

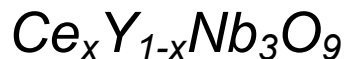


**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

Cambio de fase y conductividad

en la solución sólida de



T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A :

CÉSAR ADRIÁN BARRERA CRUZ



MÉXICO, D. F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

Presidente: Prof. Luis Alberto Vicente Hinestroza

Vocal: Prof. Gustavo Tavizón Alvarado

Secretario: Prof. David Enrique Ruiz Trejo

1er. Suplente: Prof. Luis Miguel Trejo Candelas

2do. Suplente: Prof. Carlos Cosío Castañeda

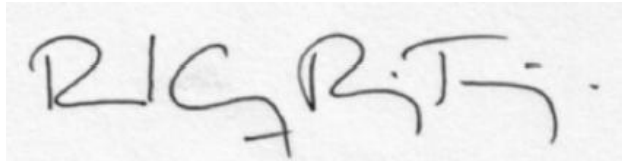
Sitio donde se realizó el tema:

Departamento de Física y Química Teórica

Laboratorio F-103

Facultad de Química UNAM

Asesor:

A photograph of a handwritten signature in black ink on a light-colored background. The signature is written in a cursive style and appears to read 'D. E. R. T.' followed by a period.

Dr. David Enrique Ruiz Trejo

Sustentante:

César Adrián Barrera Cruz

Agradecimientos

Al Dr. Enrique Ruíz Trejo por compartir su amistad conmigo y permitirme trabajar a su lado. Por su gran contribución y apoyo en la mejora de este trabajo.

A la Q. F. B. Norma Angélica Castellanos Chávez y el Departamento de Exámenes Profesionales de la Facultad de Química por su incomparable trato y ayuda en la realización de los trámites de titulación.

Al I. Q. Carlos Flores del Instituto de Investigaciones en Materiales por la obtención de las imágenes de microscopía de fuerza atómica..

A Marco Antonio Camacho López del Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados de la Facultad de Química de la UAEM por las mediciones de espectroscopía Raman.

A la Q. I. Cecilia Salcedo y a la Q. Margarita Portilla de la USAI de la Facultad de Química de la UNAM por las mediciones de difracción de rayos X y análisis térmico respectivamente.

A los miembros del jurado por la atención prestada para la optimización de este trabajo.

Este material está basado en trabajo realizado gracias al financiamiento del Instituto México-Estados Unidos de la Universidad de California (UC MEXUS) y al CONACYT. Agradezco también al Programa de Apoyo a la Investigación de Posgrado de la Facultad de Química.

A mi madre por enseñarme a vivir.

A mi tía Hilda por su invaluable apoyo.

“ Some people never go crazy,
what truly horrible lives they must live. “

Charles Bukowski

Índice de Contenido

1. Introducción	1
1.1 Celdas de combustible	2
1.1.1 Celdas de baja temperatura de operación	4
<i>Celdas de combustible alcalinas</i>	4
<i>Celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico</i>	5
<i>Celdas de combustible de ácido fosfórico</i>	5
<i>Celdas de combustible microbianas</i>	6
1.1.2 Celdas de alta temperatura de operación	7
<i>Celdas de combustible de óxidos sólidos</i>	7
<i>Celdas de combustible de carbonatos fundidos</i>	7
2. Objetivos	9
2.1 Objetivo general	9
2.2 Objetivos particulares	9
3. Antecedentes	10
3.1 Compuestos iónicos	10
3.1.1 Celda unitaria	10
3.1.2 Sistemas cristalinos	11
3.1.3 Redes de Bravais	12
3.1.4 Índices de Miller	12
3.1.5 Distancia interplanar	14
3.2 Defectos cristalinos	15
3.2.1 Clasificación de los defectos	15
3.2.1.1 Defectos puntuales	15
<i>Defectos Frenkel</i>	16
<i>Defectos Schottky</i>	16
<i>Defectos extrínsecos</i>	17
3.2.1.2 Defectos superficiales y espaciales	18
<i>Defectos superficiales</i>	18
<i>Defectos espaciales</i>	18
3.2.2 Concentración de defectos	19
3.2.3 Notación de Kröger Vink	22
3.3 Conductividad iónica en sólidos	24
<i>Mecanismo de vacancias</i>	24

