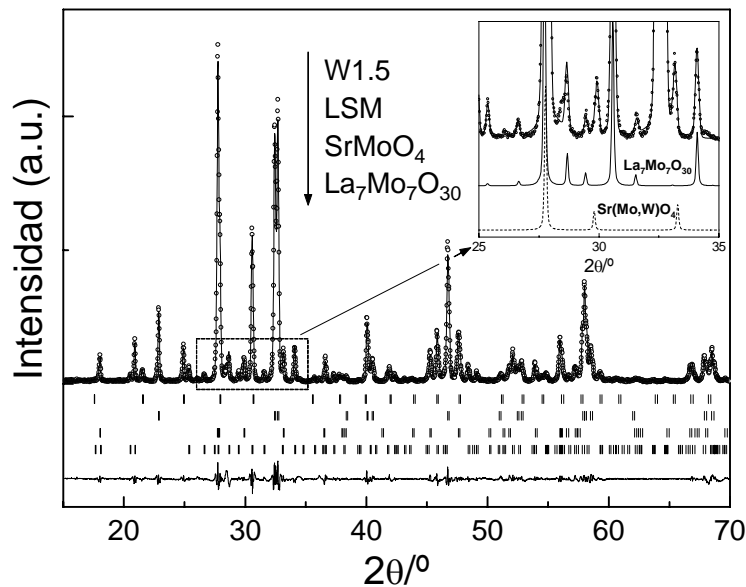


Fig. 8.10. Refinamiento Rietveld para las tres fases, W1.5, LSM, SrMoO_4 y $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ que aparece en la mezcla LSM+W1.5 calcinada a 1173 K. El *inset* muestra una ampliación de una región del difractograma, donde se pueden ver los detalles del ajuste y los patrones de difracción de rayos-X simulados para $\text{Sr}(\text{Mo,W})\text{O}_4$ y $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$.

La variación del parámetro de celda para la fase W0.5 y W1.5 en las mezclas calcinadas a diferentes temperaturas, muestra que hay un importante aumento por encima de 1100 K, causado posiblemente por una mayor incorporación del Sr^{2+} con mayor radio iónico que el La^{3+} en la estructura- β (Fig. 8.11).

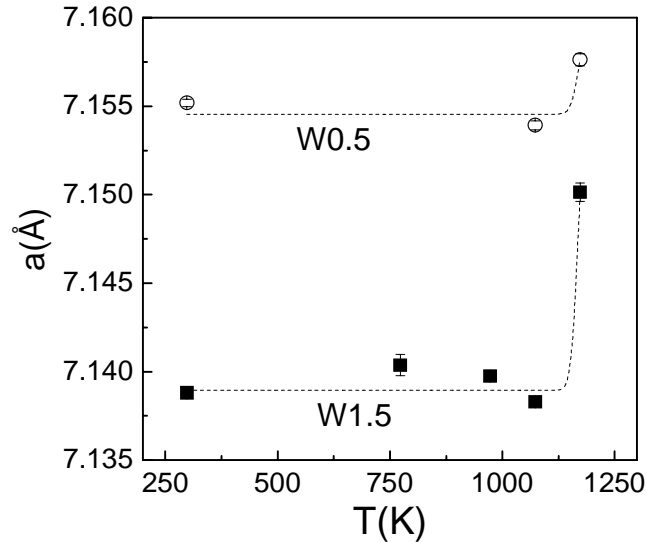


Fig. 8.11. Variación del parámetro de celda para las fases W0.5 y W1.5, después de calcinar la mezcla de LSM+W1.5 y LSM+W0.5 a diferentes temperaturas.

8.3.6. Compatibilidad química con las cromitas.

Los patrones de difracción de rayos-X para la mezcla LCC+W1.5 y LSCF+W1.5 indica que hay reacción a 973 K, observándose picos extra a dicha temperatura (Fig. 8.12). Las fases que aparecen después de la reacción son $\text{Ca}(\text{Mo,W})\text{O}_4$ y $\text{Sr}(\text{Mo,W})\text{O}_4$ para la mezcla LCC+W1.5 y LSCF+W1.5, respectivamente. La variación del parámetro de celda para la fase W1.5 con la temperatura de calcinación muestra un aumento del mismo en la mezcla LSCF+W1.5 y una disminución para LCC+W1.6 (Fig. 8.13). Estos resultados indican que el Sr^{2+} y Ca^{2+} son los principales iones que difunden dentro de la estructura- β . La sustitución del La^{3+} (0.103 Å) por el Sr^{2+} (0.118 Å) con mayor radio iónico produce un aumento del parámetro de celda de la fase W1.5 en la mezcla LSCF+W1.5, mientras que el menor radio iónico del Ca^{2+} (0.100 Å) produce una disminución del parámetro de celda de la fase W1.5 en la mezcla LCC+W1.5.

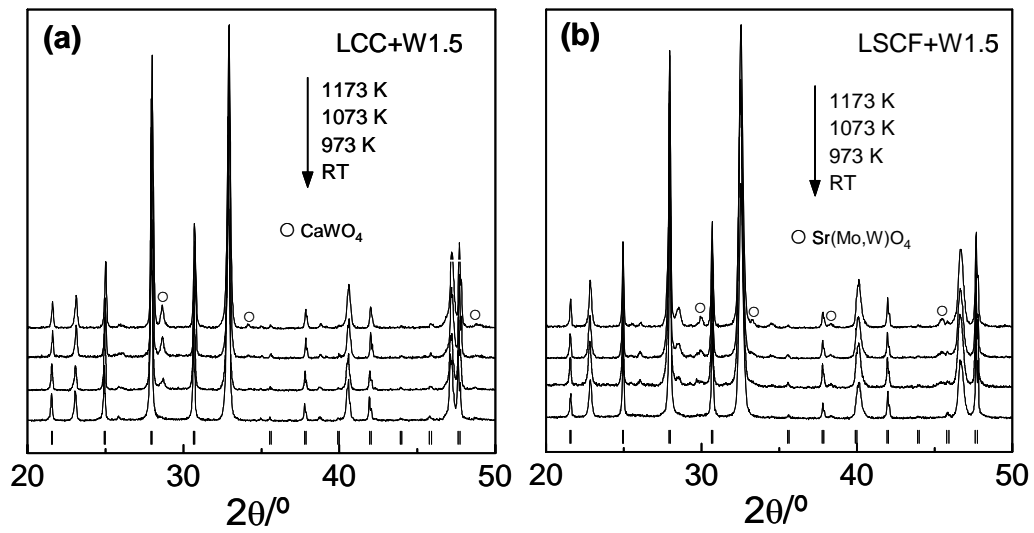


Fig. 8.12. Patrones de difracción de rayos-X para la mezcla: LCC+W1.5 (a) y LSCF+W1.5 (b) a diferentes temperaturas de calcinación durante 24 h.

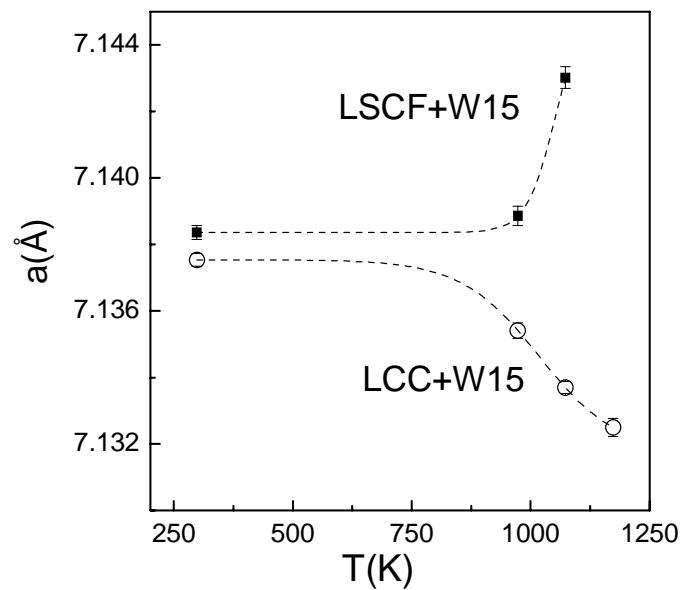


Fig. 8.13. Variación del parámetro de celda con la temperatura de calcinación para la fase W1.5 en la mezcla LCC+W1.5 y LSCF+W1.5.

8.4. CONSTRUCCIÓN DE UNA PILA.

Las medidas de compatibilidad realizadas anteriormente demuestran que los materiales basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ son muy reactivos con la mayoría de estos electrodos, incluso a muy baja temperatura, produciéndose una importante difusión de muchos elementos dentro de la estructura- β , y esto es un claro inconveniente a la hora de elegir electrodos compatibles para la construcción de una pila, debido a que estos electrodos posiblemente haya que fijarlos a alta temperatura, aunque la pila opere a baja.

De los estudios de compatibilidad se puede concluir que las cobaltitas a pesar de tener coeficientes de expansión térmicos similares a los molibdatos, son químicamente incompatibles, desapareciendo completamente la estructura- β después de calcinar la mezcla cobaltita+W1.5 a tan solo 973 K durante 24 h.

El óxido de níquel en cambio podría usarse como material de ánodo para composiciones intermedias de W. Hasta los 1273 K no se observa una importante reactividad, sin embargo, para el extremo de la serie, W1.5, se estabiliza una pequeña fracción de la estructura $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, posiblemente por la pérdida de La^{3+} y un exceso de W en la estructura- β . La menor reactividad con el níquel sugiere también la posibilidad de utilizar cátodos que contengan a este elemento, como es el caso del La_2NiO_4 .

La compatibilidad química con la YSZ indica que podría utilizarse este material para proteger al electrolito de la reducción, depositando una fina capa en la zona del ánodo. Sin embargo, el diferente coeficiente de expansión térmico de ambos materiales hace que esto sea bastante improbable.

También se aprecia que hay una importante reactividad con todos los electrodos que contengan metales alcalinotérreos, como Sr^{2+} y Ca^{2+} apareciendo la fase $(\text{Ca},\text{Sr})(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4$ a muy baja temperatura entre 973 y 1073 K, aunque para las ferritas esta fase no aparece hasta los 1073 K.

En base a estos resultados, uno podría plantearse la construcción de una pila con NiO como ánodo y LSF como cátodo, que son en principio los dos materiales más compatibles tanto física como químicamente de los que hemos estudiado. Con estos dos materiales se ha intentado construir la pila NiO/W1.5/LSF y para igualar los coeficientes térmicos de expansión se han preparado composites de estos electrodos con el electrolito en un 50% en masa. Esto en principio debería ayudar también a fijar los electrodos sobre el electrolito a una menor temperatura, pero teniendo en cuenta siempre que deben fijarse a una temperatura máxima de 1073 K, para que no se produzca una importante reacción entre ellos.

Un 50% en masa de los electrodos y el electrolito fueron mezclados en un mortero y se hizo un *slurry* con un 10% en masa de un *binder* (Decoflux). Este *slurry* fue

depositado sobre el electrolito con la ayuda de un pincel y calentado a 348 K durante una hora para secar el *binder*. Se hicieron varias deposiciones, hasta conseguir una capa homogénea. Finalmente, la celda fue calcinada a 1073 K durante una hora. Desgraciadamente todas las pruebas que se hicieron para fijar los electrodos sobre las pastillas, tal y como se prepararon a una temperatura de sinterización de 1373 K fueron inútiles, y no se consiguió nunca una buena adherencia, incluso disminuyendo la proporción de electrodo hasta un 25%. Esto parece principalmente debido a que las superficies de las pastillas son muy lisas y aunque fueron tratadas mecánicamente con una lija de carburo de tungsteno, para crear rugosidad, no se consiguió fijar los electrodos.

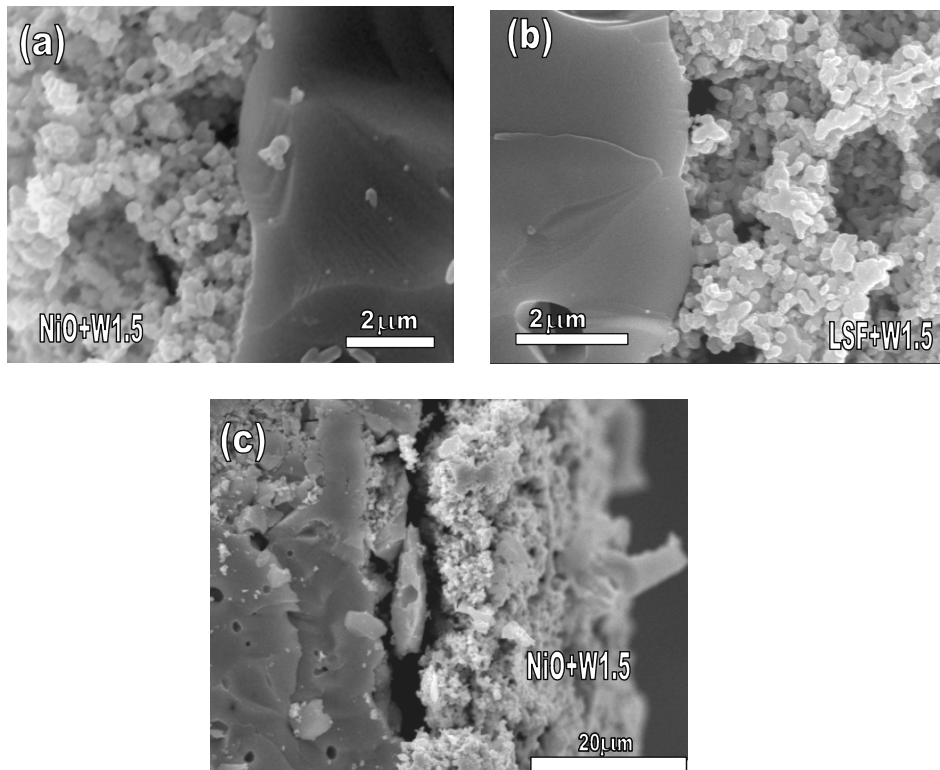


Fig. 8.14. Imágenes de SEM de un corte transversal de las pastillas mostrando la interfaz electrolito-electrodo para, NiO-W1.5 (a) y LSF-W1.5 (b) e imagen de la interfaz NiO-W1.5 después de reducir en 5% H_2 -Ar durante una noche a 973 K, mostrando la separación del electrolito y el ánodo.

También se intentó crear una capa porosa del mismo electrolito sobre las pastillas y luego impregnar con una disolución de níquel, pero la disolución de Ni es mucho más reactiva sobre el electrolito apareciendo una importante cantidad de impurezas después de calcinar la pastilla impregnada a 1023 K. Finalmente se llevó a cabo otro procedimiento

para conseguir una superficie mucho más rugosa y reactiva sobre las pastillas. Sobre la superficie de las pastillas después de ser prensados los polvos policristalinos, se depositó una capa del propio electrolito con un *slurry* de Decoflux y se calcinó a 1073 K durante 5 h. Después de esta primera etapa de sinterización se depositó otra capa del *slurry* y se sinterizó finalmente a 1373 K durante 5 h. Esto provoca que se forme una superficie más irregular sobre las pastillas, formada por granos de tamaño más pequeño que mejora la adherencia de los electrodos sobre la pastilla. En la Fig. 8.14a y 8.14b se muestran las imágenes de SEM de la interfaz electrolito/electrodos, y en principio parece que hay una buena adherencia de los electrodos y éstos no se despegan fácilmente ni quedan restos de polvos al tocar las pastillas. Además, los electrodos presentan una porosidad bastante alta y un tamaño de grano por debajo de una micra. Tampoco se aprecia ninguna capa porosa entre el electrolito y el electrodo debido al *slurry* depositado sobre las pastillas antes de sinterizar, ni apreciable reacción, ni difusión de los electrodos dentro del electrolito.

Para estudiar el comportamiento eléctrico de estos electrodos con el electrolito W1.5 se ha llevado a cabo un estudio de la polarización en celdas simétricas, depositando sobre ambas caras de las pastillas el mismo material de electrodo. Las medidas de impedancia se hicieron en diferentes atmósferas (aire, 3% H₂O+5% H₂-Ar), dependiendo de sí el electrodo era un ánodo ó un cátodo.

El composite LSF+W1.5 presentó una resistencia de polarización muy elevada en aire (Fig. 8.15a), casi un orden de magnitud mayor que el Pt a 1028 K y siendo menor la diferencia a más baja temperatura. Este valor es muy elevado para que pueda usarse como cátodo en una pila. El composite NiO+W1.5 presenta una resistencia de polarización de 1 $\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ en atmósfera de aire a 973 K (Fig. 8.15a) y en principio se esperaría una menor polarización en hidrógeno diluido, cuando el óxido de níquel se reduzca a metal y aumente la conductividad electrónica y las propiedades catalíticas del mismo para la reducción del H₂. Al contrario del comportamiento esperado, la resistencia de polarización aumenta en 5% H₂-Ar+3% H₂O con el paso del tiempo, y también se observa como la resistencia total de la celda tiende a aumentar (Fig. 8.15b). Después de un ciclo de calentamiento/enfriamiento en 5% H₂ se observa una mayor polarización y resistencia total de la celda (Fig. 8.15b).

Las muestras después de ser reducidas fueron estudiadas por SEM y se pudo observar como el composite W1.5+NiO se separa parcialmente del electrolito (Fig. 8.14c) y esto explica el aumento de la resistencia de polarización de electrodos y total de la celda, NiO+W1.5/W1.5/NiO+W1.5, en condiciones reductoras, y con el paso del tiempo.

Por tanto, la alta polarización parece ser debida a que los electrodos no estaban bien adheridos al electrolito, por la baja temperatura a la que se fijaron. Sería necesaria una mayor temperatura para el fijado de los electrodos, pero esto no se puede hacer con el electrolito W1.5 porque habría una importante reacción. Estos resultados sugieren que la construcción de una pila con los materiales de electrodos estudiados aquí es bastante improbable debido a la alta reactividad que presentan con W1.5 y la imposibilidad de ser correctamente fijados a baja temperatura. Sin embargo, la menor reactividad con el níquel deja abierta la posibilidad de estudiar otros cátodos, como La_2NiO_4 , con electrolitos sin wolframio o composiciones intermedias del mismo (W0.5 o W1.0) que en principio no presentan una excesiva reactividad hasta 1273 K, por lo que podría usarse junto con el NiO en la construcción de una pila.

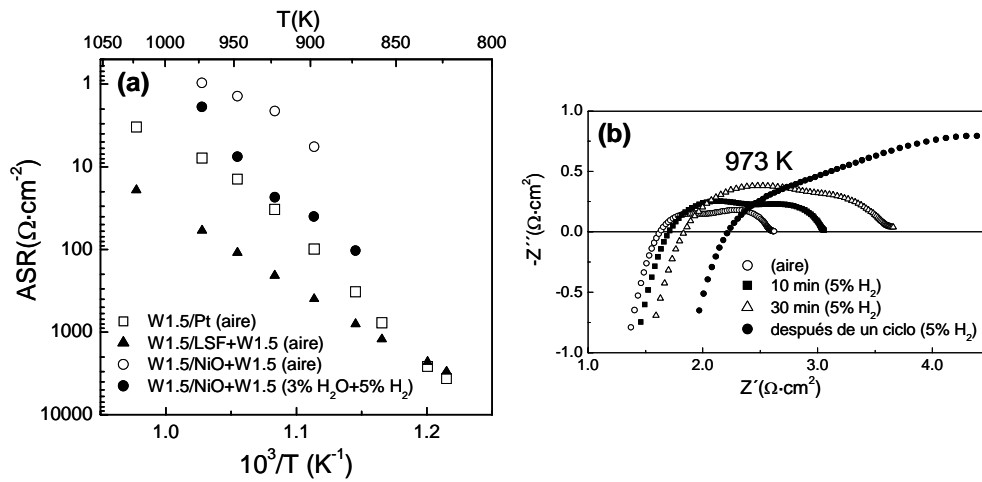


Fig. 8.15. Arrhenius de la resistencia de polarización de electrodos para diferentes celdas simétricas y en diferentes atmósferas (a) y variación de los procesos de polarización de electrodos para la celda simétrica NiO+W1.5/W1.5/NiO+W1.5, en función del tiempo durante la reducción en 5% H_2 -Ar+3% H_2O (b).

CAPÍTULO IX

**Capas delgadas y materiales
microporosos de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$**

Una manera de aumentar la eficiencia de una pila de combustible de óxido sólido sería reduciendo el espesor del electrolito, para disminuir las pérdidas óhmicas a través del mismo. Si el espesor del electrolito es muy pequeño se podría incluso reducir la temperatura de operación de las SOFCs.

El espesor del electrolito puede reducirse usando diferentes estrategias. Cuando el electrolito actúa como soporte de los electrodos con un espesor comprendido entre 20 y 100 μm , se usa normalmente el método de *tape-casting* (Kendal 1989, Singal 2004). En este método se prepara un *slurry* de polvos policristalinos del electrolito, con un disolvente, por ejemplo metiletilcetona, un dispersante para reducir la tensión interfacial entre la superficie de las partículas y el líquido; un plastificante para aumentar la flexibilidad de las cintas; y un *binder* para fortalecer las láminas después de la evaporización del disolvente. El *slurry* se deposita sobre un polímero en un sistema de *tape-casting* (barbotina en cinta) y finalmente se calcina a alta temperatura para densificar el material (Peña-Martínez 2006a). En los electrolitos preparados por *tape-casting*, los electrodos se depositan por el mismo método sobre el electrolito antes de la sinterización o bien por *screen-printing* una vez que el electrodo se ha sinterizado.

Existen otros métodos con los cuales se puede conseguir espesores mucho más delgados para el electrolito del orden de 10-100 nm. En este caso, los electrodos, bien sea el ánodo o cátodo actúan de soporte depositando sobre ellos al electrolito. Entre estos métodos cabe mencionar: los métodos de *sol-gel*, *chemical vapor deposition* (CVD), *pulsed laser deposition* (PLD), *electrodeposición*, etc. (Watchman 1993, Will 1999).

En la deposición en fase de vapor (CVD), el sustrato se coloca dentro de un reactor en el interior del cual se inyectan disoluciones catiónicas, cuyo disolvente se evapora rápidamente. El principio fundamental del proceso se basa en la reacción química que tiene lugar entre los diferentes gases inyectados. El producto de esta reacción es un material sólido depositado en el sustrato en el reactor.

La electrodeposición está restringida a materiales conductores. El sustrato es colocado dentro de una disolución líquida, de manera que cuando se aplica un potencial entre el área conductora del sustrato y el electrodo de referencia (generalmente Pt), tiene lugar un proceso químico redox, dando lugar a la formación de una capa delgada de material sobre el sustrato.

En la deposición por PLD, el haz de un laser se hace incidir sobre el material a depositar (generalmente en forma de pastilla sinterizada) en una cámara en vacío. El material se evapora y se deposita en forma de una fina capa sobre el sustrato. El método, aunque conceptualmente es bastante simple, requiere el control de muchas variables como: temperatura del sustrato, presión en la cámara, distancia del blanco al sustrato, etc.

Otros métodos mucho más sencillos y baratos son aquellos basados en *sol-gel*. Este método consiste en la preparación de un *sol* coloidal en una fase sólida *gel*, como se describió en el capítulo II. Los materiales de partida usados para la preparación del *sol* son normalmente sales inorgánicas o compuestos metalorgánicos, por ejemplo alcóxidos. En un proceso típico de *sol-gel*, el precursor está sujeto a una serie de reacciones de hidrólisis y polimerización, para formar una suspensión coloidal (*sol*). Según el procesado del gel se pueden obtener materiales en una gran variedad de formas: fibras cerámicas, membranas microporosas, películas delgadas, etc. (Klein 1981). Se pueden obtener también capas delgadas sobre un sustrato, bien sea por *dip-coating* o *spin-coating*. Cuando el *sol* se deposita sobre el sustrato se forma un *gel* que al someter a un tratamiento térmico da lugar a una capa delgada de óxido, la porosidad del mismo y microestructura dependerá de la viscosidad del gel y los tratamientos térmicos que se lleven a cabo.