Índice de Contenido

<i>Mecanismo intersticial</i>	24
3.4 Electrolitos sólidos	31
3.4.1 Conductores rápidos de iones	31
3.4.1.1 α-Agl	32
3.4.1.1.1 <i>RbAg₄I₅</i>	35
3.4.1.2 Conductores de ión oxígeno	36
3.4.1.2.1 Zirconias estabilizadas	36
3.4.1.2.2 Perovskitas	37
<i>Defectos en perovskitas</i>	39
3.4.1.2.3 Otros conductores de ión oxígeno	40
<i>La familia LAMOX</i>	40
<i>La familia BIMEVOX</i>	40
<i>Estructuras tipo apatita</i>	40
3.4.1.3 Conductores de ion sodio	41
3.4.1.3.1 β-aluminas	41
3.4.1.3.2 NASICON	42
3.4.2 Aplicaciones	43
3.4.2.1 Baterías	43
3.4.2.2 Celdas de combustible	44
3.4.2.3 Sensores	44
3.4.2.4 Dispositivos electrocrómicos	46
4. Justificación	48
4.1 George y Virkar	48
4.2 Orgaz y Huanosta	49
4.3 Pivovarova, et all.	50
4.4 Gómez	51
4.5 Ruiz-Trejo y Gómez	52
4.6 Este trabajo	53
5. Metodología Experimental	54
5.1 Síntesis	54
5.2 Densidad	54
5.2.1 Densidad geométrica	54
5.2.2 Método de Arquímedes	55
5.3 Caracterización estructural	56

Índice de Contenido

5.3.1 Rayos X	56
5.3.2 Difracción de rayos X	57
5.3.3. Método de polvos	58
5.3.4 Condiciones de medición.....	59
5.4 Microscopía.....	59
5.4.1 Microscopía de fuerza atómica	60
5.4.2 Preparación de la muestra	60
5.4.2.1 Ataque térmico	61
5.5 Caracterización eléctrica.....	62
5.5.1 Técnica de van der Pauw (d. c.)	62
5.5.2 Técnica de cuatro puntas (d. c.)	65
5.5.3 Condiciones de medición.....	66
5.6 Análisis térmico	67
5.6.1 Análisis termogravimétrico	67
5.6.2 Análisis térmico diferencial.....	68
5.7 Espectroscopía Raman	69
5.7.1 Fenómeno Raman	69
<i>Dispersión Raman</i>	70
<i>Dispersión Rayleigh</i>	70
6. Resultados y Discusión	73
6.1 Síntesis.....	73
6.2 Densidad	73
6.3 Caracterización estructural.....	74
6.4 Microscopía.....	82
6.5 Caracterización eléctrica.....	88
6.5.1 Técnica de van der Pauw (d. c.)	88
6.5.1.1 $Ce_{0.975}Y_{0.025}Nb_3O_9$	89
6.5.1.2 $Ce_{0.95}Y_{0.05}Nb_3O_9$	89
6.5.1.3 $Ce_{0.925}Y_{0.075}Nb_3O_9$	90
6.5.1.4 Compración de los gráficos de van der Pauw	91
6.5.2 Técnica de 4 puntas.....	92
6.5.2.1 $Ce_{0.975}Y_{0.025}Nb_3O_9$	92
6.5.2.1.1 Conductividad en atmósfera de aire seco (grado 0)	92
6.5.2.1.2 Conductividad en atmósfera de nitrógeno (grado 5.0).....	93

Índice de Contenido

6.5.2.1.3 Conductividad en atmósfera de oxígeno (grado 2.6)	94
6.5.2.1.4 Comparación de los gráficos de $Ce_{0.975}Y_{0.025}Nb_3O_9$ de 4 Puntas	96
6.5.2.2 $Ce_{0.95}Y_{0.05}Nb_3O_9$	98
6.5.2.3 $Ce_{0.925}Y_{0.075}Nb_3O_9$	99
6.5.2.4 Comparación de los gráficos de 4 puntas.....	101
6.6 Análisis térmico	102
6.7 Caracterización estructural de $Ce_{0.925}Y_{0.075}Nb_3O_9$ templado a 200 y 400 °C	103
6.8 Espectroscopía Raman	104
6.9 Discusión general del comportamiento eléctrico de los $Ce_xY_{1-x}Nb_3O_9$	105
<i>Propuesta:</i>	107
7. Conclusiones	111
8. Referencias	113

1. Introducción

El estudio de nuevas tecnologías para la obtención de energía se ha intensificado en los últimos años, principalmente por el hecho de que el carbón, el petróleo y el gas natural muy pronto serán insuficientes para satisfacer la creciente demanda. Aunado a lo anterior, resulta imprescindible disminuir el uso de combustibles fósiles ya que al obtener energía de ellos producen dióxido de carbono y otros contaminantes, como óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y cenizas ^[1].

En las reacciones nucleares existe una alternativa que puede sustituir el uso de los combustibles comunes. La división de núcleos pesados (fisión nuclear) puede ser un buen candidato debido a la nula producción de CO₂ y su alta eficiencia. A pesar de ello son necesarios avances en materia de seguridad y disposición de residuos ya que hasta ahora sus efectos a largo plazo no son del todo conocidos. Por otro lado, la unión de núcleos ligeros (fusión nuclear), en principio, podría proveer energía ilimitada. El sol es una muestra de que la fusión nuclear funciona, sin embargo, el problema de confinar iones de igual carga a temperaturas lo suficientemente altas para superar la repulsión de Coulomb y lograr una producción neta de energía no ha sido convincentemente resuelto en la tierra ^[1,2,3].

La obtención de energía proveniente de fuentes renovables es una opción viable, pero solamente representan una solución local con una gran dependencia de agentes externos incontrolables y no pueden ser consideradas como de aplicación general. Las plantas hidroeléctricas necesitan de presas y grandes lagos. Las energías solar y eólica requieren de amplias extensiones de terreno y al igual que las fuentes geotérmicas se encuentran limitadas a ciertas áreas geográficas ^[1]. Es por ello que la investigación se dirige hacia otras direcciones.

A los materiales que presentan transporte iónico y electrónico se les ha prestado gran interés debido a sus posibles aplicaciones en dispositivos como membranas de separación y sensores de gases y muy en especial en celdas combustibles de óxidos sólidos (*Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs*). Las SOFC's podrían

Introducción

ser una buena alternativa para la generación de energía renovable y no contaminante de posible aplicación general ^[4,5].

Un objetivo claro, consiste en hacer más eficientes los dispositivos que ya se tienen actualmente, por lo que resulta necesario comprender todos los procesos físicos y químicos implicados en estos materiales, desde la síntesis hasta la aplicación de los mismos.

1.1 Celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que produce energía eléctrica a partir de una reacción de óxido-reducción entre un combustible (hidrógeno) y un oxidante (oxígeno del aire) ^[6].

A diferencia de una batería común, las celdas de combustible no se agotan ni requieren ser recargadas, pues producirán electricidad y calor mientras se les provea de combustible. Su eficiencia es mucho mayor que la obtenida por máquinas de combustión y no producen ruido mientras funcionan ya que no poseen piezas móviles.

Las celdas consisten en dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito. Si el electrolito es un conductor protónico, el funcionamiento de la celda se explica de la siguiente manera. Cuando el hidrógeno es ionizado en el ánodo se oxida y pierde un electrón; al ocurrir esto, el hidrógeno (ahora en forma de protón) y el electrón toman diferentes caminos migrando hacia el cátodo. El protón a través del electrolito y el electrón a través de un material conductor externo. Al final el oxígeno se reduce en el cátodo por la ganancia de los dos electrones que liberó la molécula de hidrógeno y se une con los dos protones para formar agua. Entonces, el proceso genera corriente eléctrica, agua pura y calor que puede incrementar la eficiencia de la celda al ser aprovechado. En la figura 1 se muestra de manera esquemática el funcionamiento de una celda de combustible basada en un conductor protónico ^[7].