Por otro lado, existe actualmente un gran interés en materiales microporosos con aplicaciones en numerosos campos que van desde las catálicas, magnéticas, eléctricas, hasta ópticas (Schroden 2004). Muchos trabajos han ido apareciendo en la literatura en los últimos años sobre el uso de moldes para la síntesis de materiales tridimensionales macroporosos ordenados (3DOM) con tamaño de poro por debajo del rango de la micra, sin embargo, este método aún no se ha aplicado a la obtención de materiales porosos para aplicación en SOFCs, aunque en principio sería factible.

En este método se prepara un molde formado por esferas nanométricas (p.e. polimetil-metacrilato PMMA o sílica). Estas esferas se empaquetan de manera ordenada bien sea por sedimentación, centrifugación, filtración, presión, evaporación, etc. (Davis 1989, Carbajo-Moreno 2004). Los intersticios entre las esferas del molde se llenan por infiltración de un alcóxido metálico, el cual solidifica por una transformación de *sol-gel*. Luego, el molde se elimina mediante calcinación en el caso de las esferas de PMMA o bien disolviendo las esferas de SiO_2 , con amoníaco o cualquier otro disolvente que no ataque al óxido infiltrado. El resultado es una red ordenada de ópalos inversos formados por macroporos interconectados como resultado del contacto entre esferas antes de la infiltración de la disolución de cationes. El tamaño de las esferas poliméricas se puede controlar con el método de síntesis, esto permitiría obtener materiales con diferente tamaño de poro según la aplicación que se quiera dar al material.

El método de *sol-gel* por alcóxidos, sin embargo, no es el más idóneo para preparar óxidos mixtos, debido al alto coste de los mismos, la dificultad de obtener precursores alcóxidos para todos los metales y además muchos de ellos no están disponibles comercialmente. Por este método de *sol-gel* con alcóxidos se han preparado básicamente óxidos simples, tales como: TiO_2 , SiO_2 y Al_2O_3 , etc. Y que son de gran

interés para aplicaciones ópticas o catalíticas, pero tan solo unos pocos óxidos mixtos han sido preparados hasta ahora.

Métodos alternativos al de alcóxidos han ido apareciendo en la literatura para la preparación de materiales porosos ordenados; por ejemplo Sakadane *et al.* han preparado ferritas con composición $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ usando nitratos metálicos y etilenglicol (Sakadane 2005).

El principal problema que presentan las estructuras obtenidas por los métodos de infiltración es la fragilidad de las mismas debido al espesor tan pequeño de las paredes entre poros que normalmente es de 1-5 nm, del mismo orden que el tamaño de partícula, por el que está constituido las paredes entre poros. Esto provoca el colapso de la estructura a alta temperatura, perdiéndose porosidad al sinterizarse el material y favorecido este fenómeno cuanto menor es el tamaño de poro.

Otro método sencillo para preparar materiales con porosidad uniforme y mayor estabilidad mecánica ha sido publicado por Tang *et al.* para la preparación de óxidos simples de Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 (Tang 2004). En este método se utiliza una suspensión de esferas de polímero que actúan como molde y partículas de óxidos con tamaño de grano por debajo de la micra que formarán las paredes de la estructura porosa. El procedimiento es muy sencillo, las partículas de óxido en suspensión acuosa se adhieren uniformemente a la superficie del polímero por atracción electrostática, las partículas floculadas son empaquetadas por infiltración en vacío y finalmente las esferas de polímeros son eliminadas por combustión. La estructura que se obtiene está formada por paredes entre poros mucho más gruesas que por infiltración y esta vendrá dada por el tamaño de partículas de óxido que se hayan utilizado y la concentración de esferas. Esto también permite que la estructura no colapse hasta temperaturas relativamente altas, cuando se produce la sinterización del material. El principal inconveniente de este método es que solo es aplicable cuando las partículas de óxido que se utilizan inicialmente tengan un tamaño de grano muy uniforme y nanométrico y obviamente esto no es siempre posible para todos los óxidos, además, la superficie específica BET vendrá determinada por la superficie inicial de las partículas y por tanto no será muy elevada.

Teniendo en cuenta que la porosidad y microestructura de los electrodos juega un papel fundamental en el rendimiento de las SOFCs sería interesante poder controlar su microestructura. Cuanto mayor y ordenada sea la porosidad, más fácil será el transporte de los reactivos (combustible/oxidante) y los productos originados, además, de aumentarse los centros activos donde ocurren las reacciones. Por tanto, una optimización de la microestructura aumentando el área específica se esperaría que mejorase la eficiencia de estos materiales para su uso en pilas de combustible. Hasta ahora la

porosidad de los electrodos se ha controlado usando compuestos orgánicos y el producto policristalino obtenido a partir del método de síntesis cerámico que generalmente está formado por granos de varias micras de tamaño y formas irregulares, dando lugar a electrodos con baja porosidad y no muy uniforme.

A pesar de que el uso de moldes puede ser de interés para obtener electrodos con porosidad uniforme para su uso en pilas de combustible, existen escasas referencias en la literatura sobre su utilización. Boaro *et al.* intentaron preparar YSZ porosa con esferas de PMMA; sin embargo los resultados no fueron muy satisfactorios, la red de poros no estaba bien conectada entre sí y la distribución de los mismos era amplia, entre ~20-80 μm de tamaño de poro (Boaro 2003). Más recientemente, Ruiz-Morales *et al.* usaron un método similar al descrito inicialmente por Tang *et al.* para optimizar la microestructura de varios electrodos y electrolitos, como por ejemplo: la YSZ y composites de $\text{L}_{0.75}\text{S}_{0.25}\text{C}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3.8} + \text{YSZ}$, $\text{NiO} + \text{YSZ}$ y $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3.8} + \text{YSZ}$, etc. Este método se ha aplicado en la construcción de una celda formada por $\text{NiO} + \text{YSZ} / \text{YSZ} / \text{LSM} + \text{YSZ}$ (Ruiz Morales 2006b), mejorándose significativamente la eficiencia respecto a la misma celda construida con los mismos materiales de ánodo y cátodo preparados por el método cerámico, pero sin optimizar la microestructura con esferas de PMMA.

En este capítulo se han preparado capas delgadas de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ usando un método de *sol-gel* y deposición por *spin-coating* y, también, materiales microporosos usando esferas de PMMA como moldes. La microestructura de estas muestras se ha estudiado por SEM, y los materiales porosos se han caracterizado por técnicas de superficie: adsorción de gases para determinar la superficie BET y porosimetría de mercurio para obtener la distribución de poros. Las láminas delgadas han sido caracterizadas eléctricamente con el método de cuatro puntas (Van der Pauw). Finalmente, tanto las capas delgadas, como los materiales nanoporosos de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ se han dopado con Eu^{3+} , para su caracterización óptica y aunque estas medidas no se han completado, presentamos aquí algunos resultados preliminares. Este método de obtención de materiales nanoporosos también se ha aplicado para la obtención de electrolitos y electrodos de gran interés para aplicaciones en pilas de combustible de óxido sólido, como es el caso de la YSZ, CGO, manganitas, ferritas y titanatos de lantano y estroncio, etc.

9.1. PREPARACIÓN y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS DELGADAS DE $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$.

9.1.1. Síntesis.

Para la preparación de capas delgadas, como comentamos anteriormente se ha hecho uso de los métodos de *sol-gel* y de *spin-coating* para la deposición. Se han preparado *films* para tres composiciones distintas, $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ ($y=0, 0.5$ y 1.5). En la deposición se han usado dos tipos de sustratos, silicio orientado (100) y discos de cuarzo circulares de 2 cm de diámetro y 1 mm de espesor. La ventaja en usar silicio está en el hecho de que al ser semiconductor no es necesario recubrir las capas por *sputtering* de oro para poder estudiar su microestructura, obteniéndose imágenes de mayor resolución, pero por otro lado el silicio se oxida por encima de 973 K, limitando el rango de temperatura para el tratamiento térmico de los *films*.

Para la preparación del gel se probaron diferentes disolventes, pero siempre evitando el agua, debido a que su alta tensión superficial hace que tienda a formar gotas sobre el sustrato, no obteniéndose películas uniformes. También, se probó a usar ácido acético como disolvente, por presentar menor tensión superficial, sin embargo, se forma un complejo con el molibdeno y el lantano, precipitando en unas pocas horas. Finalmente se hizo uso de una estrategia diferente, se prepararon disoluciones estequiométricas de heptamolibdato de amonio, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, metatungstato amónico, $\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ y nitrato de lantano, $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en aproximadamente 3 ml de agua. A las disoluciones preparadas por separado se les añadió ácido cítrico en relación ligando/metal de $L/M=0.3$, de manera similar a como se hizo en el método de precursor citrato descrito en el capítulo II. Una vez las disoluciones estaban complejadas se mezclaron y el pH fue ajustado a 3 con la adición de ácido nítrico. Esta disolución fue calentada lentamente en una placa calefactora con agitación continua hasta la formación de un gel. Después de formado el gel se añadió 50 ml de etanol, ajustándose de nuevo el pH a 2 con agitación hasta la formación de una disolución totalmente transparente. La concentración de La^{3+} en la disolución final fue de ~ 0.1 M. Esta disolución es estable durante un largo periodo de tiempo, de manera que no se forma ningún precipitado después de varias semanas de utilización. Esto es así siempre que el pH de la disolución sea lo suficientemente ácido

$\text{pH} \leq 2$. Para un pH superior a este valor, empiezan a formarse cristales trascurridos unos días y posteriormente un precipitado de color blanco.

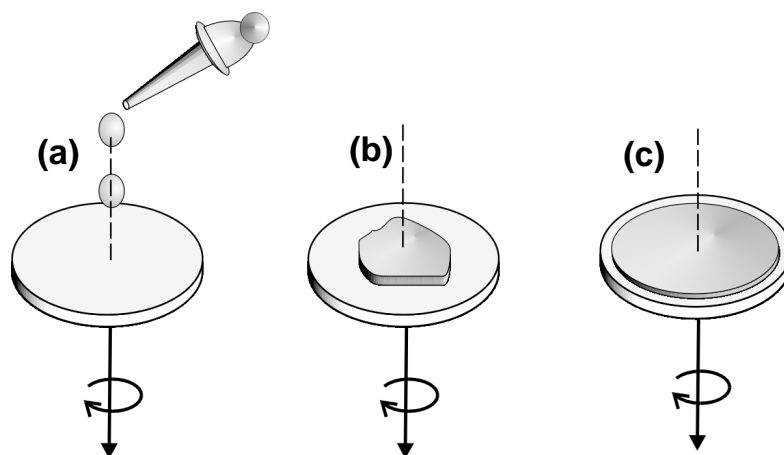


Fig. 9.1. Esquema del proceso de deposición por *spin-coating*.

Para la deposición del gel se usó como comentamos anteriormente el método de *spin-coating*. La rotación de los sustratos se hizo con el motor de una vieja placa magnética. Antes de la deposición, los sustratos fueron lavados con detergente, agua destilada y etanol. El sustrato fue montado sobre el eje del motor con la ayuda de plastilina (Fig. 9.1a) y la rotación de los sustratos fue de aproximadamente 200 rpm. De 3 a 4 gotas de la disolución de cationes se dejó caer con la ayuda de una pipeta sobre el sustrato en rotación (Fig. 9.1a). La disolución se distribuye rápidamente por todo el sustrato, por el efecto de la rotación (Fig. 9.1b) y la rápida evaporación del etanol hace que se forme una película de gel muy homogénea y fina que cubre a todo el sustrato (Fig. 9.1c). Después de la deposición del gel los sustratos fueron inmediatamente calentados en una placa calefactora a 323-343 K, para deshidratar totalmente el gel y conseguir una buena adherencia.

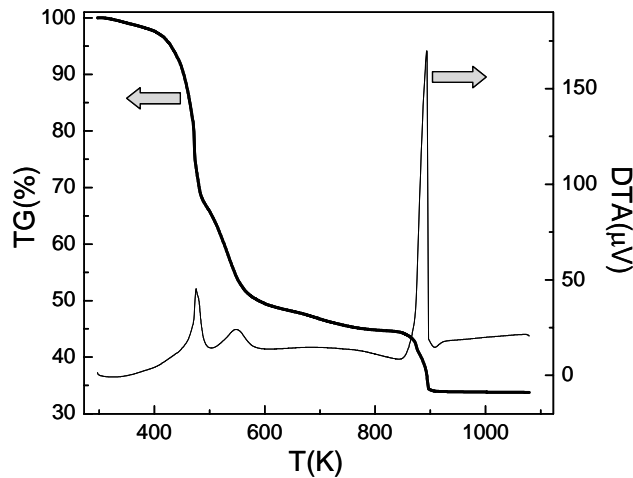


Fig. 9.2. Curvas de TG/DTA de la descomposición del sol-gel utilizado en la preparación de las capas delgadas de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ por el método de *spin-coating*.

La temperatura de descomposición del gel se ha estimado mediante medidas termogravimétricas (Fig. 9.2). La curva de TG-DTA llevada a cabo a 10 K/min en aire muestra que la descomposición del gel ocurre principalmente entre 400 y 600 K, donde se pierde la mayor parte de la masa, sin embargo, la descomposición total no ocurre hasta alcanzar los 850 K. De acuerdo a estos resultados, los sustratos fueron calcinados a una temperatura ligeramente inferior, 823 K durante 4 h y a una velocidad de calentamiento de 0.5-1 K/min. El enfriamiento se hizo, también, muy lento para evitar en la mayor medida posible la formación de grietas como consecuencia del diferente coeficiente de expansión térmico del sustrato y la capa de óxido. Se hicieron de 1 a 4 deposiciones por *spin-coating* siguiéndose el mismo procedimiento, obteniéndose finalmente capas delgadas y totalmente transparentes.

Los difractogramas de rayos-X de los *films* calcinados a 823 K, indica que la fase del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ se forma a dicha temperatura, no detectándose ninguna otra fase secundaria, tanto para la fase sin dopar, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (Fig. 9.3a), como para las fases dopadas con wolframio, $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ ($y=0.5$ y 1.5) (Fig. 9.3b). En la Fig. 9.3a puede observarse como la intensidad relativa del pico de difracción (200) de los *films* es mayor que para una muestra policristalina, esto indica que los *films* están ligeramente orientados en esa dirección y se esperaría una mayor orientación al aumentar el tratamiento térmico, como ocurre en otros materiales preparados en capas delgadas.

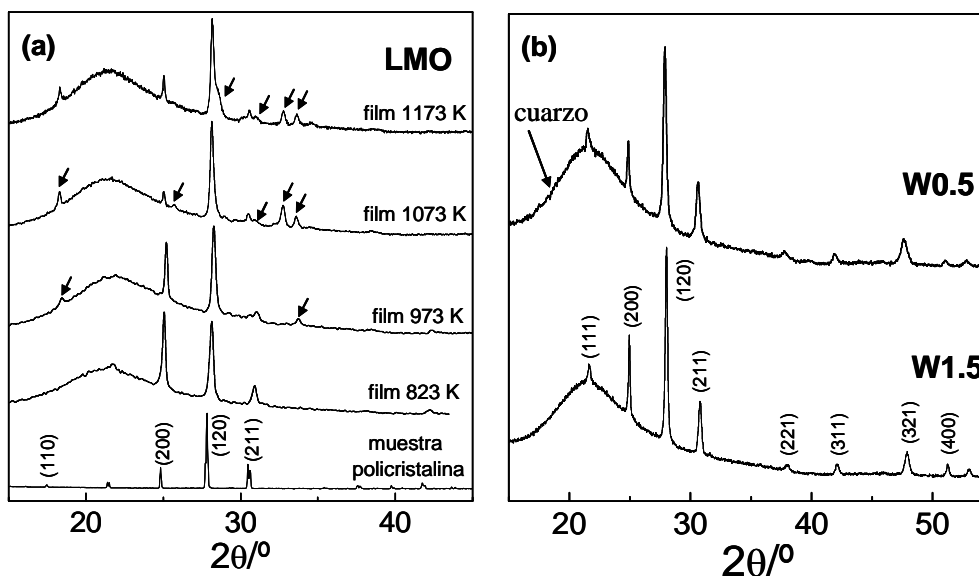


Fig. 9.3. Patrones de difracción de rayos-X para una muestra policristalina y películas delgadas de LMO calcinadas a 823 K, 973 K, 1073 y 1173 K (a) y *films* calcinados a 823 K para W1.5 y W0.5 (b). Las reflexiones indicadas con flechas corresponden a impurezas que aparecen al calcinar a alta temperatura.

El molibdeno es un óxido muy volátil y funde a muy baja temperatura ~ 1069 K, así que es importante conocer la estabilidad de estas capas delgadas a alta temperatura, para conocer su rango de aplicabilidad. Al aumentar la temperatura de tratamiento térmico las capas delgadas siguen siendo transparentes, pero adquieren una tonalidad blanca como consecuencia de un mayor crecimiento del tamaño de grano. Los difractogramas de rayos-X de las películas de LMO después de ser tratadas a 973 K durante 4 h presentan dos pequeños picos de otra fase secundaria, aproximadamente a 18 y 34°. Esta fase que aparecen a alta temperatura no ha podido ser identificada, debido a la baja cristalinidad de las películas y a las innumerables fases y polimorfos que existen para el sistema La_2O_3 - Mo_2O_3 (Fournier 1970b). Un tratamiento térmico a mayor temperatura, 1073 K, produce un mayor aumento de estas impurezas y se aprecia también como el *film* se orienta preferentemente en la dirección (120). Estos resultados indican que las películas delgadas de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ se degradan por encima de 973 K y ésta parece ser, por tanto, la temperatura máxima de operación.

9.1.2. Microestructura de los films

9.1.2.1. Deposiciones sobre sustratos de Si(100).

Los *films* preparados sobre sustratos de silicio fueron calcinados a una única temperatura, 823 K, para evitar la oxidación del mismo. En la Fig. 9.4 se muestran las microestructuras obtenidas por SEM para diferente número de deposiciones. Los *films* preparados con una única deposición, están formados por una capa muy delgada de óxido con una gran cantidad de defectos, donde se favorece la formación de dendritas (Fig. 9.4a). Estas dendritas se localizan preferentemente en los bordes del sustrato, donde el espesor del *film* es menor. Al aumentar el número de deposiciones el *film* se hace cada vez más denso, observándose claramente pequeños granos de dimensiones en el rango del nanómetro sobre la superficie y siendo el espesor del mismo inferior a los 100 nm. (Fig. 9.4b). Se aprecia también en la Fig. 9.4c que dos deposiciones no son suficientes para conseguir un *film* totalmente homogéneo, apareciendo regiones del sustrato no cubiertas. Después de tres deposiciones el *film* se hace muy denso, estando formado por granos en el rango del nanómetro (Fig. 9.4d).

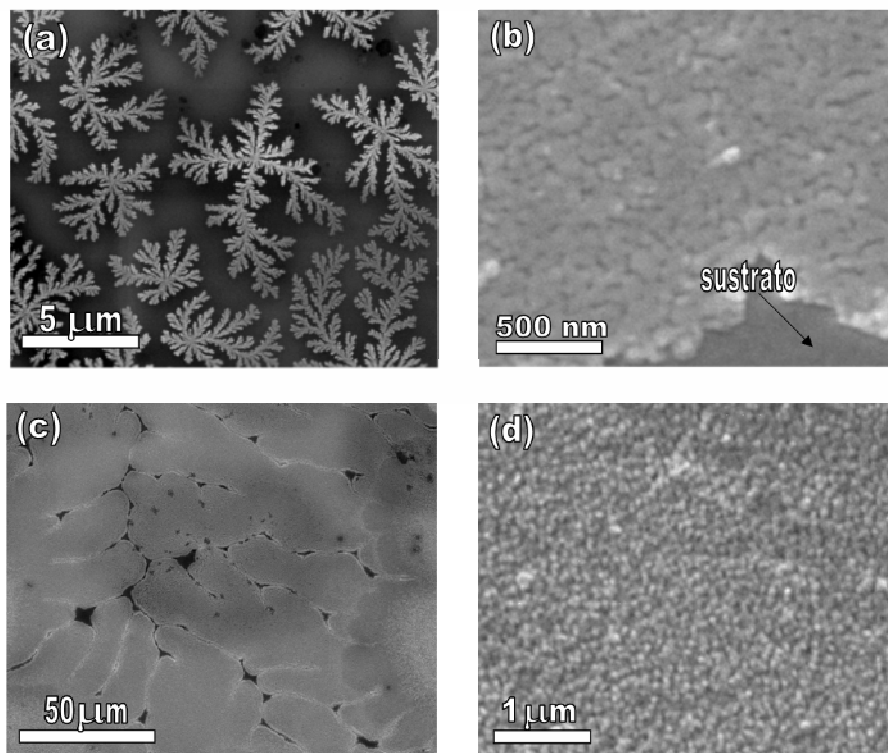


Fig. 9.4. Microestructura de los *films* preparados sobre Si(100) con diferente número de deposiciones: una (a), dos (b) y (c) y tres deposiciones (d).

9.1.2.2. Depositiones sobre sustratos de cuarzo.

Los *films* de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ preparados sobre sustratos de cuarzo se presentan en la Fig. 9.5. Después del tratamiento térmico a 873 K se observa que la película de óxido es muy homogénea (Fig. 9.5a) y con baja porosidad, pero se aprecian claramente algunas grietas importantes que podrían ser debidas, por un lado, al diferente coeficiente de expansión térmico entre el cuarzo y el $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, y por otro lado, a la transición de fase que favorecería la formación de fracturas en el *film* durante los ciclos térmicos de calentamiento/enfriamiento. Una imagen de mayor resolución sobre la superficie confirma la homogeneidad de las mismas, sin la presencia a simple vista de granos. No obstante, en las imágenes de SEM tomadas en las regiones donde hay fracturas (Fig. 9.5b) se aprecia la presencia de partículas del orden de 100 nm, estando el espesor del film apenas formado por dos o tres de estas partículas. Cuando el tratamiento térmico de los *films* aumenta hasta 973 K se observan claramente las partículas de las que está constituido, pero estos no están completamente unidos entre sí, quedando bastante porosidad entre los granos (Fig. 9.5c).

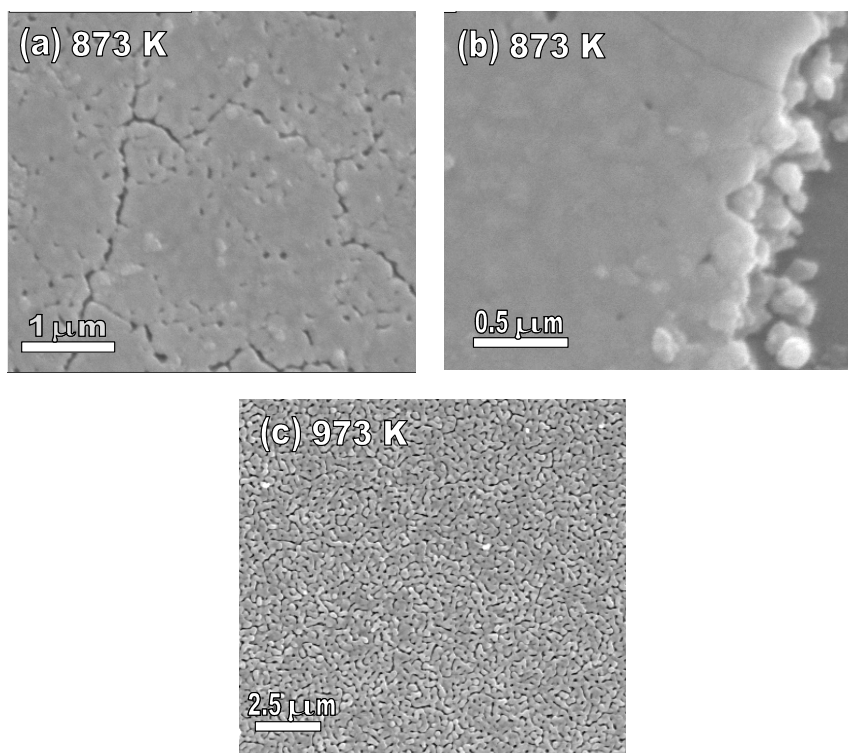


Fig. 9.5. Microestructura de los films de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ depositados sobre sustratos de cuarzo y calcinados a diferentes temperaturas: 873 K (a) y (b) y 973 (c).