Introducción

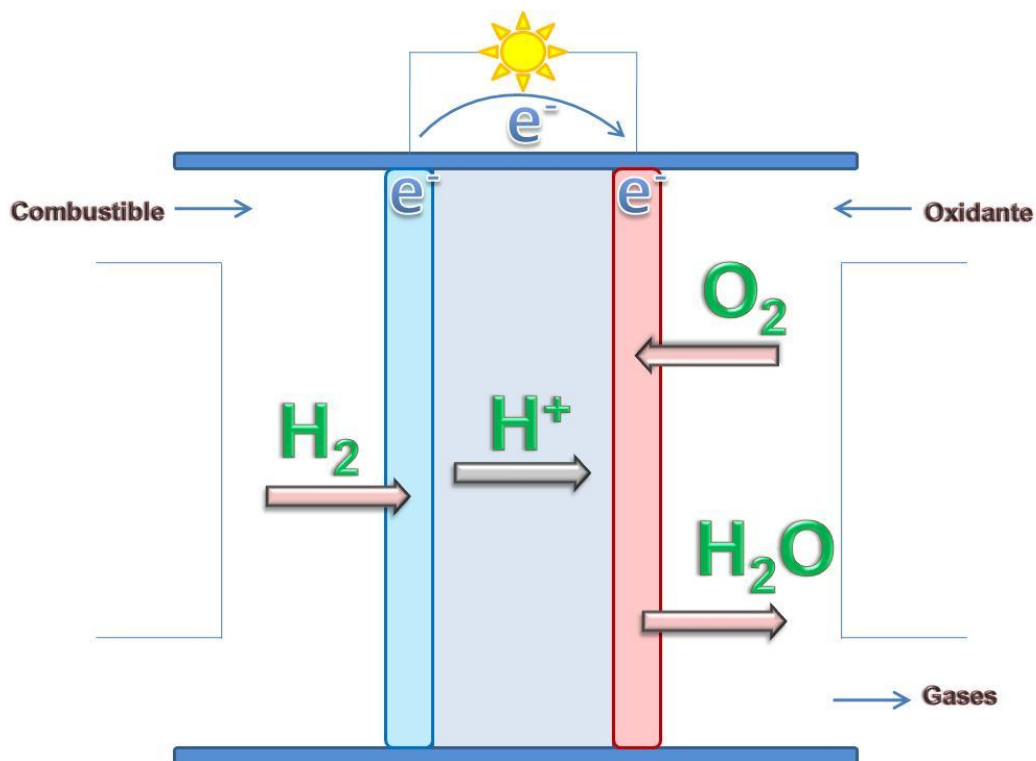


Figura 1. Funcionamiento general de una celda de combustible basada en un conductor protónico.

Cabe mencionar que cuando el electrolito es un conductor de oxígeno, la reacción electroquímica total de la celda será exactamente la misma, pero la producción de agua tendrá lugar en el electrodo opuesto.

Las celdas de combustible son en realidad una familia de tecnologías que usan diferentes electrolitos y que operan a diferentes temperaturas. La clasificación más conveniente consiste en separarlas en celdas que operan a altas temperaturas y las que lo hacen a bajas temperaturas. Resulta importante resaltar que una diferencia derivada de la temperatura de operación es el empleo de diferentes materiales, principalmente diferentes electrolitos ^[8].

En general, las celdas de combustible de alta temperatura tienen como objetivo principal, la generación de energía eléctrica para una potencia mayor a 1MW, mientras que las de baja temperatura se diseñan para salidas menores a 1MW. La razón principal por la que las celdas de combustible de alta temperatura están diseñadas para aplicaciones de generación de alta potencia es su mayor eficiencia,

Introducción

comparada con las de baja temperatura. Ello se debe parcialmente a que las reacciones de oxidación y de reducción no requieren de electrocatalizadores de alto costo, ya que ocurren con mayor facilidad. Los electrocatalizadores son necesarios cuando las reacciones ocurren a baja temperatura y generalmente son materiales costosos basados en metales nobles como el platino. En la tabla 1 se muestran algunas de las celdas de combustible y sus características principales.

Tipo de celda / Electrolito	Aplicación inmediata	(MW)	Disponible comercialmente	Eficiencia (Cogeneración)
				T de operación (Electrocatalizador)
PEM / Membrana de intercambio protónico	<ul style="list-style-type: none"> • Generación distribuida • Transporte • Aplicaciones móviles 	Hasta 0.25	<ul style="list-style-type: none"> • 1997 (<1 kW) • 2002 • 2001 (250 kW) 	<ul style="list-style-type: none"> • 40 % (>70 %) <hr/> 80°C (Pt)
PAFC / Ácido fosfórico	<ul style="list-style-type: none"> • Generación distribuida • Cogeneración • Transporte 	0.2 - 10	<ul style="list-style-type: none"> • 1996 (200 kW) • 1992 	<ul style="list-style-type: none"> • 40 % (80 %) <hr/> 200°C (Pt)
MCFC / Carbonato fundido	<ul style="list-style-type: none"> • Generación distribuida • Cogeneración • Potencia central 	0.25 - 100 (y mayor)	<ul style="list-style-type: none"> • 1997 • 2000 	<ul style="list-style-type: none"> • 45 % (70 %) <hr/> 650°C (Ni)
SOFC / Óxido sólido (cerámico)	<ul style="list-style-type: none"> • Generación distribuida • Potencia central 	1 - 10 50 (y mayor)	<ul style="list-style-type: none"> • 2000 	<ul style="list-style-type: none"> • > 50 % (>80%) <hr/> 1000°C (Perovskitas)

Tabla 1. Tipos de celdas de combustible y características principales.

1.1.1 Celdas de baja temperatura de operación

En este grupo se encuentran las celdas de combustible que operan a temperaturas menores a 500°C, entre ellas:

- *Celdas de combustible alcalinas (Alkaline Fuel Cell, AFC):* se comenzaron a construir en la década de los 60's y han sido utilizadas desde hace mucho tiempo por la NASA en misiones espaciales. El electrolito usado en ellas es hidróxido de potasio (KOH) y pueden alcanzar eficiencias de hasta 70%.

La reducción de oxígeno en condiciones alcalinas es mucho más rápida que en medios ácidos, por lo que es posible usar Ni, Ag, espinelas, entre otros, evitando el uso forzoso de Pt como catalizador. A diferencia de las celdas de ácido

Introducción

fosfórico y las de intercambio protónico en las que se mueven protones dentro del electrolito, en este tipo de celdas las partículas que se mueven son los iones hidroxilo (OH^-). Pequeñas cantidades de CO_2 presentes en el aire pueden dañar a una celda alcalina debido a la formación de carbonatos (CO_3^{2-}). Problemas de carácter económico en la remoción del CO_2 del aire han hecho que se pierda interés en el desarrollo de este tipo de sistemas aunque aún se realizan investigaciones al respecto ^[9].

- *Celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)*: como su nombre lo dice, el electrolito consta de una membrana de base polimérica que debe ser inerte a ambientes oxidantes y reductores. En la mayoría de los casos la membrana resulta ser el material limitante, por ello la temperatura de operación oscila entre los 120 y 130°C para bases de poli-tetrafluoretileno y poco mayor a 200°C para el caso de bases de poli-benzimidazol. Debido a las bajas temperaturas de operación se requiere de Pt o Ru como catalizadores en los electrodos ^[10].

Cuando en una PEMFC se usa una mezcla de agua y metanol la celda adopta el nombre de *Celda de combustible de metanol directo (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)*. Debido a las similares propiedades físicas entre el agua y el metanol, ambos atraviesan la celda de ánodo a cátodo repercutiendo en el voltaje total de la celda. Lo anterior aunado al hecho que resulta más lenta y más complicada la oxidación del metanol, comparada con la del hidrógeno, hace a las DMFC's candidatos para sustituir a las baterías recargables en aplicaciones portables y a las PEMFC's candidatos para proveer energía a vehículos ligeros.

- *Celdas de combustible de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)*: estas celdas tienen como electrolito ácido fosfórico concentrado soportado en una matriz de carburo de silicio (SiC). Debido a lo agresivo del medio antes se usaba el ácido diluido, pero gracias al desarrollo en materiales que soportan la corrosión es posible usar el ácido concentrado para así aumentar la eficiencia de la celda. Estas celdas operan a temperaturas cercanas a los 200°C y no pueden alimentarse directamente de combustibles fósiles, por lo que es necesario contar con una unidad reformadora externa, la cual hace reaccionar fuentes ricas en hidrógeno, como metano o etanol, con vapor para producir hidrógeno y CO_2 . Los

Introducción

electrodos usados en las celdas de ácido fosfórico dependen en gran medida del combustible usado ^[8], por ejemplo, al usar metanol (CH_3OH) se requiere de iridio en el ánodo y platino en el cátodo ^[11], al usar tolueno (ϕCH_3) se requiere de platino en el ánodo y paladio en el cátodo ^[12].

- *Celdas de combustible microbianas (Microbial Fuel Cell, MFC)*: este tipo de celdas usan un microorganismo para generar energía, el microorganismo a usar depende en gran parte de la ruta metabólica que se pretenda seguir ^[13]. La característica más importante de estos dispositivos es que pueden operar usando como combustible agua residual ^[14] o biomasa ^[15]. Resulta conveniente la generación de energía mientras se trata agua residual, por lo que hasta ahora la investigación se ha enfocado más en este aspecto ^[16].

En una MFC los electrones y los protones son producidos en el ánodo a partir de la oxidación de materia orgánica (combustible) usando bacterias como biocatalizadores. Los electrones llegan al cátodo y reducen al oxígeno, el cual forma agua al encontrarse con los protones provenientes de la cámara anódica. La eficiencia de la celda se ve afectada por la pobre cinética en la reducción del