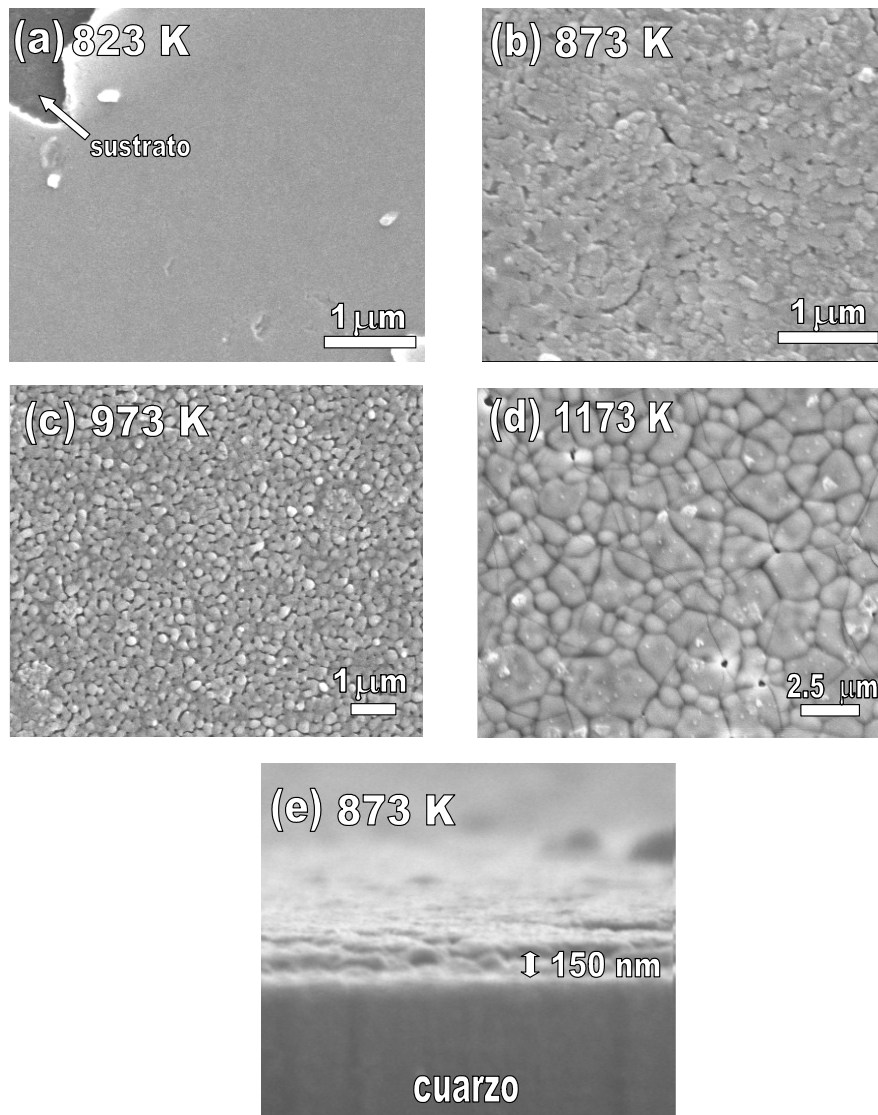


Fig. 9.6. Microestructura de la superficie de las capas delgadas con composición $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ depositados sobre sustratos de cuarzo y calcinadas a diferentes temperaturas: 823 K (a), 873 K (b), 973 K (c) y 1173 K (d) e imagen de un corte transversal de las láminas tratadas a 973 K mostrando el espesor de las mismas (e).

Las capas delgadas con composición $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ son también densas después del tratamiento térmico a 823 K, no observándose apenas porosidad (Fig. 9.6a). Cuando estas muestras son tratadas a 873 K la superficie se hace más irregular, apareciendo pequeños granos sobre ella (Fig. 9.6b) y estos granos aumentan de tamaño con el tratamiento térmico a 973 K (Fig. 9.6c). Finalmente, los *films* tratados a 1173 K durante 3 h presentan un tamaño de grano entre 1-2 μm , con alta densidad y sin apreciable separación entre los granos (Fig. 9.6d), aunque la presencia de fases secundarias a esta

temperatura es importante, como se demostró anteriormente por XRD. El espesor de los *films* obtenido por un corte transversal de los sustratos varía entre 150 y 250 nm, después del tratamiento térmico a 873 K (Fig. 9.6e).

El crecimiento de grano en los *films* se ha estudiado en función de la temperatura de calcinación, de manera similar a como se ha hecho para las pastillas sinterizadas en el apartado 4.3.4. Las distribuciones de tamaños de granos fue obtenida con el método de intercepción con la ayuda del programa *Esteorología* (Abrantes 2001b). Estas distribuciones para los *films* depositados sobre sustratos de cuarzo y composición $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ se presentan en la Fig. 9.7. El tamaño de grano es muy homogéneo para cada distribución y varía con el tratamiento térmico desde 0.15 μm a 823 K (Fig. 9.7a) hasta 2 μm a 1173 K (Fig. 9.7d).

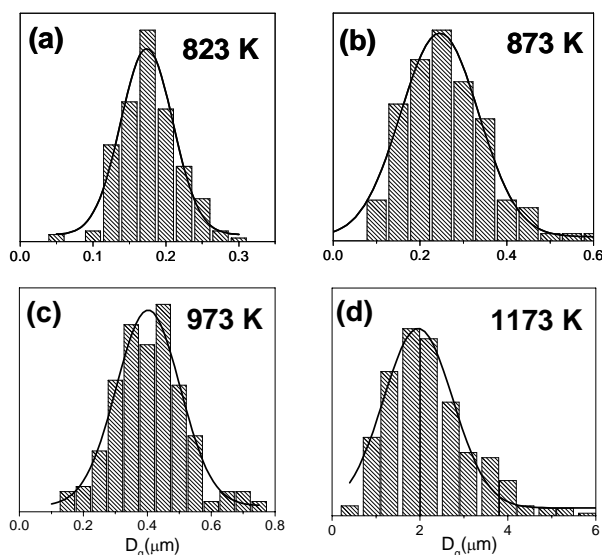


Fig. 9.7. Distribución de tamaños de grano en las capas delgadas de $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ depositados sobre sustratos de cuarzo y calcinadas a diferentes temperaturas: 823 K (a), 873 K (b), 973 (c) y 1173 (d).

El tamaño de grano varía de manera exponencial con la temperatura (Fig. 9.8a). Si consideramos que el crecimiento de grano sigue una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura, dada por la ecuación (Ec. 4.8), de igual manera ocurre en pastillas sinterizadas, se podría obtener la energía de activación para el crecimiento de grano, suponiendo que éste ocurre por difusión a través del límite de grano ($n=4$). De la representación a la ecuación (Ec. 4.8) se obtiene el Arrhenius de la Fig. 9.8b y con una energía de activación de ~ 225 kJ/mol, comparable al obtenido en pastillas con similar

composición (p.e. 280 kJ/mol para La_2MoWO_9). Esto indica que el mecanismo de difusión es similar tanto en *films* como en pastillas, siendo incluso el tamaño de grano similar para las muestras preparadas por ambos métodos (ver Fig. 4.14).

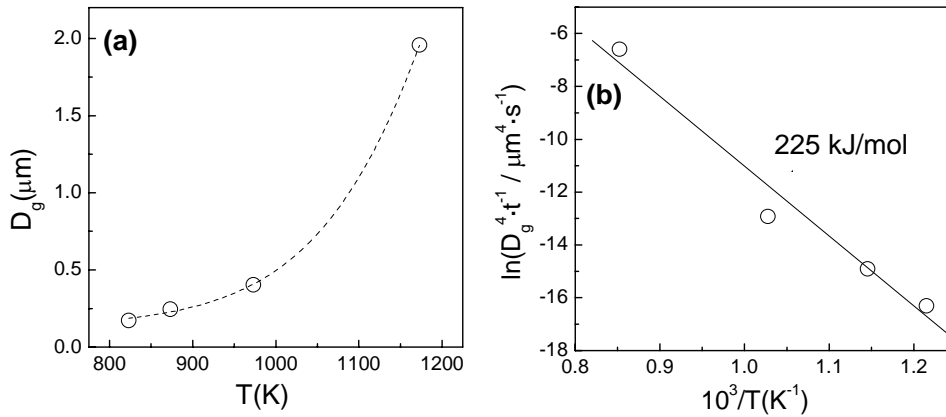


Fig. 9.8. Variación del tamaño de grano con la temperatura de tratamiento térmico de las capas delgadas con composición $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ (a) y representación de Arrhenius del crecimiento de grano, de acuerdo con la Ec. 4.8 (b).

9.1.3. Caracterización eléctrica de las capas delgadas.

Para la caracterización eléctrica de los *films* se ha hecho uso del método de Van der Pauw para aprovechar la geometría circular de los mismos. Se han pintado pequeños electrodos puntuales de Pt distribuidos simétricamente en torno al perímetro de los *films*. Una corriente de 0.01 mA se hizo circular por dos de los electrodos de Pt adyacentes y a través de una resistencia colocada en serie con una fuente Yokogawa. El potencial a través de los otros dos electrodos y la resistencia se midió con un multímetro Keitlhey (ver apartado 2.5.6). La conductividad fue calculada teniendo en cuenta el espesor de los *films* estimado por imágenes de SEM, de acuerdo con la ecuación (Ec. 2.30).

Los Arrhenius de la conductividad total para capas delgadas de composición, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LMO) y $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ (W1.5) se presentan en la Fig. 9.9. También se representa la conductividad de dos pastillas preparadas por el método de liofilización y sinterizadas a 1123 y 1323 K, respectivamente, para hacer un estudio comparativo de la conductividad entre muestras preparadas de diferente manera. Como se puede observar, la conductividad de las capas delgadas no está muy influenciada por la composición, presentando las muestras LMO y W1.5 valores de conductividad similares. También

puede observarse que la conductividad de los *films* es similar al de una pastilla de LMO sinterizada a 1323 K, en la región de baja temperatura, pero a alta temperatura es significativamente menor. La menor conductividad de las pastillas de LMO preparadas a 1123 K comparada a las preparadas a 1323 K se debe a una importante contribución del límite de grano, como comentamos en el capítulo IV, la cual tiende a reducir considerablemente la conductividad incluso a muy alta temperatura. Este mismo comportamiento ha sido encontrado por otros autores en materiales de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sinterizados a baja temperatura o con tamaño de grano micrométrico (Yang 2005, Li 2004) y explicaría la menor conductividad de los *films* tratados a baja temperatura. El Arrhenius de la conductividad del *film* LMO no presenta ningún aumento de conductividad, en torno a la transición de fase, de manera similar a como ocurre en las pastilla sinterizadas a 1123 K, aunque curiosamente se aprecia como la conductividad de los *films* es mayor en la región de baja que en la de alta temperatura, donde se esperaría que la contribución del límite de grano fuese mayor. Una mejor caracterización eléctrica de estos *films* por espectroscopía de impedancia está actualmente en progreso, para intentar estudiar por separado las diferentes contribuciones de la conductividad total.

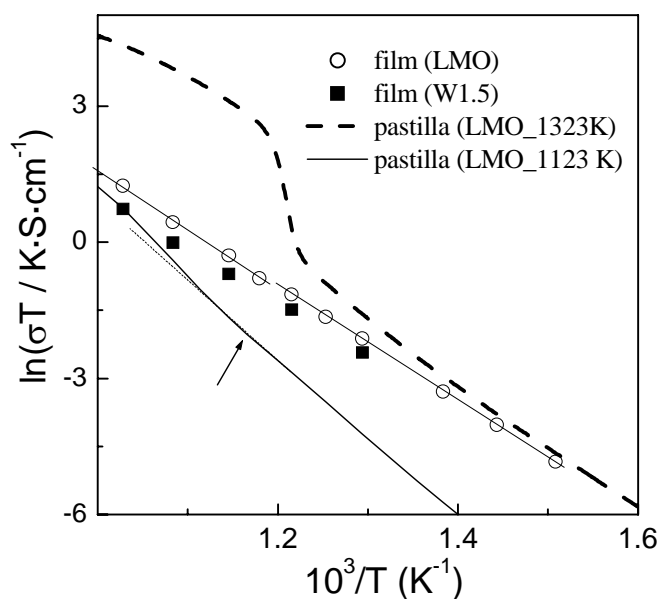


Fig. 9.9. Representación de Arrhenius de la conductividad total de los *films* preparados a 973 K y composición $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LMO) y $\text{La}_2\text{Mo}_{1.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ (W1.5). Se ha representado también la conductividad de muestras preparadas en forma de pastilla y sinterizadas a 1123 y 1323 K, respectivamente

9.2. Materiales con porosidad controlada usando moldes poliméricos.

Como comentamos anteriormente, la infiltración de una disolución catiónica adecuada en los intersticios de un molde ordenado de esferas de látex daría lugar a una estructura porosa ordenada, pero la separación tan pequeña entre esferas hace que las paredes entre poros sea de apenas unos nanómetros de grosor, siendo esta estructura muy frágil mecánicamente y estando por tanto limitadas sus posibles aplicaciones en la región de baja temperatura. Aquí se presenta un nuevo y fácil método para la obtención de materiales con porosidad uniforme y en forma de láminas delgadas, y a pesar de que los poros no están totalmente ordenados como ocurre en un molde infiltrado, se consiguen superficies específicas BET relativamente altas, además de una distribución de tamaño de poros muy uniforme. Este método ha sido aplicado en primer lugar para obtener láminas de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ microporosas y posteriormente ha sido generalizado para la obtención de otros óxidos mixtos con importante aplicaciones en el campo de las SOFCs, como es el caso de conductores iónicos: la zirconia estabilizada con ytria, $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (YSZ) y la ceria dopada con gadolinio, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (CGO). Estos electrolitos porosos podrían utilizarse como ánodos después de ser impregnados con una disolución catiónica (p.e. níquel) para formar un composite y también como un posible *buffer* poroso entre los electrodos y el electrolito. El uso de un buffer se hace normalmente para evitar reacciones no deseables entre el electrolito y los electrodos, por ejemplo, en la perovskita $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{1.85}$ se usa una capa porosa de ceria para evitar reacción con los ánodos basados en níquel (Huang 2000). Por último, se han obtenido materiales de cátodo y ánodo con estructura perovskita y composiciones: $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF) y $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{12}\text{O}_{38}$ (LST).

9.2.1. Preparación de esferas de PMMA.

Las esferas de PMMA se han preparado siguiendo el procedimiento descrito en la literatura (Zou 1992). Estas esferas fueron preparadas por el Dr. Juan Carlos Ruiz-Morales, y a continuación se describe brevemente los diferentes pasos llevado a cabo, aunque una descripción más detallada de la síntesis de esferas de látex, que no es objeto de estudio aquí, se puede encontrar en varios trabajos (Cardoso 1998, Schoden 2002, Carbajo-Moreno 2004).

Las esferas de polimetilmetacrilato (PMMA) fueron sintetizadas a partir de una emulsión libre de surfactante, mediante reacciones de polimerización de metil-metacrilato (MMA) en agua. El proceso se llevó a cabo introduciendo en el matraz reactor la cantidad necesaria de agua y monómero (700 ml de agua + 200 ml de monómero). Cuando el baño

alcanza la temperatura de reacción (343 K) se purga durante 30 minutos con N_2 para reducir la concentración de oxígeno en el medio de reacción, de manera que no disminuya la eficiencia del iniciador. Durante la reacción se mantiene el flujo de N_2 y agitación constante controlada mediante un tacómetro. El proceso de polimerización comienza con la descomposición térmica de un iniciador, (p.e. $[\text{=NC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{=NH})\text{NH}_2]_2 \cdot 2\text{HCl}$). Este proceso produce dos radicales libres que más tarde se unen al doble enlace del MMA. La adición de monómeros de MMA a los radicales libres al final de las cadenas de polímeros producirá el aumento de su tamaño. Cuando la síntesis se ha completado, la suspensión se filtra y las esferas de PMMA se lavan con agua destilada, y finalmente se ponen en botes cerrados con agua. La concentración de microesferas en suspensión se determinó dejando secar en una estufa un cierto volumen de la suspensión y determinado la masa de las esferas ($\sim 0.19 \text{ g/ml}$).

Una imagen de SEM de las esferas ordenadas de PMMA que han sido obtenidas por evaporación lenta del disolvente se presenta en la Fig. 9.10. Las esferas presentan una distribución muy homogénea y un diámetro medio de 400 nm.

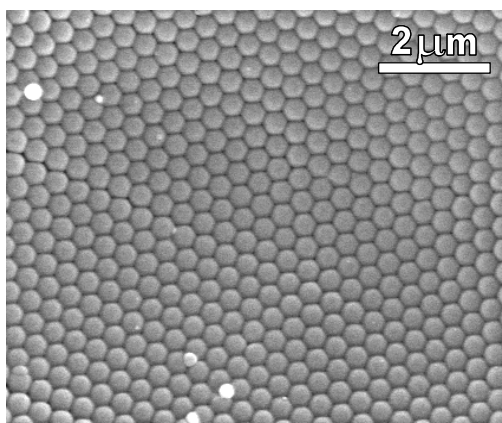


Fig. 9.10. Imagen de SEM de las esferas de PMMA ordenadas, obtenida por evaporación lenta de la suspensión.

9.2.2. Preparación de óxidos porosos de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Los materiales de partida para la síntesis han sido, nitrato de lantano y heptamolibdato de amonio. Ambas sales se disolvieron en 10 ml de agua y se añadió ácido cítrico como complejante en una proporción ligando metal de $L/M=0.3$ y el pH se fijó a 3 con la adición de ácido nítrico. Una vez complejada la disolución catiónica se añadieron 6 ml de la suspensión de esferas de PMMA. Las cantidades de partida se calcularon para obtener finalmente $\sim 0.5 \text{ g}$ de óxido. La disolución catiónica complejada con las esferas de PMMA se agita continuamente durante 2 horas en una placa para

homogenizar la suspensión. Transcurrido ese tiempo, la suspensión se deposita en varios cristalizadores de manera que cubra todo el fondo, pero la altura no sea superior a los 2-3 mm. Los cristalizadores de vidrio se dejan de dos a tres días a temperatura ambiente, hasta la completa evaporación del disolvente. Durante ese tiempo las esferas de PMMA tienden a ordenarse por su propio peso y por la interacción electrostática entre ellas. Al mismo tiempo la evaporación del agua hace que se forme un gel que se introduce entre las esferas, dando como resultado pequeñas láminas uniformes formadas por una estructura bastante ordenada de esferas de PMMA y rodeada de un *sol-gel* sólido. Los diferentes pasos seguidos en el proceso de síntesis se muestran esquemáticamente en la Fig. 9.11. Para estimar la temperatura de descomposición del polímero y el gel se han hecho medidas termogravimétricas.

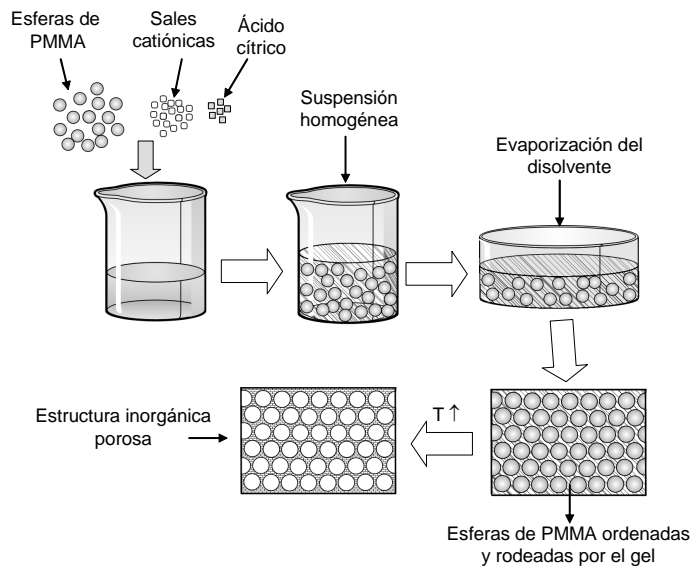


Fig. 9.11. Esquema de los diferentes pasos seguidos para la preparación de óxidos con estructura macroporosa.

El TG de las esferas de PMMA, Fig. 9.12a, muestra que éstas empiezan a descomponerse a 550 K y combustionan totalmente por encima de 650 K. El TG para las láminas de LMO-PMMA muestra una primera etapa de descomposición a 350 K, debido a agua y restos de humedad presentes en la muestra. Luego aparece una segunda etapa, antes de 450 K que se puede asociar a una primera descomposición del *sol-gel*. La mayor pérdida de masa se produce entre 550 y 650 K que es donde descomponen las esferas de PMMA. Se puede observar también como la descomposición de las esferas de PMMA sin infiltrar ocurre a menor temperatura que las muestra con *sol-gel*. Después de la descomposición de las esferas poliméricas se sigue observando una pequeña pérdida de

masa que no se completa hasta los 825 K, siendo ésta la temperatura donde se descompone totalmente el *sol-gel* y cristaliza el LMO. De acuerdo con los resultados del TG, las láminas de LMO-PMMA fueron calcinadas lentamente a 0.5-1 K/min hasta 573 K, mantenida a esta temperatura durante 1 h y finalmente a 823 K durante 5 h. El patrón de difracción de rayos-X indica que se obtiene la fase del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, sin la presencia de fases secundarias (Fig. 9.12b). El volumen de celda unidad obtenido después de la indexación es de 357.9 \AA^3 , siendo algo menor que el obtenido para una muestra policristalina por liofilización a la misma temperatura $\sim 360.4 \text{ \AA}^3$. Esta diferencia podría deberse al diferente tamaño de cristalito, $\sim 60 \text{ nm}$ para la muestra LMO-PMMA.

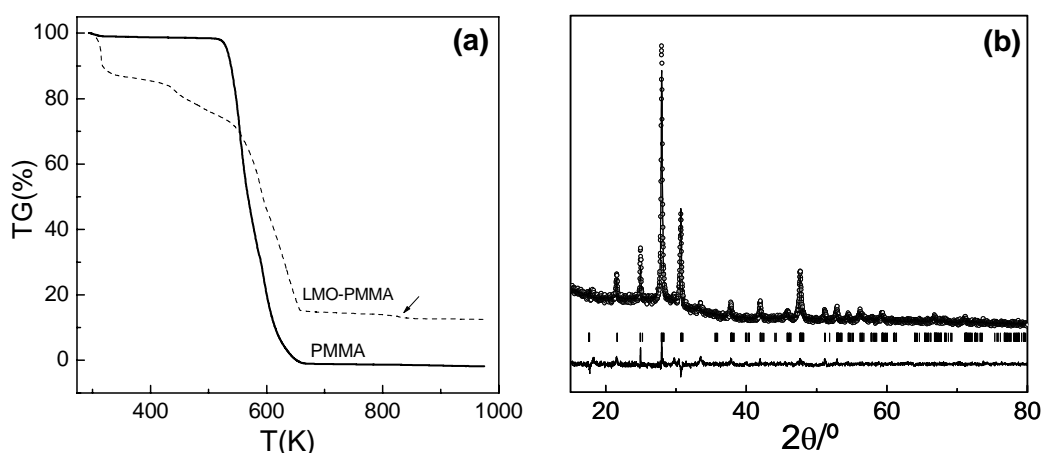


Fig. 9.12. Curvas de TG para la descomposición de las esferas de PMMA y la matriz polimérica con el sol-gel de LMO-PMMA (a) y patrón de difracción de rayos-X de una muestra porosa de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ después de calcinar a 823 K (b).