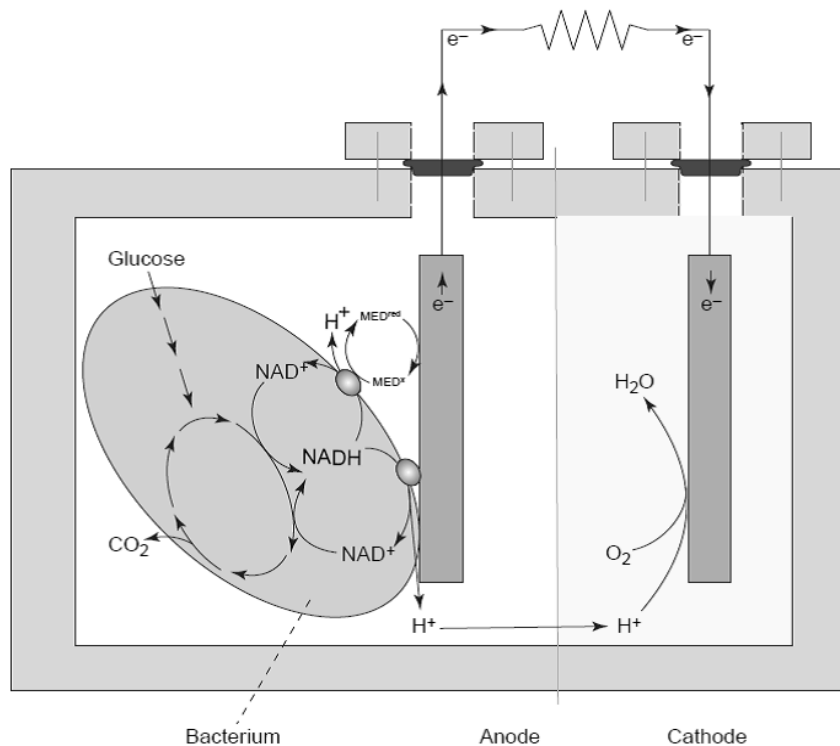


Figura 2. Funcionamiento de una celda de combustible microbiana ^[13].

Introducción

oxígeno. Lo anterior se debe en parte a la baja temperatura de operación. Se han realizado extensos estudios para encontrar un ánodo óptimo para las MFC. El Pt es comúnmente usado como cátodo aunque algunas investigaciones pretenden sustituirlo y hacer más costeables estos dispositivos ^[17]. En la figura 2 se muestra el funcionamiento de una celda microbiana.

1.1.2 Celdas de alta temperatura de operación

- *Celdas de combustible de carbonatos fundidos (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)*: usualmente este tipo de celdas funcionan con una mezcla de carbonatos de litio y potasio ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$) o de litio y sodio ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$) soportada en una matriz cerámica (LiAlO_2). Una vez que la celda llega a las temperaturas de operación, entre 600 y 800°C, la mezcla de sales se funde y los iones carbonato (CO_3^{2-}) proveen la conductividad necesaria. Cuando el CO_3^{2-} es transportado del cátodo al ánodo a través del electrolito, reacciona con hidrógeno oxidado (H^+) formando agua y CO_2 . Simultáneamente en el cátodo, el O_2 reacciona con CO_2 reciclado gracias a los electrones provenientes del otro electrodo, formando de nuevo CO_3^{2-} que regresa a la celda. Una ventaja importante de las MCFC radica en que no requieren de metales preciosos como catalizadores. Normalmente se usa óxido de níquel en el cátodo y una aleación de níquel-aluminio o níquel-cromo en el ánodo.
- *Celdas de combustible de óxidos sólidos (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)*: como su nombre lo indica, estas celdas usan óxidos metálicos no porosos como electrolito, generalmente circonia (ZrO_2) estabilizada con de 8 a 10% en mol de itria (Y_2O_3) (*Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ*). La conducción en el interior de una celda basada en YSZ es iónica, debido al transporte de O^{2-} , aunque también existen electrolitos para SOFC que transportan H^+ en su interior ^[18]. La temperatura de operación en una SOFC va de 700 a 1000°C por lo que en analogía con las MCFC, no se requiere de materiales catalizadores de alto costo para que se lleven a cabo las reacciones de óxido-reducción. Como cátodo generalmente se usa una perovskita a base de algún lantánido o itria (Y_2O_3) estabilizada con LaSrMnO_3 . En el ánodo se usan materiales como Co-ZrO_2 o Ni-ZrO_2 . Para el caso de las SOFC's con electrolito conductor de protones se tiene la ventaja de que la reformación del

Introducción

combustible puede llevarse a cabo internamente sin catalizadores como Pt gracias a las altas temperaturas.

El trabajar a tan altas temperaturas tiene desventajas ya que puede haber degradación de los interconectores, fracturas debido a los diferentes coeficientes de expansión de los componentes de la celda y reacciones entre ellos. Por lo que se requiere realizar investigación en materiales que no se deterioren con las altas temperaturas y en aquellos que tengan una mayor conductividad a temperaturas intermedias^[19]. Estas celdas no pueden usarse para alimentar vehículos debido al tiempo necesario para llegar a la temperatura de operación, pero son excelentes candidatos para la generación de energía a gran escala, como en edificios o en la industria.

En la figura 3 se muestran los elementos principales de una celda de combustible, tanto las sustancias que se generan en ella como las necesarias para su funcionamiento, además de señalar la partícula que se transporta a través del electrolito^[20].