9.2.2.1. Microestructura del material poroso de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Las imágenes de SEM de las láminas de LMO-PMMA revela que estas muestras presentan una alta porosidad y muy uniforme (Fig. 9.13). El tamaño de poro determinado a partir de las imágenes de SEM varía entre 200 y 225 nm, el cual indica que el tamaño de poro se reduce en un 45% respecto al tamaño inicial de las esferas de PMMA. También puede observarse que el espesor de las paredes entre poros es bastante grande, entorno a los 60-90 nm, similar al tamaño de partícula determinado por rayos-X. Este espesor resulta ser bastante importante cuando se compara a los materiales obtenidos por infiltración, como por ejemplo TiO_2 y ZrO_2 con 5-10 nm de espesor (Carbajo-Moreno 2004). El mayor espesor de las paredes hace que la estructura sea más estable mecánicamente, pero en cambio se reduce considerablemente la superficie específica BET, respecto a una muestra infiltrada en un molde previamente ordenado. La mayor

parte de la superficie BET en los materiales obtenidos por infiltración no proviene precisamente de los poros, sino de la superficie de las partículas por las que están formadas las paredes de los mismos, así que ésta va a depender mucho del tipo de óxido y del tamaño de cristalito que se obtenga. Para el LMO, el tamaño de cristalito es de 60 nm, bastante mayor que el obtenido para otros materiales en otros trabajos (p.e. TiO_2 , cristalito $\sim 5\text{-}10$ nm, tamaño de poro de 300 nm y superficie BET de $30\text{-}40\text{ m}^2/\text{g}$) (Carbajo 2004-Moreno). La menor superficie BET para LMO-PMMA $\sim 11.2\text{ m}^2/\text{g}$, se debe precisamente al mayor tamaño de cristalito ~ 60 nm, siendo este valor similar al obtenido para los polvos policristalinos preparados por el método de liofilización a 773 K, $14.5\text{ m}^2/\text{g}$ y algo mayor que para las esferas de PMMA $9.3\text{ m}^2/\text{g}$ (Tabla 9.1).

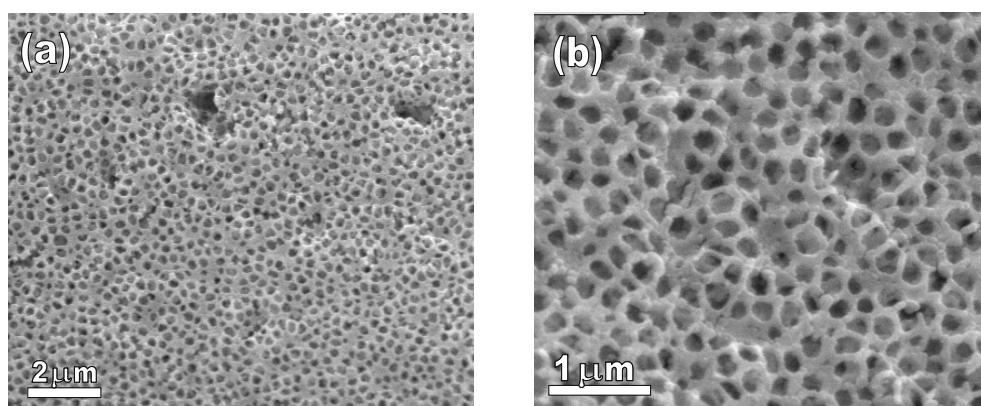


Fig. 9.13. Imágenes de SEM de una muestra porosa de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenida con esferas de PMMA y calcinada a 823 K.

Estos materiales porosos de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ podrían usarse como catalizadores, de hecho, antes de descubrir las propiedades conductoras de este material fue utilizado como catalizador para la reducción de tolueno a benzaldeído (Kuang 1998b, 1998c). Para que un material sea eficiente como catalizador debe tener una alta superficie BET, para que haya más centros activos donde producirse las reacciones. Para mejorar las propiedades catalíticas del $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fue inicialmente preparado por un método de sol-gel para reducir el tamaño de partícula, pero el inconveniente que tienen los catalizadores de partículas muy pequeñas es que son muy difíciles de recuperar para su posterior reutilización, después de la reacción, además de ser muy volátiles. Los materiales porosos en forma de láminas preparados aquí no tienen estos dos inconvenientes y presentan una alta superficie específica BET para poder utilizarse como catalizador.

9.2.3. Electrodo y electrolitos con estructura porosa para aplicaciones en SOFCs.

Los diferentes electrolitos y electrodos que se han preparado por este método se presentan en la Tabla 9.1. Los precursores de partida han sido nitratos de los respectivos cationes metálicos, excepto para el Ti y el Zr que se usó un isopropóxido ($\text{Ti}(\text{Opr}^i)_4$) y un carbonato de zirconio amónico, $[(\text{NH}_4)\text{Zr}]_2(\text{CO}_3)_5$. La composición exacta de los precursores de partida es esencial para obtener al final de la síntesis un compuesto estequiométrico, así que el contenido de agua en los nitratos y la concentración de metal en el isopropóxido y carbonato fueron determinados con un TGA, calcinando hasta la formación del óxido.

La síntesis se llevó a cabo de manera similar a la del LMO-PMMA usando una relación ligando metal L/M=0.3-0.5 y fijando el pH a 3 con ácido nítrico, excepto para la YSZ que se dejó a pH 10 debido a que a pH ácido se forma un precipitado. Los cálculos se hicieron para obtener 0.5 g de óxido y se utilizó 6 ml de la suspensión de esferas de PMMA con concentración (0.19 g/ml).

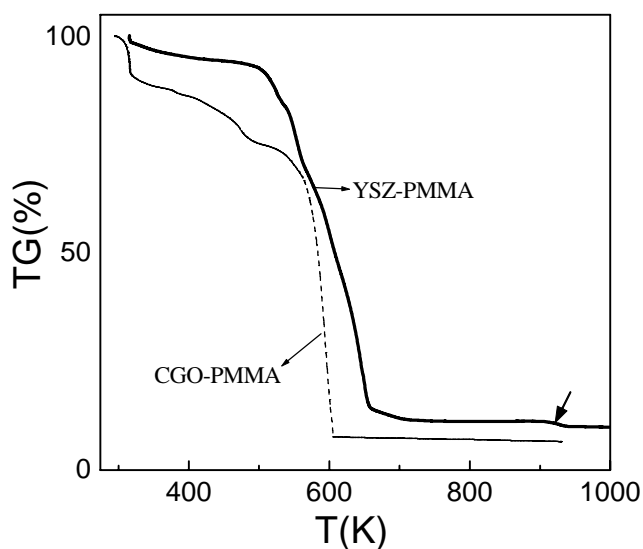


Fig. 9.14. Curvas de TG para la descomposición de la matriz YSZ-PMMA y CGO-PMMA.

La temperatura de descomposición del molde + *sol-gel* fue también determinado por medidas de TG. La matriz YSZ-PMMA presenta varias etapas de descomposición hasta 930 K. La CGO-PMMA descompone a muy baja temperatura y el sol-gel parece haberse calcinado completamente incluso antes de la combustión de las esferas de PMMA, no observándose cambio de masa por encima de los 600 K. La temperatura de

síntesis para las diferentes fases se presenta en la Tabla 9.1. Hay que comentar que a pesar de que la descomposición completa del sol-gel ocurra a una temperatura superior a la de las esferas de PMMA, la microestructura porosa se mantiene sin que se produzca el colapso. Esto se debe a que el gel solidifica a muy baja temperatura adquiriendo la forma de las esferas y esta se mantiene después de descomponerse totalmente a más alta temperatura.

Tabla 9.1. Composición, temperatura de síntesis T_s , diámetro de cristalito D_{cr} y parámetros cristalográficos para los diferentes electrodos y electrolitos preparados con estructura porosa.

<i>composición</i>	<i>Abreviación</i>	T_s (K)	D_{cr} (nm)	<i>g.s</i>	<i>Parámetros de celda</i> (Å)	$V(\text{Å}^3)$
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	CGO	723	9	Fm-3m	a=5.423(5)	159.35(3)
$\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	YSZ	923	12	Fm-3m	a=5.1435(4)	136.08(2)
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$	LSF	923	20	Pbnm	$\begin{cases} a = 5.512(4) \\ b = 5.551(4) \\ c = 7.795(5) \end{cases}$	238.57(3)
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$	LSM	1073	22	R-3c	$\begin{cases} a = 5.482(6) \\ b = 13.32(2) \end{cases}$	357.9(1)
$\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{12}\text{O}_{38}$	LST	923	22	Pm-3m	a=3.903(3)	59.47(7)
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	LMO	823	60	P2 ₁ 3	$\begin{cases} a = 7.043(2) \\ b = 7.131(9) \\ c = 7.12(1) \\ \beta = 89.98(7) \end{cases}$	346.75(7)

Los patrones de difracción de rayos-X para las diferentes fases se muestran en la Fig. 9.15. Todos estos compuestos fueron monofásicos después de calcinar a la temperatura de descomposición dada en la Tabla 9.1. Estas fases fueron indexadas teniendo en cuenta el grupo espacial dado en la literatura. Los parámetros de celda obtenidos después de la indexación se dan en la Tabla 9.1, estando en buen acuerdo con los reportados en la base de datos cristalográfica ICSD-2005. El tamaño de cristalito se ha estimado también a partir de la anchura a mitad de altura del pico de mayor intensidad de los difractogramas y corrigiendo por la resolución instrumental del equipo, de acuerdo a la ecuación de Scherrer (Ec. 3.14) (Tabla 9.1).

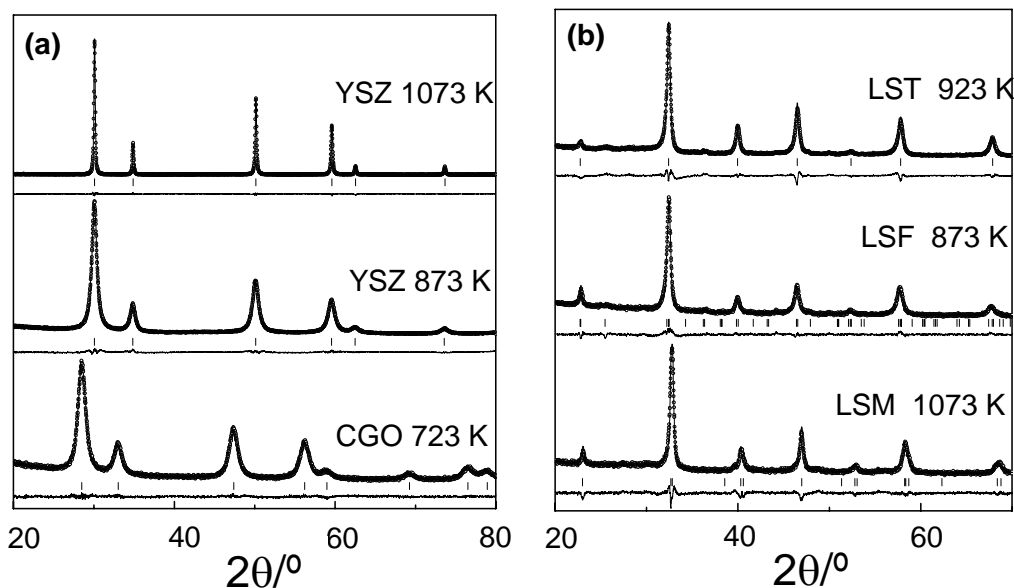


Fig. 9.15. Patrones de difracción de rayos-X para electrolitos y electrodos porosos preparados con esferas de PMMA y con estructura fluorita (a) y perovskita (b).

9.2.3.1. Microestructura y análisis de superficie.

La microestructura de los electrolitos y electrodos se presentan en la Fig. 9.16 y Fig. 9.17. La Fig. 9.16a para LSM, muestra que estos materiales están formados por láminas de aproximadamente $50\ \mu\text{m}$ de espesor. Este espesor depende de la altura de la suspensión que se deposite en los cristalizadores, y podría controlarse teniendo en cuenta la concentración de la suspensión y la superficie del sustrato donde se deposite. Una ampliación de la Fig. 9.16, tanto de la superficie (Fig. 9.16b) como de un corte transversal de las láminas (Fig. 9.16c), muestra que la porosidad es bastante homogénea, el tamaño de poro es del orden de $220\ \text{nm}$ y el espesor de las paredes en torno a $75\ \text{nm}$. En la Fig. 9.17 se muestran las imágenes de SEM para otros electrolitos/electrodos, presentando una porosidad muy homogénea y tamaño de poro comprendido entre $175\text{-}220\ \text{nm}$ y espesor de $\sim 50\text{-}90\ \text{nm}$ (Tabla 9.2). La contracción del poro respecto al diámetro inicial de las esferas de PMMA es del orden del 50% y se aprecia, también, que cuanto más pequeño es el tamaño de cristalito más pequeño parece ser el tamaño de poro (ver Tabla 9.1 y 9.2).

Conviene destacar que el espesor de las paredes entre poros es casi un orden de magnitud mayor que el que se obtiene por impregnación de un molde ordenado de esferas poliméricas. Esto sin lugar a duda es una ventaja en cuanto a la estabilidad mecánica se refiere, pero sin embargo, la superficie específica BET se reduce de manera apreciable.

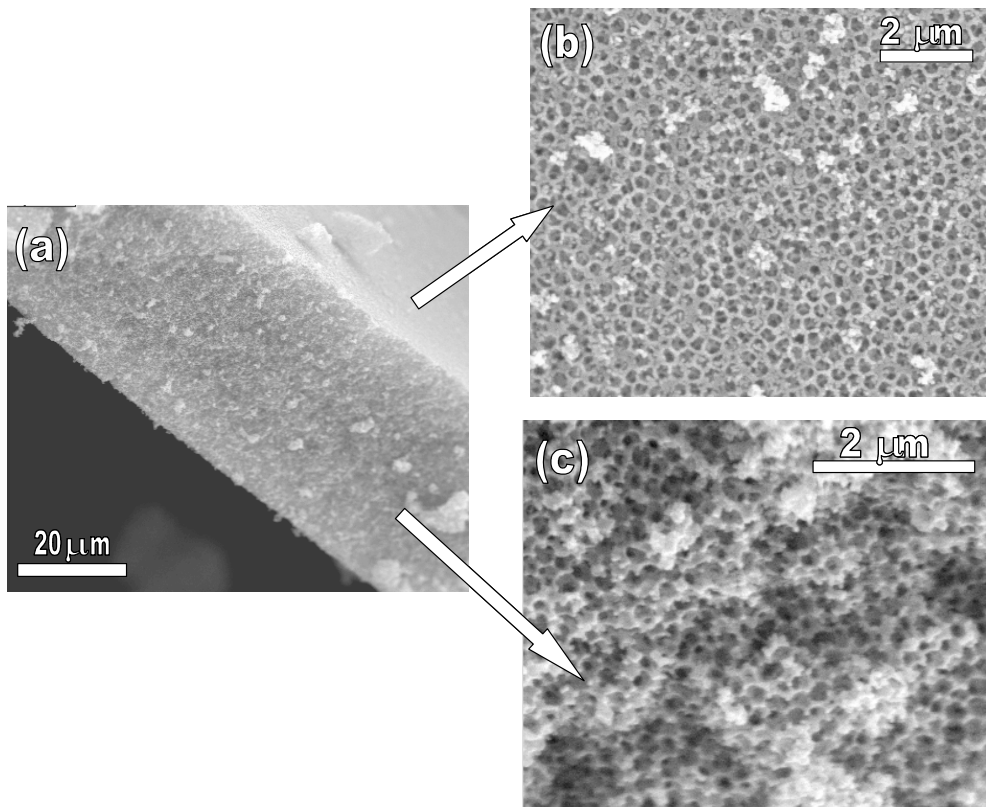


Fig. 9.16. Imágenes de SEM mostrando la microestructura del $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) formado por láminas de 40-50 μm de espesor (a). Imagen de la superficie (b) y corte transversal de estas láminas (c).

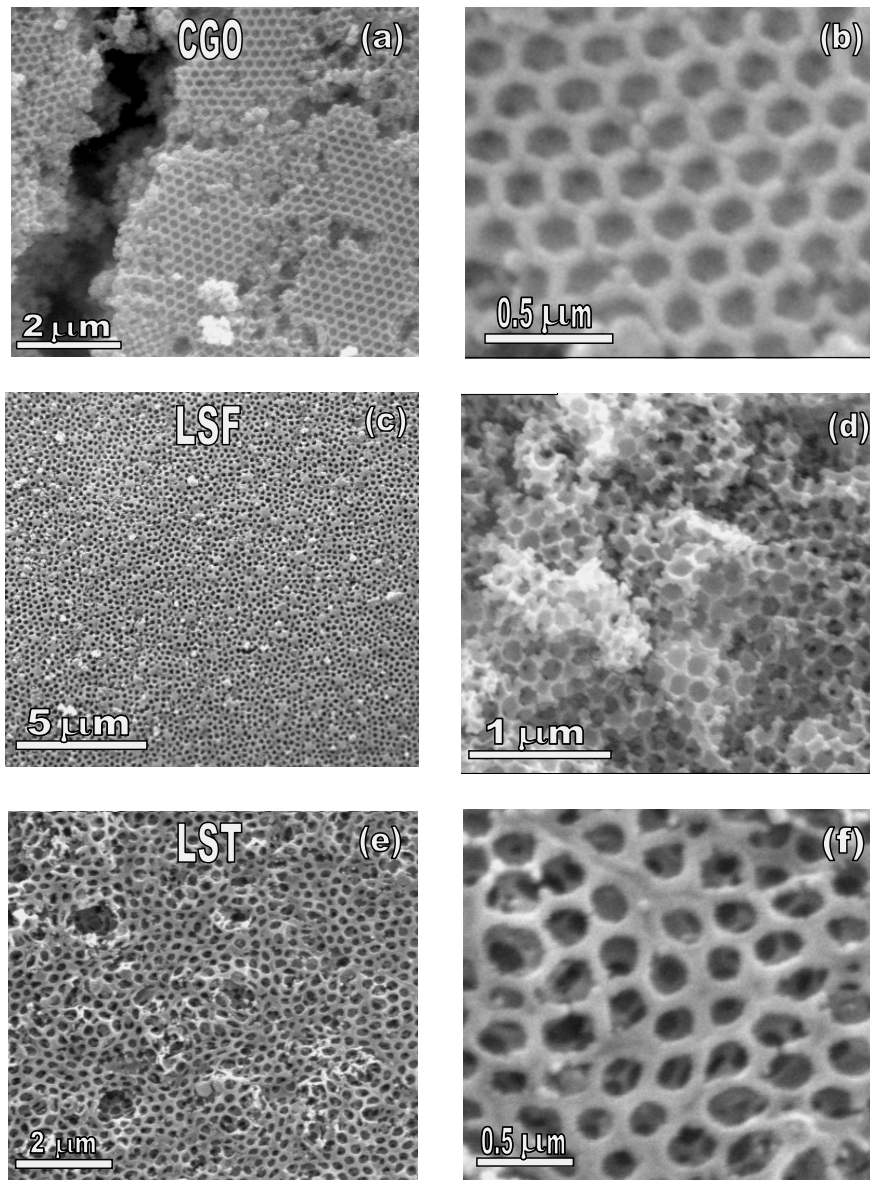


Fig. 9.17. Imágenes de SEM de las microestructuras porosas de CGO (a) y (b); LSF (c) y (d); y LST (e) y (f).

La superficie específica BET ha sido determinada por adsorción de N_2 a baja temperatura. Un ejemplo de las isotermas de adsorción para algunas composiciones se presentan en la Fig. 9.18a. Estas curvas fueron analizadas con el modelo BET (Fig. 9.18b) y los valores de superficie específica se dan en la Tabla 9.2. El mayor valor se encuentra para la CGO con $38.3 \text{ m}^2/\text{g}$ y el menor para el LMO $\sim 11.6 \text{ m}^2/\text{g}$. La mayor

superficie BET para la CGO se debe al menor tamaño de cristalito comparado al resto de fases (Tabla 9.2). La alta superficie BET de estos materiales sigue siendo elevada hasta temperaturas relativamente altas; por ejemplo, para la YSZ la superficie BET después de la síntesis a 923 K es de $19.3 \text{ m}^2/\text{g}$, cuando se calienta a 1073 K durante 10 h es de $18.5 \text{ m}^2/\text{g}$, y finalmente de $14.3 \text{ m}^2/\text{g}$ después de 10 h a 1273 K.

Tabla 9.2. Superficie BET, diámetro de poro, ϕ_p , y espesor de las paredes entre poros e , determinado mediante imágenes de SEM, contracción del poro respecto al tamaño inicial de las esferas de PMMA y porosidad y tamaño de poro determinado a partir de las medidas de porosimetría de mercurio, ϕ_p^{Hg} , para los diferentes electrodos y electrolitos porosos.

Abreviación	BET (m^2/g)	$\phi_p(\text{nm})$	$e(\text{nm})$	Contracción (%)	Porosidad (%)	$\phi_p(\text{nm})^{Hg}$
PMMA	9.3	--				
CGO	38.3	175	65	57	48.3	221
YSZ	19.3	205	50	48	48.2	224.8
LSF	25.0	200	50	50	50.6	188.5
LSM	18.6	220	75	45		
LST	27.2	200	75	50		
LMO	11.6	225	90	43	52.5	228.1

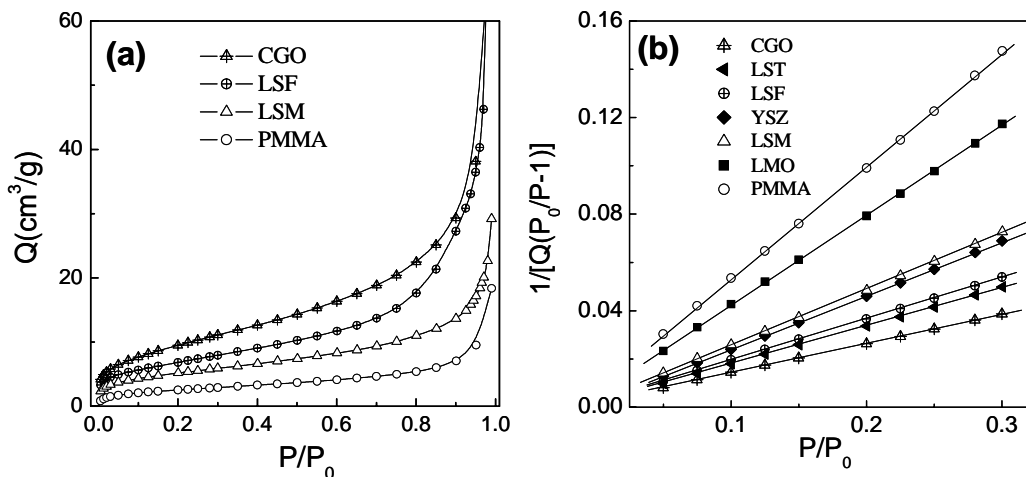


Fig. 9.18. Isothermas de adsorción para los diferentes materiales porosos estudiados (a) y el ajuste al modelo BET para la obtención de la superficie específica (b).

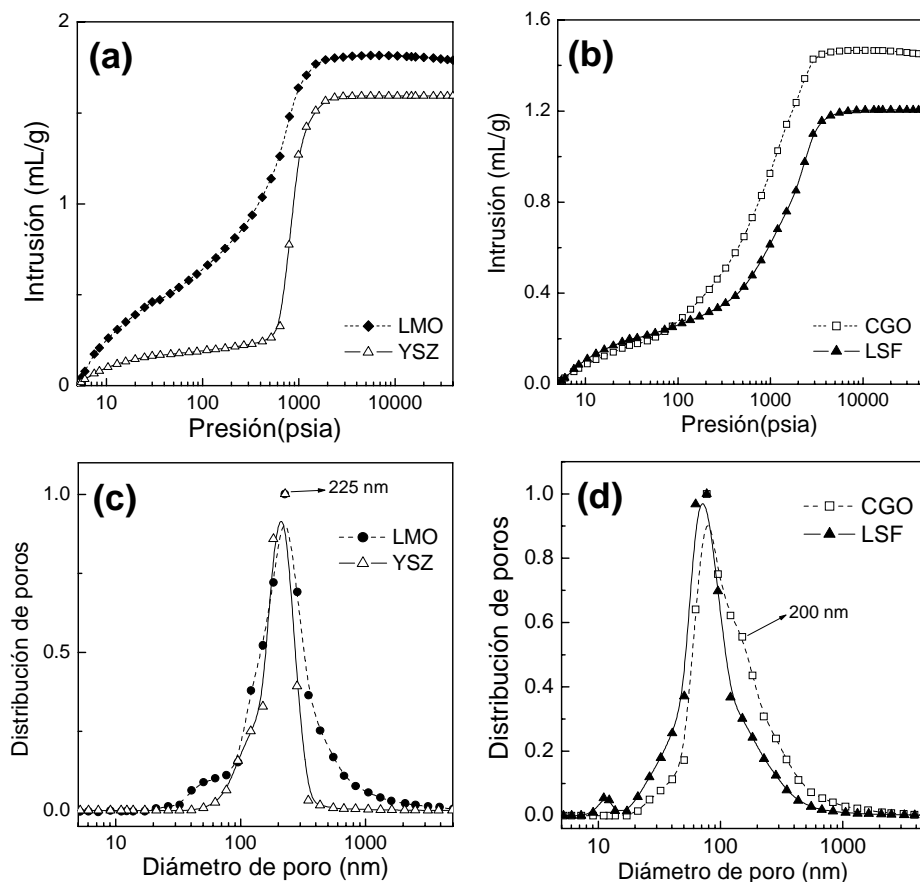


Fig. 9.19. Curvas de intrusión de mercurio para LMO, YSZ (a) y CGO, LSF (b) y distribución de tamaños de poros (c) y (d).

La distribución de poros ha sido determinada con porosimetría de mercurio usando 250 mg de producto. Las curvas de intrusión de mercurio en función de la presión se dan en la Figuras. 9.19a y 9.19b para diferentes muestras y la distribución de poros obtenida con el modelo de Washburn en las Figuras 9.19c y 9.19d. La distribución de poros para la YSZ y el LMO presentan un máximo en torno a 225 nm que coincide bastante bien con el calculado a partir de las imágenes de SEM. Esto indica que para estas fases la mayor parte de la porosidad proviene de los poros formados por las esferas de PMMA. Para el caso de CGO y LSF (Fig. 9.19d), el máximo de la distribución está desplazado a valores más pequeños, en torno a los 100 nm, aunque se observa claramente para la CGO que hay dos tipos de distribuciones, estando una de ellas a 200 nm y que correspondería a los poros creados por las esferas. La otra distribución de menor tamaño

podría asociarse a la porosidad que existe en las paredes de los poros y entre las partículas. Estas dos distribuciones más diferenciadas para el caso del CGO y LSF se podría deber a que la porosidad en estas estructuras parece más ordenada que para el resto de muestras (ver Fig. 9.17). El menor tamaño de poro y cristalito en estas muestras explican, también, la mayor superficie BET.

En definitiva, este método de sol-gel usando esferas de PMMA como molde, permite obtener materiales de electrolito/electrodo en forma de láminas delgadas con porosidad y superficie BET elevada cuando se compara al método tradicional de síntesis cerámico para la preparación de electrodos. El tamaño de poro que presentan los materiales preparados aquí es bastante pequeño, en torno a los 200 nm, pero este se puede modificar utilizando esferas de PMMA de mayor tamaño. Además, la microestructura podría optimarse aún más cambiando la proporción de esferas y óxido.

El siguiente objetivo será implementar este método para la construcción de una pila con electrodos de porosidad controlada. En principio sería posible depositar este mismo *slurry* sobre un electrolito denso en forma de pastilla y obtener un electrodo poroso fijado sobre el electrolito después de calcinar a una temperatura determinada. Este será el siguiente paso a seguir investigando, además de llevar a cabo medidas de *fuel-test* para ver si realmente mejora el rendimiento con estos electrodos porosos optimizados.

9.3. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS *FILMS* Y MATERIALES POROSOS DOPADOS CON Eu^{3+} .

Las fases de composición $\text{La}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Mo}_2\text{O}_9$ y $\text{La}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ han sido preparadas tanto en forma de *films* como materiales microporosos para su posterior caracterización óptica.

Los espectros de emisión del Eu^{3+} para las diferentes muestras se presentan en la Fig. 9.20 excitando en la banda del ultravioleta a 350 nm. Estos espectros fueron normalizados por la intensidad de la emisión $^5\text{D}_0 \rightarrow ^5\text{F}_2$, para poder comparar entre las diferentes muestras. En los espectros se pueden observar las emisiones del Eu^{3+} , correspondiente a las transiciones de los niveles $^5\text{D}_0 \rightarrow ^5\text{F}_J$ ($J=0-4$), no apreciándose importantes diferencias entre las diferentes bandas de las muestras. La similitud entre los espectros se puede explicar por el similar tamaño del cristalito de las muestras, además, la

fase que contiene W presenta la estructura del polimorfo- β , mientras que el resto de fases presentan la del polimorfo- α . La similitud entre ambas fases conlleva a que el entorno local del Eu^{3+} apenas cambie y tampoco la emisión del mismo. Sin embargo, puede verse claramente en los espectros que las mayores diferencias en la bandas de emisión son para la fase dopada con wolframio (W1.5-film) y podrían ser debidas al ligero cambio de estructura - α y - β en la subred de oxígeno. Una caracterización óptica más completa de estos materiales, estudiando la banda de excitación y la eficiencia de transferencia de energía desde la banda del UV al Eu^{3+} , así como el efecto del W y la temperatura de tratamiento térmico de los *films* será llevado a cabo para completar la caracterización de estos materiales.

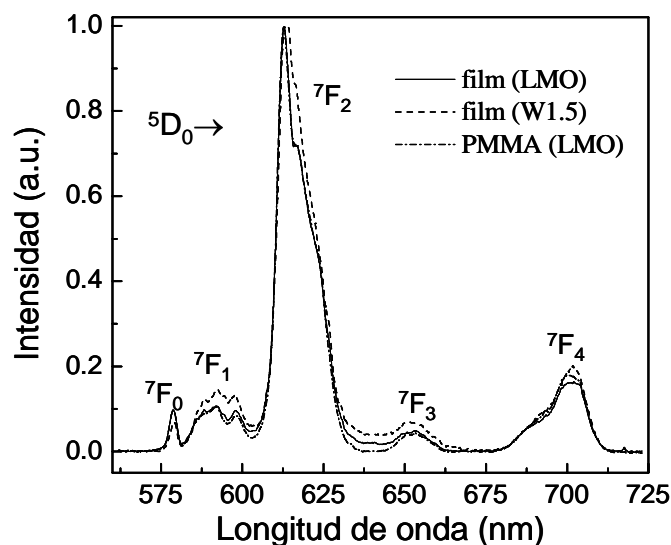


Fig. 9.20. Espectro óptico de emisión a temperatura ambiente, para películas delgadas de LMO, W1.5 y materiales porosos de LMO dopados con un 2.5% de Eu^{3+} y tratados térmicamente a 823 K. Los espectros de emisión fueron obtenidos excitando la banda de absorción del UV a 350 nm.

**CONCLUSIONES/
CONCLUSIONS**

11. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se ha realizado un estudio de la estructura, propiedades eléctricas y estabilidad en condiciones reductoras de conductores iónicos con estructura LAMOX. El principal objetivo ha sido caracterizar esta familia de compuestos lo más exhaustivamente posible y estudiar su potencial aplicación en pilas de combustible de óxido sólido.

- Se ha desarrollado un nuevo método de síntesis, que es una modificación del método de liofilización. Esta consiste en la utilización de EDTA como agente complejante que estabiliza las disoluciones acuosas a pH menos ácido, y mejorando el proceso de liofilización. Este método ha permitido obtener materiales nanocristalinos con un tamaño de cristalito de 30-50 nm a una temperatura de tan solo 773 K. Estos materiales presentan una alta sinterabilidad, lo que permite obtener muestras densas a muy baja temperatura.
- La conductividad total de los materiales LAMOX depende fuertemente de la microestructura de las muestras, de manera que una alta porosidad o pequeñas segregaciones en el límite de grano producen un aumento considerable de la resistencia del mismo, aunque ésta puede ser reducida con el método de síntesis y la temperatura de sinterización.
- Los estudios de difracción de electrones e imágenes de HRTEM para el polimorfo- α , confirman la presencia de una superestructura $2 \times 3 \times 4$ del polimorfo- β , como consecuencia de un ordenamiento de las vacantes de oxígeno a baja temperatura. La fase de alta temperatura es cúbica, siendo la transición de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$ de primer orden.
- La introducción de tierras raras en las series $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$) no estabilizan al polimorfo- β de alta temperatura, observándose para todas las composiciones un pequeño pico endotérmico en las curvas de DSC. Las medidas de HRTEM y difracción de electrones confirman la ausencia de superestructuras en estas fases, pero persiste una pequeña distorsión monoclinica para la fase de baja temperatura, que da lugar a una transición de fase a alta temperatura.
- La presencia de Mo^{6+} en los materiales LAMOX hace que su estabilidad sea limitada en condiciones reductoras, como consecuencia de la reducción: $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$. La fase sin dopar se vuelve amorfa después de la reducción en 5% H_2 a 973 K durante 24 h. Su límite de estabilidad con la presión parcial de oxígeno está comprendido por encima de 10^{-22} atm a 923 K. Aunque la fase original puede ser recuperada después de la reoxidación, durante la degradación se forman importantes grietas en el material cerámico.
- La sustitución parcial de Mo^{6+} por W^{6+} conduce a un aumento de la estabilidad en condiciones reductoras, sin apreciarse cambios significativos en la conductividad, con

valores comprendidos entre 0.04 y 0.08 S·cm⁻¹ a 973 K. Las medidas de titulación coulombimétricas indican que la pérdida de oxígeno tampoco es significativa hasta la presión parcial de oxígeno de descomposición $\sim 10^{-13}$ atm a 1273 K y 10^{-25} atm a 973 K para la composición La₂Mo_{0.5}W_{1.5}O₉ de mayor contenido en W.

- La familia de materiales LAMOX presenta una desviación del comportamiento Arrhenius con una curvatura a alta temperatura, que viene acompañado por un aumento extra del volumen de la celda unidad. Esto se debe a un cambio en el mecanismo de conducción, que pasa de un comportamiento Arrhenius térmicamente activado a baja temperatura a otro térmicamente asistido por un aumento en el volumen de la celda unidad VTF (Vogel-Tamman-Fulcher) a alta temperatura, el cual podría atribuirse a una rotación de los antitetraedros [MoLa₃O].
- La conductividad electrónica del molibdato de lantano puro y de las fases dopadas fue determinada por medidas de *ion-blocking*, permeabilidad y fuerza electromotriz (emf Gorelov). La fase sin dopar presenta números de transporte iónico, bajo un gradiente aire/O₂, cercanos a la unidad a 973 K, y disminuyendo ligeramente con la temperatura hasta 0.98 a 1173 K. Los números de transporte iónicos determinados bajo un gradiente de (3% H₂O+5% H₂-Ar)/(aire) para las fases que contienen W permanecen por encima de 0.95 a temperaturas inferiores a 973 K, disminuyendo drásticamente por encima de esta temperatura al producirse la degradación.
- Los materiales LAMOX presentan para todas las composiciones estudiadas coeficientes de expansión térmicos relativamente elevados, en torno a $14 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ y $20 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ en la región de baja y alta temperatura, respectivamente.
- La sustitución parcial de La³⁺ por metales alcalinos o alcalinotérreos permite estabilizar al polimorfo-β a concentraciones tan bajas como x=0.01. Los mayores valores de conductividad se consiguen dopando con Sr²⁺. La introducción de vacantes en la estructura por la sustitución parcial de estos elementos mejora también ligeramente la estabilidad en condiciones reductoras.
- Existe una importante reactividad de estos electrolitos con la mayoría de los electrodos actualmente existentes, especialmente con las cobaltitas y todos los electrodos que contengan metales alcalinotérreos, sin embargo, con los electrodos de níquel existe una mayor compatibilidad química.
- Se han preparado materiales microporosos del La₂Mo₂O₉, a partir de un método de sol-gel, usando esferas poliméricas como molde. Este método ha sido también aplicado para la preparación de materiales de electrodo, obteniéndose una porosidad muy alta y homogénea, y siendo interesantes por su potencial aplicación en SOFCs.

CONCLUSIONS

In this research work, a structural, electrical and redox stability characterisation of ionic conductors with LAMOX structure has been carried out. The main aim has been the characterization of this compound family and the study of the potential applicability of these materials as solid electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells.

- A new synthetic method based in a modified freeze-dried precursor has been developed. This method consists in the use of EDTA as complex agent, which stabilises the metal aqueous solution at less acid pH values, improving the freeze-dried process. This method has allowed to obtain nanocrystalline materials with a crystal size around 30-50 nm at only 773 K. These powders exhibit an excellent sinterability, which facilitates the densification of dense ceramic at rather low temperature.
- The overall conductivity of the LAMOX materials depends strongly on the sample microstructure. The grain boundary resistance is affected negatively by the porosity and small phase segregations, although this contribution can be drastically reduced by optimisation of the synthetic route and the sintering temperature.
- HRTEM imaging and electron diffraction confirmed that the α -polymorph exhibits a $2 \times 3 \times 4$ superstructure compared to the β -polymorphs, as a consequence of the oxygen vacancy ordering at low temperature, while that the high temperature β -polymorph shows a cubic phase. The first order phase transition was studied by different thermal analysis techniques.
- The rare earth substitutions in $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$) series do not stabilize the β -polymorph. The DSC curves show a small endothermic peak for all compositions, but no superstructure ordering was observed by electron diffraction and HRTEM images. On the other hand, a small monoclinic distortion is observed for the low temperature phase and a phase transition occurs from a slight monoclinic distorted phase (without superstructure) at low temperature to a cubic phase at high temperature.
- The presence of Mo^{6+} makes this material susceptible against reduction with a limited redox stability range, as a consequence of the reduction: $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$. The undoped phase, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, becomes amorphous after reduction under 5% H_2 -Ar at 973 K for 24 h. Its stability limit range against the oxygen partial pressure at 923 K is above 10^{-22} atm. Although the original phase is recovered after reoxidation in air, fractures are formed in the pellets during the material degradation.

- The partial substitution of Mo^{6+} by W^{6+} increases the stability range under reducing conditions, without significant changes on the overall conductivity and values around $0.04\text{--}0.08 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 973 K. The coulometric titration experiments also show that the oxygen loss is negligible above the oxygen partial pressure of decomposition, $\sim 10^{-13}$ atm at 1273 K and 10^{-25} atm at 973 K for $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$ sample.
- The family of LAMOX materials presents a thermal deviation of the Arrhenius behaviour with a curvature at high temperature associated to larger thermal expansion increase of the unit cell. This effect is associated to a conduction mechanism change from a typical and thermally activated Arrhenius behaviour at low temperature to a high temperature VTF regime (Vogel-Tamman-Fulcher) assisted by a volume cell extra increase. This change can be attributed to a tilting of the anti-tetrahedra $[\text{MoLa}_3\text{O}]$.
- The electronic conductivity of undoped and doped $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ samples was determined by ion-blocking, permeability and modified electromotriz force (Gorelov) techniques. The undoped phase shows ionic transport numbers close to one under air/ O_2 gradient at 973 K, decreasing slightly to 0.98 as the temperature increases up at 1173 K. In addition, the ionic transport numbers determined for tungsten substituted samples, under a gradient of oxygen partial pressure (3% H_2O +5% H_2 -Ar)/air remains above 0.95 at temperatures lower than 973 K and decreases dramatically above this temperature, when the material degradation occurs.
- The LAMOX materials show high thermal expansion coefficients for all the compounds studied, being around $14\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and $20\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at low and high temperature, respectively.
- The partial substitution of La^{3+} by alkaline and earth alkaline-metals stabilises the β -polymorph at levels as low as $x=0.01$. The highest conductivity values are reached by Sr-substitution. The introduction of oxygen vacancies in $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ enhances the redox stability under reducing conditions.
- There is a severe chemical reactivity of these electrolytes with most of electrode materials, especially with cobaltites electrodes and all electrodes containing alkaline-earth metals, otherwise the chemical compatibility with nickel based electrodes seem to be better.
- Microporous materials of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ have been prepared from a new sol-gel method, using polymeric templates. This method has been also used to prepare porous electrode materials with high and homogeneous porosity for SOFCs applications.

REFERENCIAS

A

- Abraham, F.; Boivin, J. C.; Mairesse, G.; Nowogrocki, G. *Solid State Ionics* 40/41 (1990) 934.
- Abram, E. J.; Sinclair, D. C.; West, A. R. *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1978.
- Abrantes, J. C. C.; Labrincha, J. A.; Frade, J. R. *Mater. Res. Bull.* 35 (2000a) 727.
- Abrantes, J. C. C.; Labrincha, J. A.; Frade, J. R. *Mater. Res. Bull.* 35 (2000b) 965.
- Abrantes, J. C. C.; Labrincha, J. A.; Frade, J. R. *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000c) 1603.
- Abrantes, J. C. C. "Programa Estereología", Instituto Politécnico de Viana do Castelo (Portugal) (2001).
- Abrantes, J. C. C. "DC Measurements program, Instituto Politécnico de Viana do Castelo (Portugal) (2003).
- Abrantes, J. C. C.; Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Frade, J. R. *Electrochim. Acta*, 48(19) (2003) 2761.
- Atkinson, A.; Barnett, S.; Gorte, R. J.; Irvine, J. T. S.; McEvoy, A. J.; Mogensen, M. B.; Singhal, S.; Vohs, J. *Nature Materials* 3 (2004) 17.
- Albella, J. M. "Física de dieléctricos", J. M. Macombo 1982.
- Almond, D. P.; West A. R. *Nature* 306 (1983) 456.
- Arai, H. *Bull. Ceram. Soc. Japan* 27 (1992) 100.
- Arulraj, A.; Goutenoire, F.; Tabellout, M.; Bohnke, O.; Lacorre, P. *Chem. Mater.* 14 (2002) 2492.
- Asahara, S.; Michiba, D.; Hibino, M.; Yao, T. *Electrochemical and Solid State Letters* 8(9) (2005) A449.
- Atkinson, A.; Ramos, T. *Solid State Ionics* 129 (2000) 259.
- Avrami, M. J. *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1102, *ibid* 8 (1940) 212, *ibid* 9 (1941) 177.

B

- Badwal, S. P. S.; Drennan, J. *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 3231.
- Badwal, S. P. S.; Ciacchi, F. T.; Drennan, J. 11th International Conference on Solid State Ionics, 1997, Honolulu.
- Bannister, M. J. *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1968) 548.
- Basu, S.; Devi, P. S.; Maiti, H. S. *Applied Physics Letters* 85(16) (2004) 3486.
- Basu, S.; Devi, P. S.; Maiti, H. S.; *J. Electrochem. Soc.* 152(11) (2005) A2143.
- Bauerle, J. E. *Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 2657.
- Baur, E.; Preis, H. *Z. Electrochem.* 43 (1937) 727.
- Bazzi, R.; Brenier, A.; Perriat, P.; Tillement, O.; *J. Lumin.* 113 (2005) 161.
- Bhargava, R. N.; *J. Lumin.* 72-74 (1997) 46.
- BMW internacional, www.bmw.com
- Boaro, M.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. *J. Am. Ceram. Soc.* 86(3) (2003) 395.
- Bockris, J. O.; Bohnké, O.; Bohnké, C.; Fourquet, J. L. *Solid State Ionics* 91 (1996) 21.
- Boivin, J. C.; Mairesse, G. *Chem. Mater.* 10 (1998) 2870.
- Boukamp, B. A. *J. Electrochem. Soc.* 42(6) (1995) 1885.

- Boukamp, B. A. *Solid State Ionics* 20 (1986) 31.
- Boukamp, B. A. *J. Electrochem. Soc.* 42(6) (1995) 1885.
- Boutz, M. M. R.; Chen, C. S.; Winnubst, L.; Burggraaf, A. J. *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 632.
- Bouwmeester, H. J. M.; Burggraaf, A. J. in: A. Burggraaf, L. Cot (Eds.), "Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology", Elsevier, Amsterdam 1999, p435.
- Brandom, N. P.; Skinner, S.; Steele, B. C. H. *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 183.
- Brinker, C., "Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Process" 1990.
- Buegler, B. E.; Siegrist, M. E.; Gauckler, L. J. *Solid State Ionics* 176 (19-22) (2005) 1717.
- Burggraaf, A. J. Van Dijk, M. P. Verkerk, M. J.; de Vries, K. J. In Proc. Solid State Chemistry 2nd European Conference Veldhoven, The Netherlands, Ed. Elsevier Scientific Publishing Co., 3 (1982) p185.

C

- Canales-Vázquez, J.; Ruiz-Morales, J. C.; Irvine, J. T. S.; Zhou, W. *J. Electrochem. Soc.* 152(2005) A1458.
- Carbajo-Moreno, M. C., Tesis doctoral "*Materiales porosos periódicos moldeados con partículas poliméricas*", Universidad Complutense de Madrid (2004).
- Cardoso, A. H.; Leite, C. A. P.; Zaniquelli, M. E. D.; Galembeck, F. *Colloid Surface A*, 144 (1998) 207.
- Chebotin, V. N.; Perfilyev, M. V. "Electrochemistry of Solid Electrolytes". Khimiya, Moscow, 1978.
- Chen, L. C.; Spaepen, F. *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 679.
- Chesnaud, A.; Joubert, O.; Caldes, M. T.; Gosh, S.; Piffard, Y.; Brohan, L. *Chem. Mater.* 16 (2004) 5372.
- Chinarro, E.; Jurado, J. R.; Figueredo, F. M.; Frade, J. R. *Solid State Ionics* 160 (2003) 161.
- Chraska, T.; King, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 481 (1998) 613.
- Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 341.
- Collado, J.; Aranda, M. A. G.; Cabeza, A.; Olivera-Pastor, P.; Bruque, S. *J. Solid State Chem.* 167(1) (2002) 80.
- Corbel, G.; Laligant, Y.; Goutenoire, F.; Suard, E.; Lacorre, P. *Chem. Mater.* 17(21) (2005a) 5390.
- Corbel G.; Mestiri, S.; Lacorre, P. *Solid State Sci.* 7(10) (2005b) 1216.

D

- Davis, K. E., Russell, W. B.; Glantschnig, W. J. *Science* 247 (1989) 507.
- Drennan, J.; Auchterlonie, G. *Solid State Ionics* 134 (2000) 75.
- Dubois, B.; Ruffier, R.; Odier, P. *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 713.
- Duran, P.; Villegas, M.; Capel, F.; Recio, P.; Moure, C. *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 945.
- Dutta, S, K.; Sprigge, R. M. *J. Am. Ceram. Soc.* 53(1) (1970) 61.