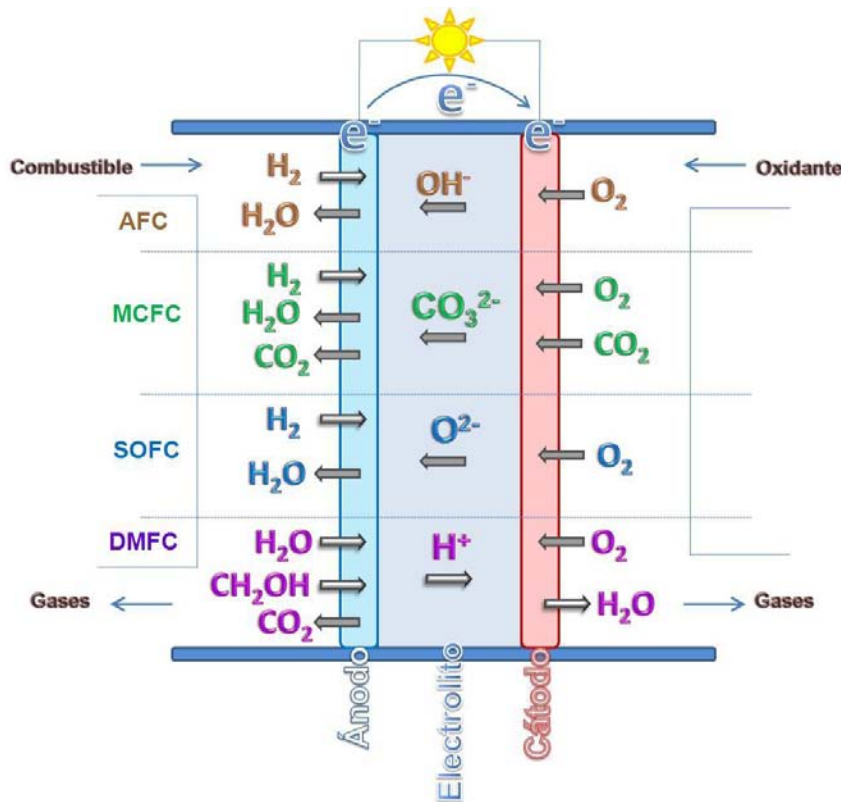


Figura 3. Componentes y portadores de carga de algunas celdas combustibles.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

- Sintetizar y llevar a cabo la caracterización estructural, microestructural y eléctrica de la serie $Ce_xY_{1-x}Nb_3O_9$ (con $x= 0.975, 0.950, 0.925$).

2.2 Objetivos particulares

- Caracterización estructural de la serie por medio de difracción de rayos X por el método de polvos.
- Observar la superficie de una pastilla pulida a espejo por medio de microscopía de fuerza atómica.
- Medir la conductividad eléctrica de cada composición por medio de las técnicas de van der Pauw y de 4 puntas, en corriente directa (d. c.).
- Obtener las energías de activación relativas al transporte eléctrico a través de gráficos de Arrhenius.
- Encontrar una relación entre la conductividad eléctrica de los compuestos sintetizados y las propiedades químicas de los cationes y la cantidad de dopante en cada muestra.

3. Antecedentes

3.1 Compuestos iónicos

Resulta conveniente considerar al enlace iónico y al covalente como entidades separadas, aunque debe tenerse en claro que no existe una marcada división entre ambos tipos y que el enlace químico resulta ser una contribución de ambos.

Si se piensa, que los compuestos iónicos están formados a base de enlaces iónicos puros, resulta sencillo explicar algunas de sus propiedades usando el modelo electrostático simple.

Las partículas que conforman un compuesto iónico se organizan en una red tridimensional compuesta por iones positivos y negativos de tal forma que las fuerzas de atracción entre iones de carga opuesta se hacen máximas y las fuerzas de repulsión entre iones de la misma carga se reducen. Existen diversas formas en las que los iones pueden organizarse, y dependen de su tamaño y carga. A estas formas de organización se les conoce como estructuras cristalinas ^[21].

3.1.1 Celda unitaria

La repetición periódica por la que se describe la estructura cristalina de los sólidos iónicos viene representada por un conjunto de traslaciones en las tres direcciones del espacio (x , y y z), de tal forma que el cristal puede considerarse como un apilamiento, en tres dimensiones, de bloques idénticos. Cada bloque, de una forma y tamaño determinados (aunque todos iguales), se conoce como celda unitaria ^[22].

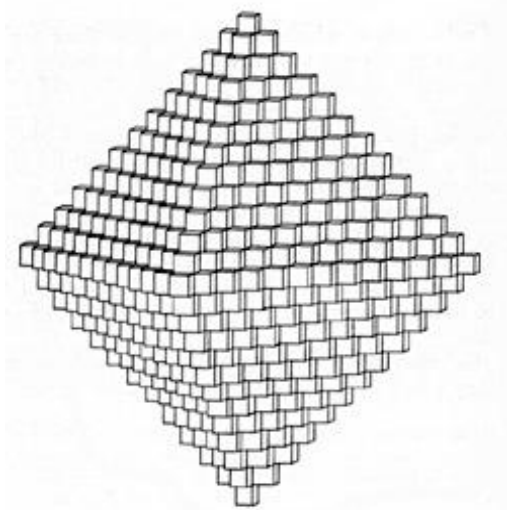


Figura 4. Ejemplo de cómo formar un cristal octaédrico a base de celdas unitarias cúbicas ^[22].