E

- Ebelmen, M. C. R.; *Ann. Chimie Phys.* 16 (1846) 129.
- Ebelmen, M. C. R.; *Acad. Sci.* 25 (1847) 854.
- El-Himri, A.; Marrero-López, D.; Núñez, P. J. *Solid State Chem* 177(9) (2004) 3219.
- Ernst, F.; Kienzle, O.; Rühle, M. J. *Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 665.
- Esaka, T.; Tachibana, R.; Takai, S. *Solid State Ionics* 92 (1996) 129.
- Esquirol, A.; Bandom, N. P.; Kilner, J. A.; Mogensen, M. J. *Electrochem. Soc.* 151(11) (2004) A1847.
- Etsell, T. H.; Flengas, S. N. *Chem. Rev.* 70 (1970) 339.
- Evans, I. R.; Howard, J. A. K.; Evans, S. O. *Chem. Mater.* 17(16) (2005) 4074.

F

- Fafilek, G.; Kurek, P. *Solid State Ionics* 157 (2003) 171
- Fagg, D. P.; Kharton, V. V.; Frade, J. R. J. *Electrochem.* 9 (2002) 199.
- Feng, M.; Goodenough, J. B. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 31 (1994) 663.
- Feng, M.; Goodenough, J. B.; Huang, K.; Milliken, L. J. *J. Power Sources* 63 (1996) 47.
- Figueiredo, F. M.; Marques, F. M. B.; Frade, J. R. *Solid State Ionics* 111 (1998) 273.
- Figueiredo, F. M.; Marques, F. M. B.; Frade, J. R. *J. Eur. Ceram. 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.
- Fournier, J. P.; Fournier, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1970a) 4227.
- Fournier, J. P.; Fournier, J.; Kohlmuller, R. *Bull. Soc. Chim., Fr.* 12 (1970b) 4278.
- Frade, J. R. *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 2654.
- Frade, J. R.; Kharton, V. V.; Marrero-López, D.; Núñez, P.; Abrantes, J. C. C. *Thermochim. Acta* 435 (2005) 84.
- Fuel Cells 2000, www.fuelcells.org.
- Fulcher, G. S. *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1925) 3701.
- Fuoss, R. M.; Kirkwood, J. *Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 385.

G

- Gallagher, McCarthy, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, *ICDD Grant-in-Aid*, (1973)
- Galy, J.; Meunier, G.; Andersson, S.; Anstrom, A. J. *Solid State Chem.* 13 (1975) 142.
- Garces, N. Y.; Chirila, M. M.; Murphy, H. J.; Foise, J. W.; Thomas, E. A.; Wicks, C.; Grencewicz, K.; Halliburton, L. E.; Giles, N. C. *J. Phys and Chem. of Solids* 64 (2003) 1195.
- Georges, S.; Goutenoire F.; Lalignant, Y.; Lacorre, P. *J. Mater. Chem.* 13(9) (2003a) 2317.
- Georges, S.; Goutenoire F.; Altorfer, F.; Sheptyakov, F.; Denis, F.; Suard, E.; Lacorre, P. *Solid State Ionics* 161(3,4) (2003b) 231.
- Georges, S.; Skinner, S.; Lacorre, P.; Steil, M. C. *Dalton Transactions* 19 (2004) 3101.
- Georges, S.; Goutenoire F.; Lacorre P.; Steil, M. C. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25(16) (2005a) 3619.

- Georges, S.; Bohnke, O.; Goutenoire, F.; Laligant, Y.; Fouletier, J.; Lacorre, P., SSI-15, Baden-Baden, 17-22 Julio (2005b) p11-oral.
- Gharbage, B.; Figueiredo, F. M.; Baker, R. T.; Marques, F. M. B. *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2095
- Gleiter, H. *Prog. Mater. Sci.* 33 (1989) 223.
- Gonzalez-Silgo, C.; González-Platas, J.; Marrero-López, D.; Hernández-Bocanegra, E.; Torres, M. E.; Peraza, J.; Yanes, A. C. *Ferroelectrics* 269 (2002) 111.
- Goodenough, J. B.; Ruiz-Diaz, J. E.; Zhen, Y. Z. *Solid State Ionics* 44 (1990) 21.
- Goodenough, J. B.; Manthiram, A.; Paramthamam, P.; Zhen, Y. S. *Solid State Ionics* 52 (1992) 105.
- Goodenough, J. B. *Solid State Ionics* 94 (1997) 17.
- Gorelov, V. P. *Elektrokhimiya* 24 (1988) 1830.
- Goutenoire, F.; Retoux, R.; Suard, E.; Lacorre, P. *J. Solid State Chem.* 142 (1999) 142.
- Goutenoire, F.; Isnard, O.; Retoux, R.; Lacorre, P. *Chem. Mater.* 12 (2000) 2575.
- Goutenoire, F.; Isnard, O.; Retoux, R.; Bohnke, O.; Laligant, Y.; Lacorre, P. *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 119.
- Goutenoire, F.; Kodjikian, S.; Suard, E. *J. Solid State Chem.* 178(9) (2005) 2811.
- Graham, T. *J. Chem. Soc.* 17 (1964) 318.
- Grant, R. J.; Ingram, M. D.; Turner, L. D. S.; Vincent, C. A. *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 2838.
- Grobe, W. R. *Philos. Mag.* 14 (1939) 127.
- Guo, X.; Maier, J. *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) E121.
- Guo, X.; Waser, R. *Prog. Mater. Sci.* 51 (2006) 151.

H

- Harwing, H. A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 444 (1978) 151.
- Hase, T.; Kano, T.; Nakazawa, E.; Yamamoto, H. *Adv. Electron. Phys.* 79 (1990) 271.
- Hench, L. L.; West, J. K 90 (1990) 33.
- Hirschenofer, J. H.; Stauffer, D. B.; Engelman, R. R.; Klett, M. G. "Fuel Cell Handbook", DOE/NETL-2002/1179, Sixth Edition, 2002, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Morgantown, West Virginia 26507-0880.
- Huang, K.; Goodenough, J. B. *J. Alloys and Compounds* 303-304 (2000) 454.
- Huang, K.; Wang, J.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* 147 (2001) A788.
- Huang, K.; Feng, M.; Goodenough, J. B. *Solid State Ionics* 89 (1996) 17.
- Huang, Y.; Vohs, J. M.; Gorte, J. R. *J. Electrochem. Soc.* 151(4) (2004) A646.
- Hubert, P. H. *Compt. Rend.* 260(13(groupe 8)) (1965) 3677.
- Hwang, S. L.; Chen, I. W. *J. Am. Ceram. Soc.* 73(11) (1990) 3269.

I

- Inaba, H.; Tagawa, H.; *Solid State Ionics* 83 (1996) 1.

- Irvine, J. T. S.; Sinclair, D. C.; West, A. R. *J. Appl. Phys.* 66(8) (1989) 3850.
Irvine, J. T. S.; Sinclair D. C.; West, A. R. *Adv. Mater.* 2 (1990) 132.
Ishihara, T.; Matsuda, H.; Takita, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 3801.
Ishihara, T.; Abkay, T.; Futurani, H.; Takita, Y. *Solid State Ionics* 113-115 (1998) 585.
Ishikawa, K. *Phys. Rev. B* 37 (1988) 5852.
Islam, M. S.; Tolchard, J. R.; Slater, P. R. *Chem. Commun.* 13 (2003) 1486.
Ivanova, M. M.; Balagina, G. M.; Yarode, E. *Neorg. Mater.* 6 (1966) 914.
Iwahara, H.; Uchida, H.; Ono, K.; Ogaki, K. *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 529.

J

- Jang, J. H.; Choi, J. M. *Solid State Ionics* 117 (1999) 229.
Jeitschko, W.; Sleight, A.W. *Acta Crystallographica B* 30 (1974) 2088.
Jianhua, Y.; Zhonghua, G.; Zhaoyin, W.; Dongsheng *Solid State Ionics* 176(5-6) (2005) 523.
Jin-Ho, K.; Han-Il Y. *Solid State Ionics* 140 (2001) 105.
Johnson, D. ZView, Inc., Southern Pines, NC, 2002.
Johnson, W. A.; Mehl, K. F. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 135 (1939) 416.

K

- Kao, C.F.; Rou, C. P. 99th Annual Meeting of the American Ceramic Society May 04-07, 1997, Cincinnati, Ohio. Manufacturing of electronic and components 87-103 (1998), *Ceramic Translation*, p90.
Kersen, U.; Keiski, R. *J. Nanoscience and Nanotechnology* 5(10) (2005) 1734.
Kendal, K. *Powder Technology* 58 (1989) 151.
Khadashva, Z. S.; Venskoviiskii, N. U.; Safronenko, M. G.; Mosunov, A. V.; Politova, E. D.; Stefanovich, S. Y. *Inorganic Materials* 38(11) (2002) 1168.
Kharton, V. V.; Kovalevsky, A. V.; Viskup, A. P.; Figueiredo, F. M.; Frade, J. R.; Yaremchenko, A. A.; Naumovich, E. N. *Solid State Ionics* 128 (2000) 117.
Kharton, V. V.; Naumovich, E. N.; Yaremchenko, A. A.; Marques F. M. B., *J. Solid State Electrochem.* 5(3) (2001a) 160.
Kharton, V. V.; Marques, F. M. B. *Solid State Ionics* 140 (2001b) 381.
Kharton, V. V.; Kovalevsky, A. V.; Viskup, A. P.; Jurado, J. R.; Figueiredo, F. M.; Naumovich, E. N.; Frade, J. R. *J. Solid State Chem.* 156 (2001c) 437.
Kharton, V. V.; Viskup, A. P.; Figueiredo, F. M.; Naumovich, E. N.; Yaremchenko, A. A.; Marques, F. M. B. *Electrochim. Acta* 46 (2001d) 2879.
Kharton, V. V.; Shaula, A. L.; Vyshatko, N. P.; Marques, F. M. B. *Electrochim. Acta* (2003).
Kharton, V. V.; Marques, F. M. B.; Atkinson, A. *Solid State Ionics* 174 (2004) 135.
Kilaas, Total Resolution 20, Florida Ave., Berkeley, CA 94707 (2003).
Kilner, J. A.; Brook, R. J. *Solid State Ionics* 6 (1982) 237.
Kim, H.; Lu, C.; Worrell, W. L.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A247.

- Kingery, W. D.; Bowen, H. K. Uhlman, D. R. "Introduction to ceramics", New York: Wiley, **1976**. p456.
- Kissinger, H. E. *Anal. Chem.* 29 (**1957**) 1702.
- Kiukkola, K.; Wagner, C., U. S. Atomic Energy Comm. (**1956**), NYO-7009 p26.
- Klein, L. C. "Sol-Gel Technology", Eds. Noyes Pub. New Jersey, **1988**.
- Klein, L. C., "Sol-Gel Technology for thin film, fibers performs, electronic and specially shapes", Eds. William Andrews, EEUU, **1981**.
- Kleinlogel, C.; Gauckler, L. J. *Solid State Ionics* 135 (**2000**) 567.
- Kobayashi, K.; Kai, I.; Yamaguchi, S.; Fukatsu, N.; Kawashima, T.; Iguchi, Y.; *Solid State Ionics* 93 (**1997**) 193.
- Kofke, T. J. G.; Gorte, J. R.; Kokotailo, G. T. *Applied Catalysis* 54(2) (**1989**) 177.
- Kovalevsky, A. V.; Kharton, V. V.; Naumovich, E. N. *Mater. Lett.* 38 (**1999**) 300.
- Kramer, S. A.; Tuller, H. L. *Solid State Ionics* 82 (**1995**) 15.
- Kröger, F. A.; Vink, H. J. *Solid State Physics*, 3 (**1956**) 3.
- Kröger, F. A., "The chemistry of Imperfect Crystals"; North-Holland Publishing, Amsterdam (**1964**).
- Kruis, F. E.; Fissan, H.; Peled, A. *J. Aerosol Sci.* 29 (**1998**) 511.
- Kuang, W.; Fan, Y.; Yao, K.; Chen, Y. *J. Solid State Chem.* 140(2) (**1998a**) 354.
- Kuang, W.; Fan, F.; Chen, Y. *J. Mater. Chem.* 8 (**1998b**) 19.
- Kuang, W.; Fan, F.; Chen, Y. *Catal. Lett.* 50 (**1998c**) 31.

L

- Lacorre, P.; Retoux, R. *J. Solid State Chem.* 132(2) (**1997**) 443.
- Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Retoux, R. *Nature* 404 (**2000a**) 856.
- Lacorre, P. *Solid State Science* 2 (**2000b**) 755.
- Lacorre, P.; Selmi, A.; Corbel, G.; Boulard, B. *Inorg. Chem.* 45(2) (**2006**) 627.
- Lakerman, C. D. E.; Payne, D. A. *Mater. Chem. Phys.* 38 (**1994**) 305.
- Laligant, Y.; Le Bail, A.; Goutenoire, F. *J. Solid State Chem.* 159 (**2001**) 223.
- Lange, F. F. "Ceramic Transactions" vol. I. *Am. Ceram. Soc.*, Ed. Westerville, OH, **1989**.
- Lange, F. F. *J. Am. Ceram. Soc.* 67(2) (**1984**) 32.
- Lankhorst, M. H. K. R., Bouwmeester, H. J. M. *J. Electrochem. Soc.* 144 (**1997**) 1261.
- León-Reina, L.; Losilla, E. R.; Martínez-Lara, M.; Bruque, S.; Aranda, M. A. G. *J. Mater. Chem.* 14 (**2004**) 1142.
- Lessing, A., *Am. Soc. Ceram. Bull.* 68(5) (**1989**) 1002.
- Li, J. G.; Ikegami, T.; Mori, T. *Acta Materialia* 52 (**2004a**) 2221.
- Li, Q.; Xia, T.; Li, J. Y.; Liu, X. D.; Ma, X. F.; Meng, J.; Cao, Q. F.; *J. Rare Earths* 22 (**2004b**) 102.
- Li, Y.; Liu, M.; Gong, J.; Chen Y.; Tang, Z.; Zhang, Z. *Materials Science and Engineering B* B103 (**2003**) 108.
- Liu, M.; Hu, H. J. *Electrochem. Soc.* 143 (**1996**) L109.

- Liu, M.; Joshi, M. in: Ramanarayanan, H. L. Tuller, (Eds.), Proc. 1st Int. Symp., Ceram. Membr. Electrochemical Society, Pennington, NJ, **1991**, p231.
- Liu, H.; Hu, H. *J. Electrochem. Soc.* 143 (**1996**) L109.
- Liu, H.; Hu, H. Rauch, W. In: H. U. Anderson, A. C. Khadkar, M. Liu (Eds), Ceramic Membranes I. Electrochemical Society, Pennington, NJ, **1997**, p192.
- Liu, J.; Madsen, B. D.; Ji, Z.; Barnett, S. A. *Electrochem. Solid-State Lett.* 5(6) (**2002**) A122.
- Livage, J.; Sanchez, C.; Henry, M.; Doueuff, S. *Solid State Ionics* 32 (**1989**) 633.
- Lübke, S.; Wiemhöfer, H. D. *Solid State Ionics* 117 (**1999**) 229.
- Lybye, D.; Bonanos, N. *Solid State Ionics* 125 (**1999**) 339.

M

- Macalik, L. *J. Alloys and Compounds* 341 (**2002**) 226.
- MacDonald, J. R. *Phys. Rev.* 92 (**1953**) 4.
- MacDonald, J. R. "Impedance Spectroscopy", Ed. John Wiley and sons, New York (**1987**).
- Mairesse, G.; Boivin, J. C.; Lagrange, G.; Cocolios, P., Int. Patent Application PCT WO 94/06544 (**1994**).
- Marozau, I. P.; Marrero-López, D.; Shaula, A. L.; Kharton, V. V.; Tspis, E. V.; Núñez, P.; Frade, J. R. *Electrochim. Acta* 49 (**2004**) 3517.
- Marozau, I. P.; Shaula, A. L.; Kharton, V. V.; Vyshatko, N. P.; Viskup, A. P.; Frade, J. R.; Marques, F. M. B. *Mater. Res. Bull.* 40(2) (**2005**) 361.
- Marquez, F. M. B.; Navarro, L. M. *Solid State Ionics* 100 (**1997**) 29.
- Marrero López, D.; Núñez, P.; Abrantes, J. C. C.; Frade, J. R. "Transport properties of La₂Mo₂O₉ based materials", OSSEP/ESF Ionic and Mixed Conductors, Aveiro, Portugal, 10-12 April **2003**.
- Marrero López, D.; Ruiz-Morales, J. C.; Núñez, P.; Abrantes, J. C. C.; Frade, J. R. *J. Solid State Chem.* 177 (**2004a**) 2378.
- Marrero-López, D.; Núñez, P.; Abril, M.; Lavín, V.; Rodríguez-Mendoza, U. R.; Rodríguez, V. *J. Non Crystalline Solids* 345-346 (**2004b**) 377.
- Marrero-López, D.; Ruiz-Morales, J. C.; Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Abrantes, J. C. C.; Frade, J. R. *J. Solid State Electrochem.* 8 (**2004c**) 638.
- Marrero-Lopez, D.; Canales-Vázquez, J. Ruiz-Morales, J. C.; Irvine, J. T. S.; Núñez, P. *Solid State Ionics* 176 (**2005a**) 1807.
- Marrero-López, D.; Canales-Vázquez, J.; Ruiz-Morales, J. C.; Irvine, J. T. S.; Núñez, P. *Electrochim. Acta* 50 (**2005b**) 4385.
- Marrero-López, D.; Canales-Vázquez, J.; Zhou, W.; Irvine, J. T. S.; Núñez, P. *J. Solid State Chem.* 179(1) (**2006a**) 278.
- Marrero-López, D.; Peña-Martínez, J.; Pérez-Coll, D.; Núñez, P. *J. Alloys and Compounds* (en prensa, doi:10.1016/j.jallcom.2005.10.084)
- Martin, C. C.; Mecartney, M. M. *Solid State Ionics* 161 (**2003**) 67.

- Martín-Sedeño, M. C.; Losilla, E. R.; León-Reina, L.; Bruque, S.; Marrero-López, D.; Núñez, P.; Aranda, M. A. G. *Chem. Mater.* 16(24) (2004) 4960.
- Martín-Sedeño, M. C.; Marrero-López, D.; Losilla, E. R.; León-Reina, L.; Bruque, S.; Núñez, P.; Aranda, M. A. G. *Chem. Mater.* 17(24) (2005) 5989.
- Martín Sedeño *et al.* "Synthesis and characterisation of aluminium cuspidine" (2006) (en redacción).
- Matusita, K.; Sakka, S.; Matsui, Y. *J. Mater. Sci.* 10 (1975) 961.
- Mendelson, M. I. *J. Am. Ceram. Soc.* 52(8) (1967) 443.
- Meyer, C.; Hauge, D. DigitallMicrograph™ v. 3.4.4, Gatan Inc. Pleasanton, CA, USA 1999.
- Minh, N. Q.; Takahashi, T. "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell", Elsevier, N.Y., 1995.
- Mogensen, M.; Sammes, N. M.; Tompsett, G. A. *Solid State Ionics* 129 (2000) 63.
- Mori, M.; Hiei, Y. "In Solid Oxide Fuel Cell VI", Eds. S. C. Singlair and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 99-19 (1999) p347.
- Moulson, A. J.; Herbert, J. M. "Electroceramic: Materials, Properties and Applications", London, 1989.

N

- Näfe, H.; *Solid State Ionics* 59 (1993) 5.
- Nagarajan, V. S.; Rao, K. J. *J. Solid State Chem.* 94 (1991) 149.
- Nakamura, K.; Watanabe, Katayama, K. Amano, T. *J. Appl. Polymer Sci.* 16 (1972) 1077; *ibid*, 17 (1973) 1031; *ibid* 18 (1974) 615.
- Nakayama, S.; Kageyama, T.; Aono, H.; Sadaoka, Y. *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 1801.
- Neeraj, S.; Kijima, N.; Cheetham, A. K. *Chemical Physics Letters* 387 (2004) 2.
- Neiman, A. Y. *Solid State Ionics* 83 (1996) 263.
- Nerst, W. *Z. Electrochem.* 6 (1899) 41.

O

- O'Keeffe, M.; Hyde, B. G. *Struct. Bonding* 61 (1985) 77.
- Ormerod, R. M. *Chem. Soc. Rev.* 32 (2003) 17.
- Ozawa, T. *J. Thermal. Anal.* 2 (1970) 301,

P

- Pechini, M. P.; US. Patent 330697, 1967.
- Peña-Martínez, J.; Marrero-López, D.; Ruiz-Morales, J.; Savaniu, C.; Núñez, P.; Irvine, J. T. S. *Chem. Mater.* 18 (2006a) 1001.
- Peña-Martínez, J.; Marrero-López, D.; Ruiz-Morales, J.; Buegler, B. E.; Núñez, P.; Gauckler, L. *J. J. Power Sources* (2006b online).
- Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Marrero-López, D.; Abrantes, J. C. C.; Frade, J. R. *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 644.

- Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Abrantes, J. C. C.; Fragg, D. P.; Kharton, V. V.; Frade, J. R. *Solid State Ionics* 176(37-38) (2005) 2799.
- Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Frade, J. R. *J. Electrochem. Soc* 153(3) (2006) A478.
- Pernot, E.; Anne, M.; Bacmann, M.; Strobel, P.; Fouletier, J.; Vannier, R. N.; Mairesse, G.; Abraham, F.; Nowogrocki, G. *Solid State Ionics* 70/71 (1994) 259.
- Pickup, D. M.; Mountjou, G.; Wallidge, W. G.; Anderson, R.; Cole, J.; Newport, J. R.; Smith, E. *M. J. Mater Chem.* 9(6) (1999) 1299.
- Piñol, S.; Najib, M.; Bastidas, D. M.; Calleja, A.; Capdevila, X. G.; Segarra, M.; Espiell, E.; Ruiz-Morales, J. C.; Marrero-López, D.; Núñez, P. *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 650.
- Pontes, F. M.; Maurera, M. A. M. A.; Souza, A. G.; Longo, E.; Leite, E. R.; Magnani, M. A. C.; Machado, M. A. C.; Pizani, P. S.; Varela, J. A. *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 3001.

R

- Rao, C. N. R.; Gopalakrishnam, J. "New directions in Solid State Chemistry", Cambridge University Press, Cambridge 1986.
- Reddy, A. K. N. "*Electroquímica Moderna*", Volumen 2, Editorial Reverté S.A., Barcelona, España, 1980.
- Rickert, H. "Electrochemistry of Solids. An introduction", Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1982.
- Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1965) 65.
- Rocha, R. A.; Muccillo, E. N. S. *Chem. Mater.* 15(22) (2003) 4268.
- Rodríguez-Carvajal J., FullProf 2004, version 3.00, Laboratoire Léon Brillouin, CEA-Saclay, France, 2005.
- Roissnel, T.; Rodríguez-Carvajal, J. WinPLOTR, Laboratoire Léon Brillouin-LCSI, France, 2005.
- Roy, D. M. *Am. Ceram. Soc.* 39 (1956) 145.
- Ruiz-Morales, J. C.; Marrero-López, D.; Irvine, J. T. S.; Núñez, P. *Mater. Res. Bull.* 39(9) (2004) 1299.
- Ruiz-Morales, J. C.; Marrero-López, D.; Canales-Vazquez, J.; Núñez, P.; Irvine, J. T. S. *Solid State Ionics* 176(25-28) (2005) 2011.
- Ruiz-Morales, J. C. "Controlador de temperatura CDT v3.0" (mayo 2002), nº registro: TF-176-02.
- Ruiz-Morales, J. C.; Canales-Vazquez, J.; Savaniu, C.; Marrero-López, D.; Zhou, W.; Irvine, J. T. S. *Nature* 439(7076) (2006a) 568.
- Ruiz-Morales, J. C.; Canales-Vázquez, J. Peña-Martínez, J.; Marrero-López, D.; Irvine, J. T. S.; Núñez, P. *J. Mater. Chem.* 16(6) (2006b) 540.

S

- Sakadane, M.; Asanuma, T.; Kubo, J.; Ueda, W. *Chem. Mater.* 17 (2005) 3546.
- Sansom, J. E. H.; Richings, D.; Slater, P. R. *Solid State Ionics* 139 (2001) 205.

- Savin, V.; Elyutin, A.; Mikhailova, N.; Stepareva, P.; Opolchenova, N.; *Tsvetn. Met.* 9 (1989) 1.
- Schichlein, H.; Müller, A. C.; Voigts, M.; Krügel, A.; Ivers-Tiffée, E. *J. Appl. Electrochem.* 32(8) (2002) 875.
- Schnetter, F. J.; Monforte, F. R.; Rhodes, W. W. *Sci. Ceram.* 4 (1968) 49.
- Schroden, R. C.; Stein, A. "In 3D Ordered Macroporous Material, Colloids and Colloid Assemblies", Caruso, F. Eds. Wiley-VCH Verlag KGa: Weinheim, Germany, 2004.
- Schroden, R. C.; Al-Daous, M.; Sokolv, S.; Melde, B. J. Lytle, J. C.; Stein, A. Carbajo, M. C.; Fernández, M. J.; Enciso E. *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3261.
- Segal, D. "Chemical Synthesis of Advances Ceramic Materials", Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. *Acta Crystallogr.* A32 (1976) 751.
- Shao, Z.; Haile, S. M. *Nature* 431(7005) (2004) 170.
- Shauly, A. L.; Kharton, V. V.; Waerenborgh, J. C.; Roja, D. P. Tspsis, E. V.; Vyshatko, N. P.; Patrakeevev, M. V.; Marques, F. M. B. *Mater. Res. Bull* 39 (2004) 763.
- Shinova, M.; Yen, W. M. "Phosphor HandBook", CRC Press 1999.
- Siemens Westinghouse, www.siemenswestinghouse.com
- Sim, L. T.; Lee, C. K.; West A. R. *J. Mater Chem.* 12 (2002) 17.
- Singhal, S. C.; Kendall, K. "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental, Design and Applications", Elsevier, Oxford 2004.
- Steele, B. C. H. *Ceramic Internacional* 19 (1993) 269.
- Steele, B. C. H. *Solid State Ionics* 129 (2000) 95.
- Steele, B. C. H. *J. Mater. Sci.* 36 (2001a) 1053.
- Steele, B. C. H. *Nature* 414(15) (2001b) 345.
- Subasri, R.; Näfe, H.; Aldinger, F. *Mater. Res. Bull.* 38(15) (2003) 1965.
- Subasri, R.; Matusch, D.; Näfe, H.; Aldinger, F. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24(1) (2004) 129.
- Sun, S.; Murray, C. B. *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 4325.
- Suryanarayana, C., *Int. Mater. Rev.* 40 (1995) 41.
- Swenson, J. L.; Duclot, M.; Levy M. *Solid State Ionics* 85 (1996) 149.

T

- Takahashi, T.; Iwahara, H.; Nagai, Y. *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 244.
- Takahashi, T.; Iwahara, H. *Energy Convers.* 11 (1971) 105.
- Takahashi, T.; Esaka, T.; Iwahara H. *J. Appl. Electrochem.* 7 (1977) 303.
- Tamman, G.; Hesse, W. Z. *Anorg. Allgem. Chem.* 156 (1926) 245.
- Tang, F.; Fudouzi, H.; Uchikoshi, T.; Sakka, Y. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 341.
- Tao, S.; Irvine, J. T. S. *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1245.
- Tao, S.; Irvine, J. T. S. *Nature* 320 (2003) 2.
- Tao, S.; Irvine, J. T. S. *J. Electrochem. Soc.* 151(2) (2004a) A252.
- Tao, S.; Irvine, J. T. S. *Chem. Mater.* 16(21) (2004b) 4116.
- Tao, S.; Irvine, J. T. S.; Kilner, J. A. *Adv. Mater.* 17 (2005) 1734.

- Tarancón, A.; Norby, T.; Dezanneau, G.; Morata, A.; Peiró, F.; Morante, J. R. *Electrochemical and Solid-State Letters* 7(10) (2004) A373.
- Tealdi, C.; Chiodelli, G.; Malavasi, L.; Flor, G. *J. Mater. Chem.* 14(24) (2004) 3553.
- Tianmin, H.; Yinglong, H.; Qiang, H.; Yuan, J.; Li, P.; Jiang, L.; Zhe, Lu *J. Alloys and Compounds* 388(1) (2005) 145.
- Tianshu, Z.; Hing, P.; Huang, H.; Kilner, J. A. *Material Science and Engineering* B83 (2001) 235.
- Tikhonovich, V. N.; Naumovich, E. N.; Kharton, V. V.; Yaremchenko, A. A.; Kovalevsky A. V.; Vecher, A. A. *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3957.
- Torres, M. E.; Peraza, J.; Yanes, A. C.; López, T.; Stockel, J., Marrero-López, D.; Solans, X.; Bocanegra, E.; González-Silgo, C. *J. Phys. and Chem. of Solids* 63(4) (2002) 695.
- Tsai, M.; Greenblatt, *Chem. Mater.* 1 (1989) 253.
- Tsai, D.S.; Hsieh, M. J.; Tseng, J. C.; Lee, H.-Y. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005a) 481.
- Tsai, D. S. "Oxygen ion conductor of YSZ thin film on Dy or Er substituted La₂Mo₂O₉ ceramics", Taiwan SOFC Symposium 20 May-3 June 2005, INER, Taiwan Proceedings (2005b).
- Tu, H. Y.; Takeda, Y.; Imanishi, N.; Yamamoto, O. *Solid State Ionics* 100 (1997) 283.
- Tyulin, A.V., Efremov, V.A. *Kristallografiya*, 32, 371, (1987).

U

- Ullmann, H.; Trofimenko, N.; Tietz, F.; Stöver, D.; Ahmad-Khanlou, A. *Solid State Ionics* 138 (2000) 79.
- Upadhyaya, D. D.; Bhat, R.; Ramanathan, S.; Roy S. K. Schubert H.; Petzow, G. *J. Eur. Ceram. Soc.* 14 (1994) 337.

V

- Van der Pauw, L. J., "A method of measuring specific resistance and Hall effect of discs of arbitrary shape", *Philips Res. Repts* 13 (1958) 1.
- Van Dijk, T.; Burggraf, A. J. *Phys. Status Solidi, A. Appl. Res.* 63(1) (1981) 229.
- Van Vliet, J. P.; Blasse, G. *J. Lumin.* 85 (1990) 56.
- Vogel, H. *Phys. Z.* 22 (1921) 645.
- Voronkova, V. I.; Yanovskii, V. K.; Kharitonova, E. P. *Crystallography Reports* 50(5) (2005) 874.

W

- Wagner, C. Z. *Phys. Chem.* Bd.25 (1933) 25.
- Wagner, C. Proceedings of 27th Meeting of the International Committee on Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, Lindau, 1955, Butterworths Scientific Publication, London, 1957, p361.
- Wakefield, G.; Keron, H. A.; Dobson, P. J.; Hutchison, J. L. *J. Colloid Interface Sci.* 215 (1999) 179.
- Walker, C. B. *Acta Crystallographica, Section A* A33(2) (1977) 342.

- Wang, D. Y.; Nowick, A. S. *Solid State Ionics* 5 (1981a) 551.
- Wang, D. Y.; Park, D. S.; Griffith, J.; Nowick, A. S. *Solid State Ionics* 2 (1981b) 95.
- Wang, J.; Raj, R. *J. Am. Ceram. Soc.* 73(5) (1990) 1172.
- Wang, X. P.; Fang, Q. F. *J. Phys.: Condens. Mater.* 13 (2001) 1641.
- Wang, X. P.; Fang, Q. F.; Li, Z. S.; Zhang, G. G.; Yi, Z. G. *Applied Physics Letters* 81(18) (2002a) 3434.
- Wang, X. P.; Fang, Q. F.; *Solid State Ionics* 146(1,2) (2002b) 185.
- Wang, X. P.; Cheng, Z. J.; Fang, Q. F. *Solid State Ionics* 176(7-8) (2005) 761.
- Wang, H.; Tablet, C.; Feldhoff, A.; Caro, J. *J. Membrane Science* 262 (2005b) 20.
- Watanabe, A.; Drache, M.; Wignacourt, J. P.; Conflat, P.; Boivin, J. C. *Solid State Ionics* 67 (1993) 25.
- Watanabe, A.; Das, K. *J. Solid State Chem.* 163 (2002) 224.
- Watchaman, J. B.; Haber, R. A., *Ceramic films and coating*, Eds. William Andrews, USA (1993).
- Webb, A. P.; Orr, C. "Analytical Methods in Fine Particle Technology", Ed. Micromeritics Instrument Corporation, 1997, USA.
- Wei, B.; Lü, Z.; Li, S.; Li, Y.; Liu, K.; Su, W. *Electrochem. Solid-State Lett.* 8(8) (2005) A428.
- Weitkamp, J.; Wiemhöfer, H. D. *Solid State ionics* 154 (2002) 597.
- Winslow, D. N. *Surf. Colloid Sci.*, 13, (1984) 259.
- Wells, A. F. "Structural Inorganic Chemistry", 5th Eds., Oxford University Press: New York, 1987, p1187.
- West, A. R. "Solid State Chemistry and its Applications", J. Willey 1984.
- West, A. R.; Sinclair, D. C.; Hirose, N. *J. Electroceramics* 1 (1997) 65.
- West, R. C. (Ed.) "Handbook of Chemistry and Physics", 73rd Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1992, p5-1A.
- Will, J.; Mitterdorfer, A.; Kleinlogel, C.; Perednis, D.; Guackler, L. *J. Solid State Ionics* 131 (2000) 79.

X

- Xia, T.; Li, J. Y.; Luo, X.; Li, Q.; Meng, J.; Cao, X. Q. *Chinese Journal of Chemistry* 23(6) (2005) 703.

Y

- Yamamoto, O. *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2423.
- Yamija, T.; Susuki, H.; Yogo, T.; Iwahara, H. *Solid State Ionics* 51 (1992) 101.
- Yan, J.; Matsumoto, H.; Makiko, E.; Ishihara 8(8) *J. Electrochem. Soc.* (2005) A389.
- Yang, C. H.; Li, J. L.; Wang, B. *J. Crystal Growth* (2003).
- Yang, J.; Wen, X.; Gu, Z.; Yan, D. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005a) 3315.
- Yang, J.; Gu, Z.; Wen, Z.; Yan, D. *Solid State Ionics* 176(5-6) (2005b) 523.

- Yaremchenko, A. A.; Kharton, V. V.; Naumovich, E. N.; Marques, F. M. B.; *J. Electroceram.* 4 (2000) 235.
- Yaremchenko, A. A.; Kharton, V. V.; Naumovich, E. N.; Tonoyan, A. A.; Samokhval, V. V.; *J. Solid State Electrochem.* 2 (1998) 308.
- Yeh, T. S.; Sacks, M. D. *J. Am. Ceram. Soc.* 71(12) (1988) c-484.
- Yi, G.; Sun, B.; Yang, F.; Chen, D.; Zhou, Y.; Cheng, J. *Chem. Mater.* 14 (2002) 2910.
- Yi, Z. G.; Fang Q. F.; Wang, X. P.; Zhan, G. G. *Solid State Ionics* 160 (2003) 117.
- Yoo, K. S.; Jacobson, A. J. *J. Mater. Sci.* 40(16) (2005) 4431.
- Yoshimura, M.; Rouanet, A. *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 151.
- Young, W. S.; Cutler, I. B. *J. Am. Ceram. Soc.* 53(12) (1970) 659.
- Young, W. S.; Cutler, I. B. *J. Am. Ceram. Soc.* 13 (1994) 89.

Z

- Zhang, G. G.; Fang, Q. F.; Wang, X. P.; Yi, Z. G. *Physica Status Solidi A: Applied Research* 199(2) (2003) 329.
- Zipprich, W.; Wiemhöfer, H. D. *Solid State Ionics* 135 (2000) 699.
- Zou, D.; Ma, S.; Guan, R.; Park, M.; Sun, L.; Aklonis, J. J.; Salovey, R. J. *Polym. Sci. Part:A: Polym. Chem.* 30 (1992) 137.

APÉNDICES

A1. Tabla de reactivos.

Ba(CO ₃) ₂ (99%)	Gd ₂ O ₃ (99.9%)	Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (99.9)
Ba(NO ₃) ₂ (99%)	Gd(NO ₃) ₃ (99.9%)	Sr(CO ₃) ₂ (99.9%)
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (99%)	H ₂₄ N ₆ O ₃₉ W ₁₂ (99.99%)	Sr(NO ₃) ₂ (99.9%)
Ce(NO ₃) ₄ (99.99%)	K ₂ CO ₃ (99.9%)	SrCrO ₃ (99.9%)
Co(NO ₃) ₂ (98%)	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O(99.999 %)	Sm ₂ O ₃ (99.9%)
Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (99%)	La ₂ O ₃ (99.9%)	(TEOS) i[OCH(CH ₃) ₂] ₄ (97%)
CrO ₃ (99.99 Panreac)	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (99.99%)	WO ₃ (99%)
(EDTA) C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈ (100%)	MoO ₃ (99.9%)	Y ₂ O ₃ (99.99%)
Er ₂ O ₃ (99.9%)	NbCl ₅ (99%)	[(NH ₄)Zr] ₂ (CO ₃) ₅
Eu(NO ₃) ₃ (99.9%)	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (99.9%)	
Eu ₂ O ₃ (99.9%)	Nd ₂ O ₃ (99.9%)	
Fe(NO ₃) ₃ (98%)	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·6H ₂ O (99.98%)	

Nota: Todos los productos son de la empresa Aldrich, excepto los indicados.

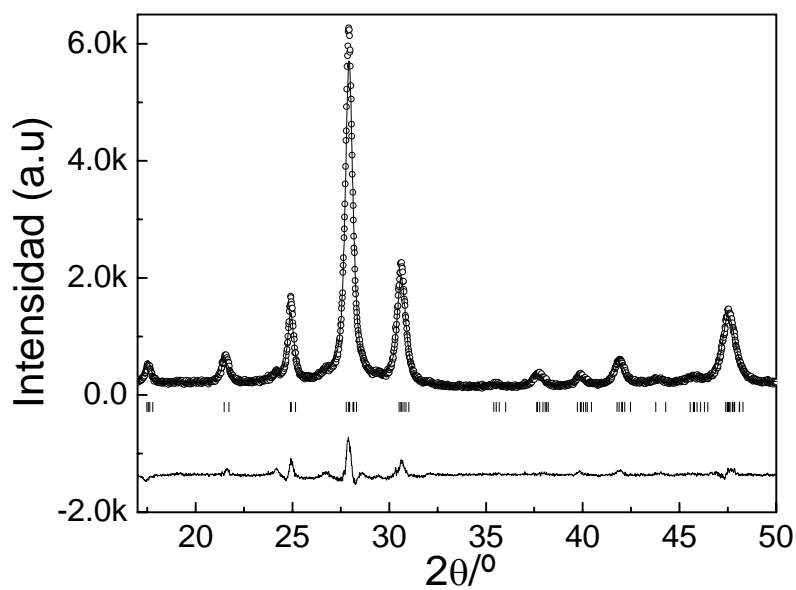
COMENTARIOS.

Algunas características de cómo se disolvieron y prepararon las disoluciones de algunos cationes se detallan a continuación.

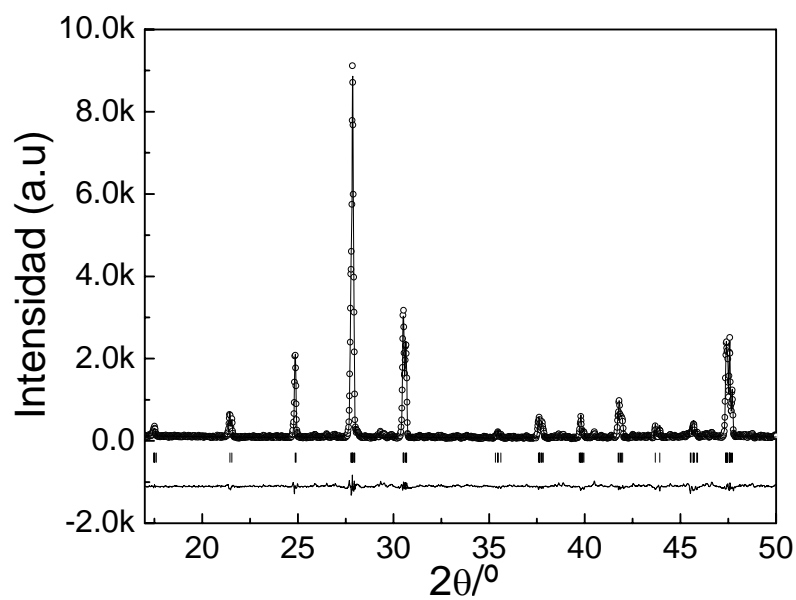
- Las fases con composición de tierras raras se prepararon a partir de los óxidos correspondientes. Todos ellos son solubles en ácido nítrico diluido pH≥4.
- El cloruro de niobio, NbCl₅, se ha disuelto en etanol y complejado con una disolución concentrada de EDTA, calentando posteriormente en una placa calefactora para eliminar el etanol. Se añadió también exceso de amoníaco para eliminar el cloro en forma de cloruro de amonio. Los iones cloro no se van fácilmente al calcinar a alta temperatura y en algunos materiales que se han preparado se segregan un oxi-cloro lantano (LaOCl) que no desaparece hasta muy alta temperatura y por tanto es importante eliminar a este anión desde que se preparan las disoluciones. Las disoluciones de TEOS se prepararon de manera similar.
- En las fases en las que el sustituyente es muy pequeño, como es el caso de las fases preparadas con metales alcalinotérreos, se usaron nitratos o carbonatos que son solubles en agua y medio ligeramente ácido, respectivamente.

B. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

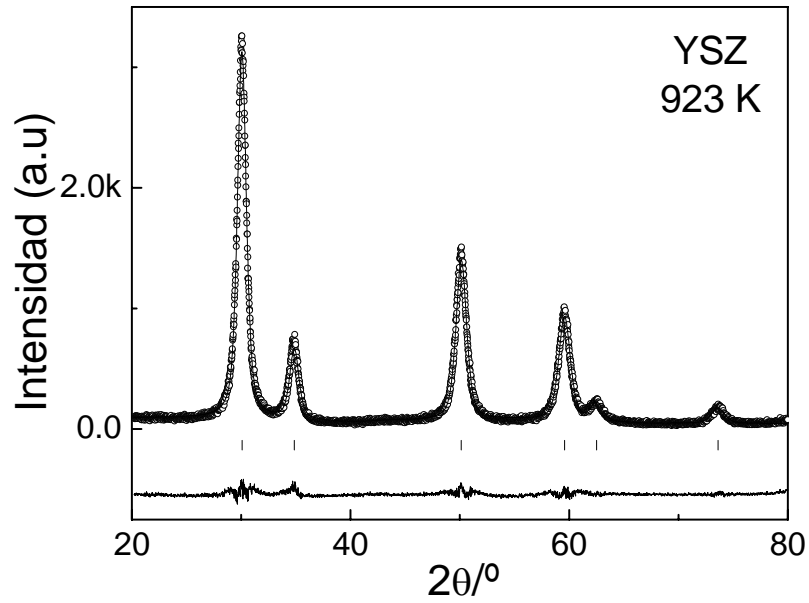
B1. Patrón de difracción de rayos-X para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenido por el método de precursor liofilizado a 673 K.



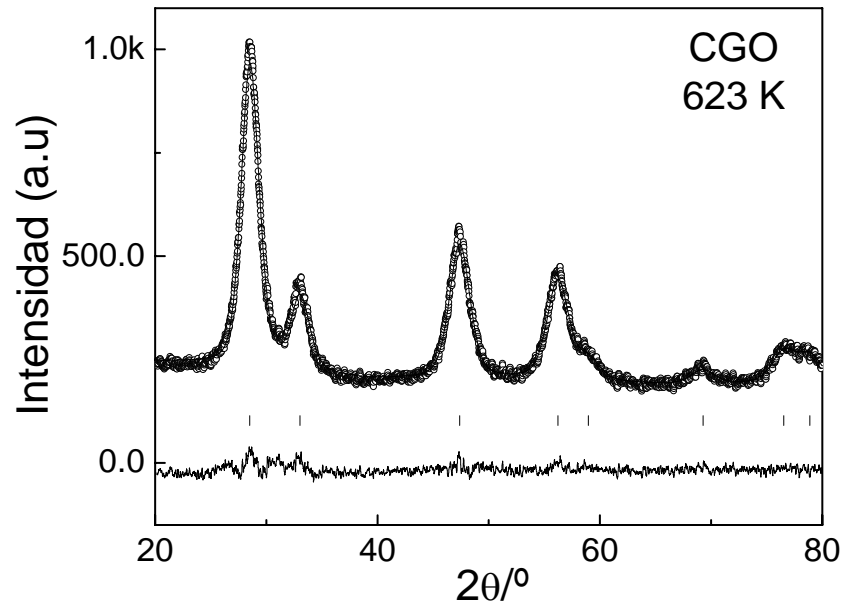
B2. Patrón de difracción de rayos-X para el $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a 1173 K.



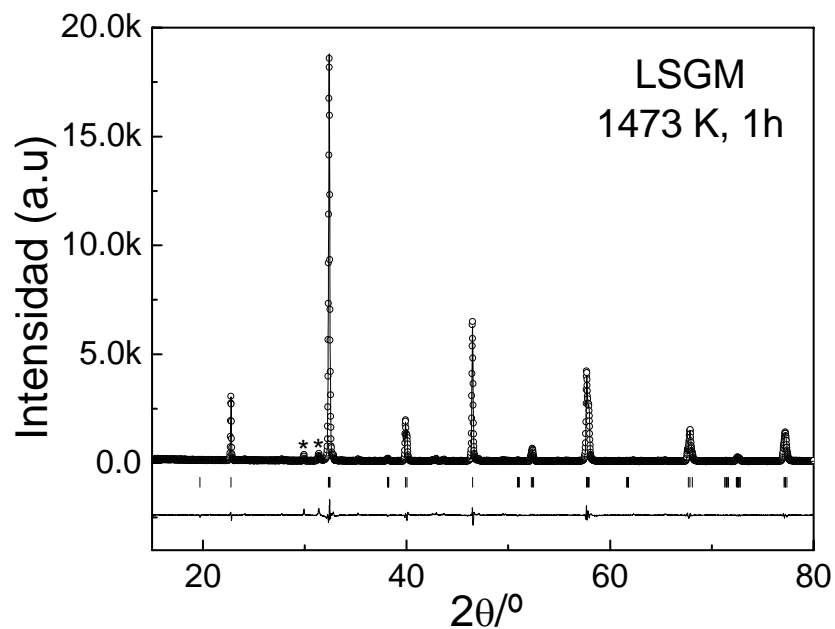
B3. Patrón de difracción de rayos-X para $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ obtenida por liofilización a 923 K.



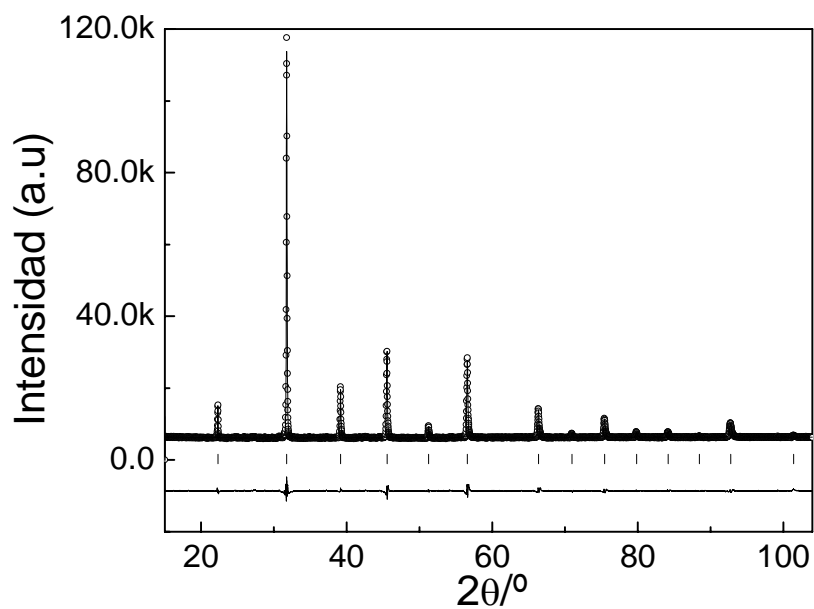
B4. Patrón de difracción de rayos-X para $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ obtenida por liofilización a 623 K.

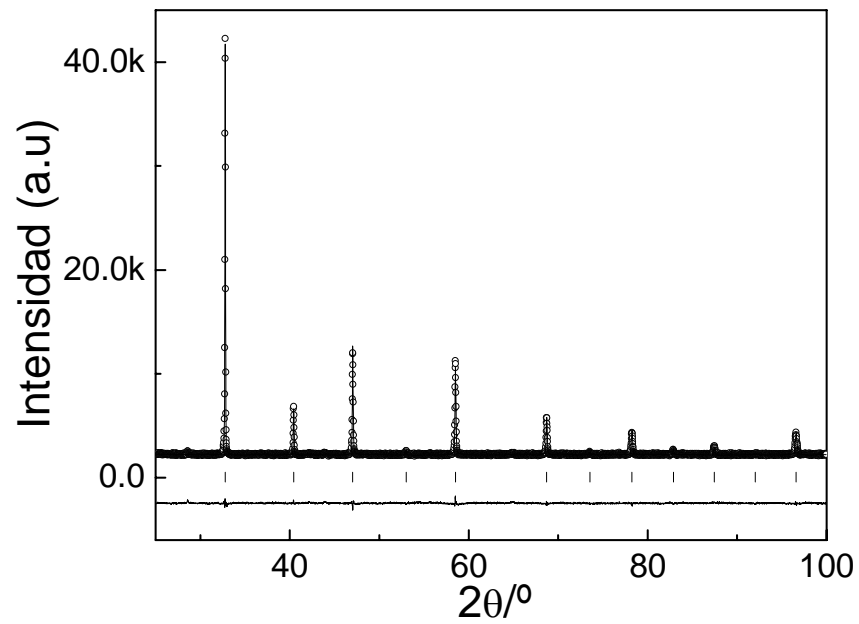
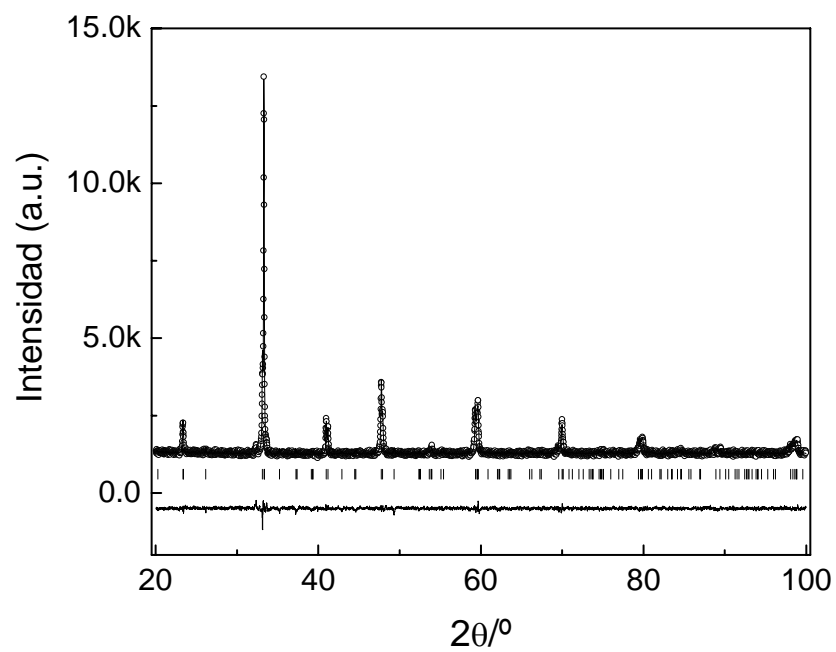


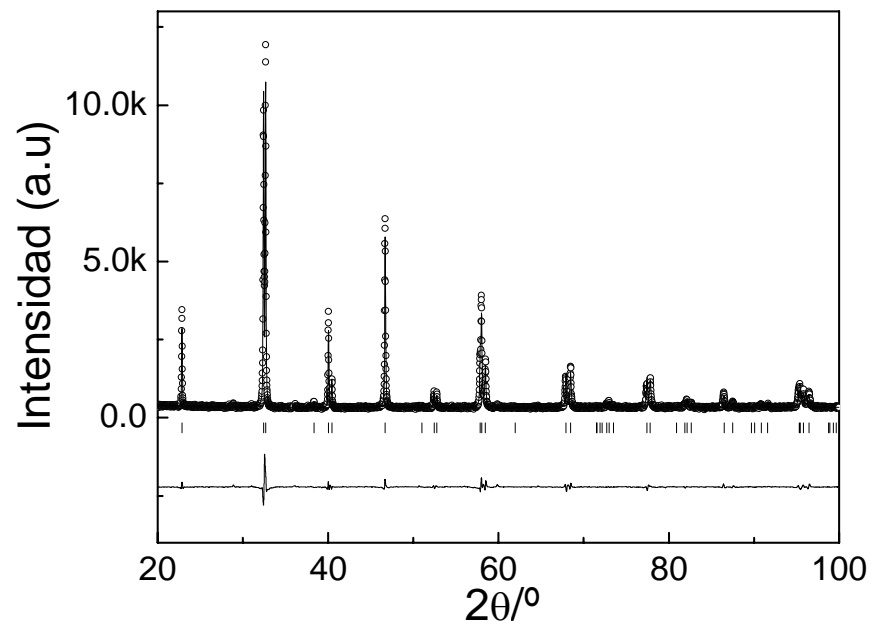
B5. Patrón de difracción de rayos-X para $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{G}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ obtenida por liofilización a 1473 K.



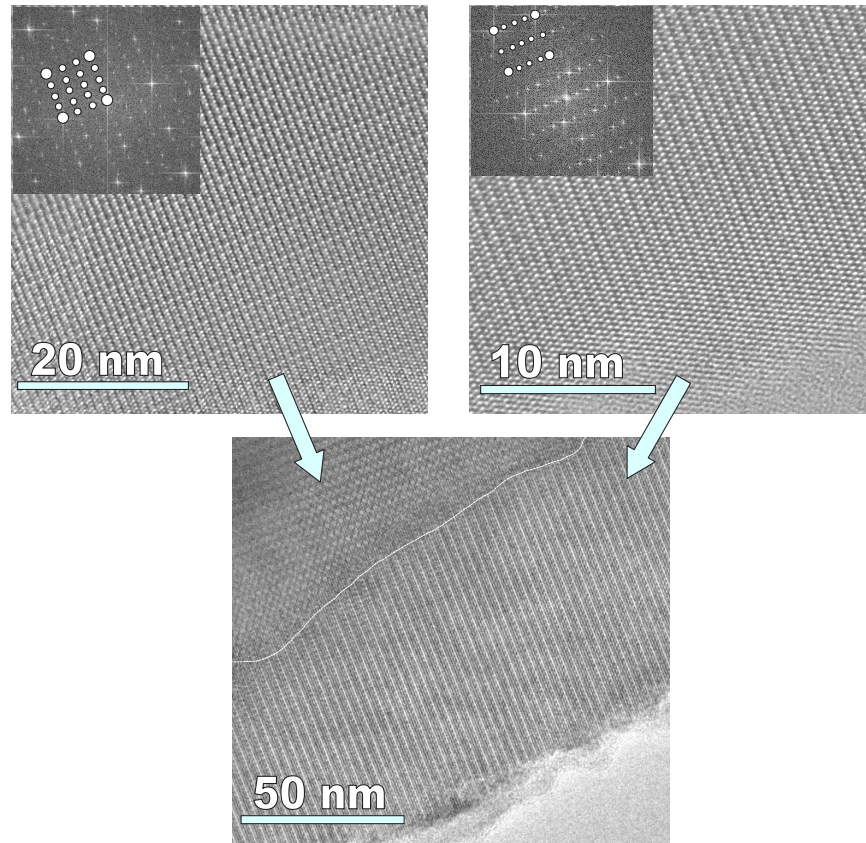
B6. Refinamiento Rietveld para el material de cátodo $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF).



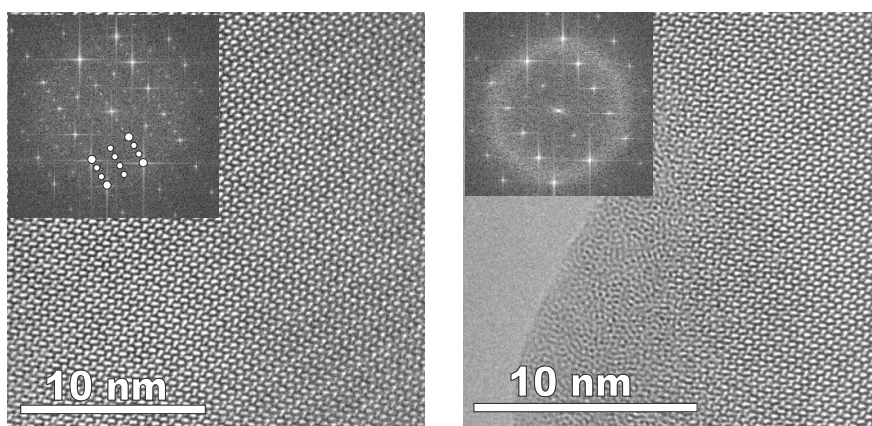
B7. Refinamiento Rietveld para el material de cátodo $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF).**B8.** Refinamiento Rietveld para el material de cátodo $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC).

B9. Refinamiento Rietveld para el material de cátodo $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM).

C1. Imágenes de TEM mostrando una región de un cristal con microdominios de superestructura 3×4 y 4×2 para α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

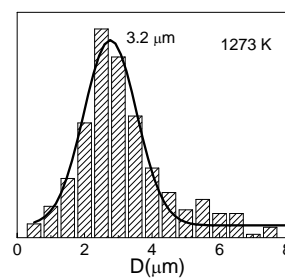
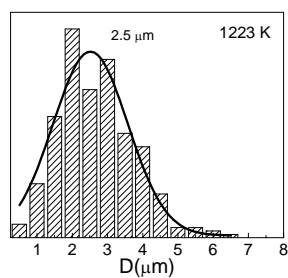
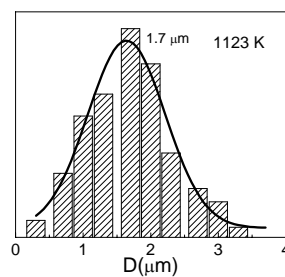
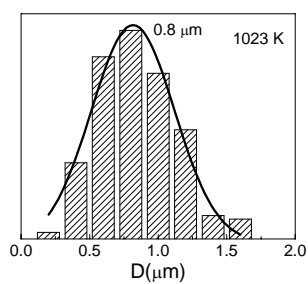
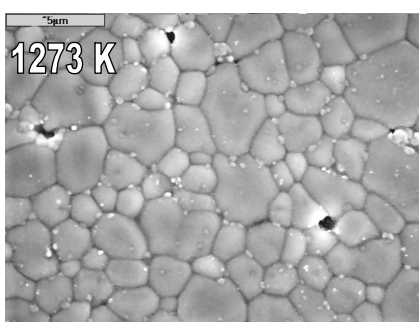
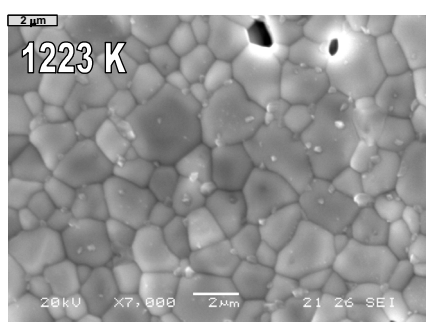
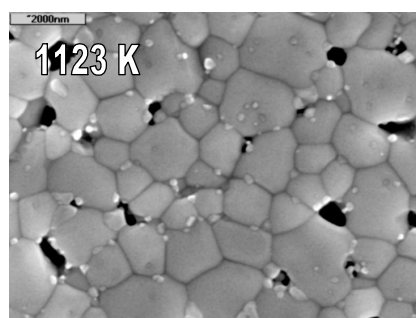
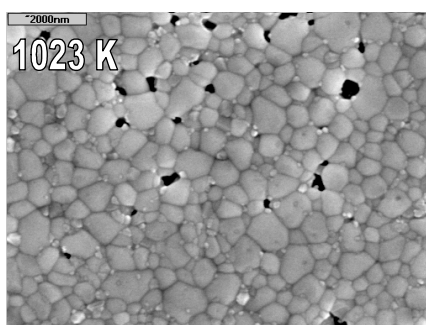


C2. Imágenes de TEM mostrando la transformación de superestructura- α a no superestructura- β , por el efecto del haz de electrones.



D. IMÁGENES DE SEM

D1. Imágenes de SEM del La_2MoWO_9 sinterizado a diferentes temperaturas, entre 1023 y 1273 K y distribuciones de tamaños de grano (debajo).



E. PUBLICACIONES

E1. PUBLICACIONES DE ESTA MEMORIA

-
- 1°** AUTORES/AS (p.o. de firma): D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, D. Pérez-Coll, P. Núñez
TÍTULO: Effects of preparation method on the microstructure and transport properties of La₂Mo₂O₉ based materials.
REF. REVISTA/LIBRO: *Journal of Alloys and Compounds* (en prensa, doi:10.1016/j.jallcom.2005.10.084)
-
- 2°** AUTORES/AS (p.o. de firma): D. Marrero-López, J. Canales-Vázquez, W. Zhou, J. T. S. Irvine, P. Núñez.
TÍTULO: Structural studies on W⁶⁺ and Nd³⁺ substituted La₂Mo₂O₉ materials.
REF. REVISTA/LIBRO: *Journal of Solid State Chemistry* (2006), 179(1), 278-288.
-
- 3°** AUTORES/AS (p.o. de firma): D. Marrero-López, J. Canales-Vázquez, J. C. Ruiz-Morales, A. Rodríguez, J. T. S. Irvine, P. Núñez.
TÍTULO: Synthesis, sinterability and ionic conductivity of nanocrystalline La₂Mo₂O₉ powders.
REF. REVISTA/LIBRO: *Solid State Ionics* (2005), 176(23-24), 1807-1816.
-
- 4°** AUTORES/AS (p.o. de firma): J. R. Frade, V. V. Kharton, D. Marrero-López, P. Núñez, J. C. C. Abrantes.
TÍTULO: Kinetics of phase transformations for constant heating rate occurring close to the thermodynamic transition.
REF. REVISTA/LIBRO: *Thermochimica Acta* (2005), 435(1), 85-91.
-
- 5°** AUTORES/AS (p.o. de firma): D. Marrero-López, J. Canales-Vázquez, J. Ruiz-Morales, P. Núñez, J. T. S. Irvine.
TÍTULO: Electrical conductivity and redox stability of La₂Mo_{2-x}W_xO₉ materials.
REF. REVISTA/LIBRO: *Electrochimica Acta* (2005), 50(22), 4385-4395.
-
- 6°** AUTORES/AS (p.o. de firma): D. Marrero-López, P. Núñez, M. Abril, V. Lavín, U. R. Rodríguez-Mendoza, V. D. Rodríguez.
TÍTULO: Synthesis, electrical properties, and optical characterization of Eu³⁺-doped La₂Mo₂O₉ nanocrystalline phosphors.
REF. REVISTA/LIBRO: *Journal of Non-Crystalline Solids* (2004) 345-346, 377-381.
-
- 7°** AUTORES/AS (p.o. de firma): D. Marrero-López, J. C. Ruiz-Morales, D. Pérez-Coll, P. Núñez, J. C. C. Abrantes, J. R. Frade.
TÍTULO: Stability and transport properties of La₂Mo₂O₉
REF. REVISTA/LIBRO: *Journal of Solid State Electrochemistry* (2004), 8(9), 638-643.
-
- 8°** AUTORES/AS (p.o. de firma): D. Marrero-Lopez, J. C. Ruiz-Morales, P. Núñez, J. C. C. Abrantes, J. R. Frade.
TÍTULO: Synthesis and characterization of La₂Mo₂O₉ obtained from freeze-dried precursors.
REF. REVISTA/LIBRO: *Journal of Solid State Chemistry* (2004), 177(7), 2378-2386.
-

9° AUTORES/AS (p.o. de firma): I. P. Marozau, D. Marrero-López, A. L. Shaula, V. V. Kharton, E. V. Tsipis, P. Núñez, J. R. Frade.
TÍTULO: Ionic and electronic transport in stabilized β -La₂Mo₂O₉ electrolytes.
REF. REVISTA/LIBRO: *Electrochimica Acta* (2004), 49(21), 3517-3524.

10° AUTORES/AS (p.o. de firma): D. Marrero-López, J. C. Ruíz-Morales, J. Peña-Martínez, J. Canales-Vázquez, M. C. Martín-Sedeño P. Núñez.
TÍTULO: Electrochemical characterisation and redox stability in La_{2-x}A_xMo₂O_{9- δ} series (A=Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, K⁺).
REF. REVISTA/LIBRO: *Electrochimica Acta*. (en redacción).

E2. OTRAS PUBLICACIONES RELACIONADAS

11° AUTORES/AS (p.o. de firma): J. Ruíz-Morales, J. Canales-Vázquez, C. Savaniu, D. Marrero-López, W. Zhou, J. T. S. Irvine.
TÍTULO: Disruption of extended defects in solid oxide fuel cell anodes for methane oxidation.
REF. REVISTA/LIBRO: *Nature* (2006), 439(7076), 568-571.

12° AUTORES/AS (p.o. de firma): J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, B.E. Buegler, P. Núñez, L. J. Gauckler.
TÍTULO: Fuel cell studies of perovskite-type materials for IT-SOFC.
REF. REVISTA/LIBRO: *Journal of Power Sources* (en prensa, [doi:10.1016/j.jpowsour.2005.11.036](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.11.036)).

13° AUTORES/AS (p.o. de firma): D. Pérez-Coll, D. Marrero-López, P. Núñez, S. Piñol, J.R. Frade.
TÍTULO: Grain Boundary Conductivity of Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{2- δ} Ceramics (Ln= Y, La, Gd, Sm) with and without Co-doping.
REF. REVISTA/LIBRO: *Electrochimica Acta* (aceptado, EAST06-113).

14° AUTORES/AS (p.o. de firma): J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J. T. S. Irvine, P. Núñez.
TÍTULO: Microstructural optimization of materials for SOFC applications using PMMA microspheres.
REF. REVISTA/LIBRO: *Journal of Materials Chemistry* (2006), 16(6), 540-542.

15° AUTORES/AS (p.o. de firma): J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J. Ruiz-Morales, C. Savaniu, P. Núñez, J. T. S. Irvine.
TÍTULO: Anodic Performance and Intermediate Temperature Fuel Cell Testing of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3- δ} at Lanthanum Gallate Electrolytes.
REF. REVISTA/LIBRO: *Chemistry of Materials* (2006), 18(4), 1001-1006.

16° AUTORES/AS (p.o. de firma): M. Martín-Sedeño, D. Marrero-López, E. R. Losilla, L. León-Reina, S. Bruque, P. Núñez, M. A. G. Aranda
TÍTULO: Structural and Electrical Investigation of Oxide Ion and Proton Conducting Titanium Cuspidines.
REF. REVISTA/LIBRO: *Chemistry of Materials* (2005), 17(24), 5989-5998.

-
- 17° AUTORES/AS (p.o. de firma):** J. Ruiz-Morales, D. Marrero-López, J. Canales-Vazquez, P. Núñez, J. T. S. Irvine.
TÍTULO: Application of an alternative representation to identify models to fit impedance spectra.
REF. REVISTA/LIBRO: *Solid State Ionics* (2005), 176(25-28), 2011-2022.
-
- 18° AUTORES/AS (p.o. de firma):** M. C. Martín-Sedeño, E. R. Losilla, L. León-Reina, S. Bruque, D. Marrero-López, P. Núñez, M. A. G. Aranda.
TÍTULO: Enhancement of oxide ion conductivity in cuspidine-type materials.
REF. REVISTA/LIBRO: *Chemistry of Materials* (2004), 16(24), 4960-4968.
-
- 18° AUTORES/AS (p.o. de firma):** A. El-Himri, D. Marrero-López, P. Núñez.
TÍTULO: Pt₂Mo₃N and PdPtMo₃N: new interstitial nitrides prepared from freeze-dried precursors.
REF. REVISTA/LIBRO: *Journal of Solid State Chemistry* (2004), 177(9), 3219-3223.
-
- 20° AUTORES/AS (p.o. de firma):** D. Pérez-Coll, P. Núñez, D. Marrero-López, J. C. C. Abrantes, J. R. Frade.
TÍTULO: Effects of sintering additives on the mixed transport properties of ceria-based materials under reducing conditions.
REF. REVISTA/LIBRO: *Journal of Solid State Electrochemistry* (2004), 8(9), 644-649.
-
- 21° AUTORES/AS (p.o. de firma):** S. Piñol, M. Najib, D. M. Bastidas, A. Calleja, X. G. Capdevila, M. Segarra, F. Espiell, J. C. Ruiz-Morales, D. Marrero-Lopez, P. Núñez.
TÍTULO: Microstructure-conductivity relationship in Gd- and Sm-doped ceria-based electrolytes prepared by the acrylamide sol-gel-related method.
REF. REVISTA/LIBRO: *Journal of Solid State Electrochemistry* (2004), 8(9), 650-654.
-
- 22° AUTORES/AS (p.o. de firma):** J. C. Ruiz-Morales, D. Marrero-López, J. T. S. Irvine, P. Núñez.
TÍTULO: A new alternative representation of impedance data using the derivative of the tangent of the phase angle. Application to the YSZ system and composites.
REF. REVISTA/LIBRO: *Materials Research Bulletin* (2004), 39(9), 1299-1318.
-
- 23° AUTORES/AS (p.o. de firma):** C. González-Silgo, J. González-Platas, D. Marrero-López, E. Hernández-Bocanegra, M. E. Torres, J. Peraza, A. C. Yanes.
TÍTULO: Phase transitions on dehydration of transition metal tartrates.
REF. REVISTA/LIBRO: *Ferroelectrics* (2002), 269 111-116.
-
- 24° AUTORES/AS (p.o. de firma):** M. E. Torres, J. Peraza, A. C. Yanes, T. López, J. Stockel, D. Marrero-López, X. Solans, E. Bocanegra, C. Gonzalez Silgo.
TÍTULO: Electrical conductivity of doped and undoped calcium tartrate.
REF. REVISTA/LIBRO: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2002), 63(4), 695-698.
-
- 25° AUTORES/AS (p.o. de firma):** J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, B.E. Buegler, P. Núñez, L. J. Gauckler.
TÍTULO: SOFC test using Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} as cathode on LSGM electrolyte.
REF. REVISTA/LIBRO: *Solid State Ionics (SSI-D-05-00347)*, enviado 2006).
-