Antecedentes

El tamaño de una celda unitaria viene determinado por la longitud de sus tres aristas (a , b y c) y su forma por el valor de los ángulos entre dichas aristas (α , β y γ).

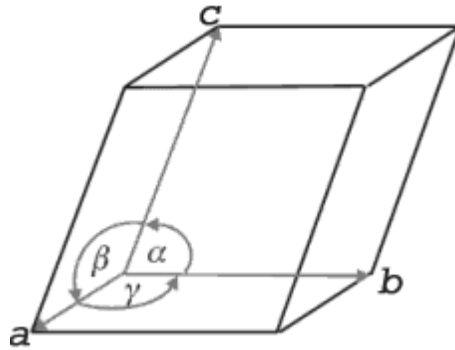


Figura 5. Parámetros que caracterizan la forma y tamaño de una celda unitaria ^[22].

3.1.2 Sistemas cristalinos

Una celda unitaria sólo puede adoptar una de siete formas fundamentales, de acuerdo con las longitudes de sus aristas y los valores que adopten sus ángulos. En la tabla 2 se muestran los valores de los parámetros para cada uno de los sistemas cristalinos ^[23].

Sistema	Relación entre parámetros	Parámetros a especificar
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	a, b, c α, β, γ
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	a, b, c β
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, c
Trigonal (R)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	a, c α, β, γ
Trigonal (P)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	a γ
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	a, c
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a

Tabla 2. Los siete sistemas cristalinos ^[23].

3.1.3 Redes de Bravais

Al considerar las formas en que las partículas pueden acomodarse dentro de una celda unitaria tenemos que existen 14 redes cristalinas espaciales que se conocen como redes cristalinas de Bravais para los siete sistemas de cristales. De acuerdo a sus características se llaman P (primitiva), I (centrada en cuerpo), F (centrada en todas las caras), A, B o C (centrada en algún par de caras) y R (romboédrica). La figura 6 muestra las catorce redes de Bravais agrupadas según los siete sistemas de cristales ^[24].

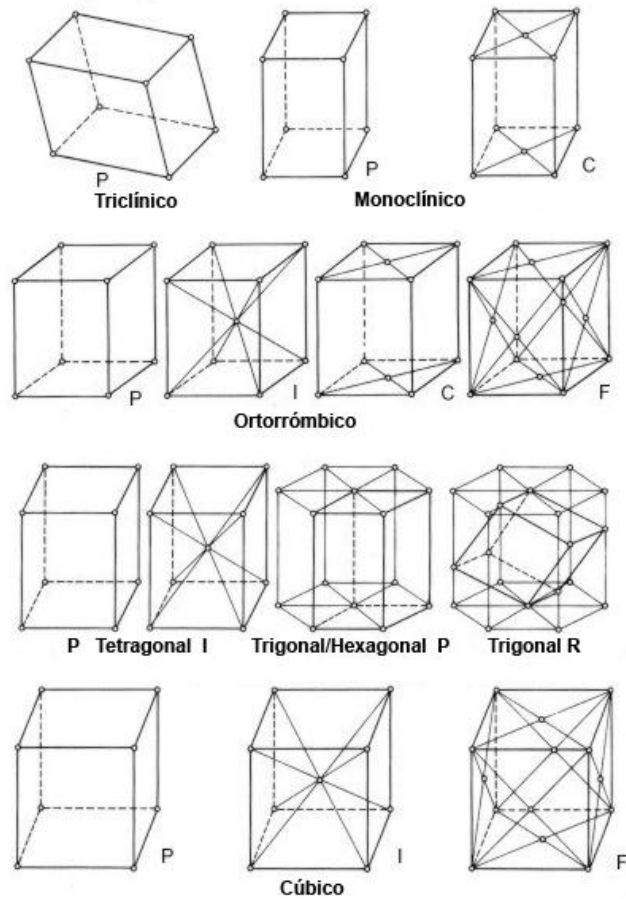


Figura 6. Redes de Bravais según los siete sistemas cristalinos ^[22].

3.1.4 Índices de Miller

Como la organización de las partículas en una estructura cristalina es periódica, podríamos describirla también como una superposición de planos (o capas de partículas) separados entre sí por una distancia interplanar (d_{hkl}).

Antecedentes

Los índices de Miller son un sistema de notación para describir a los diferentes planos y direcciones dentro de una estructura cristalina y son proporcionales a los inversos de las intersecciones del plano (o la dirección) con los ejes x , y ó z . Si el plano (o la dirección) es paralelo a alguno de los ejes se dice que la intersección ocurre en el infinito y su índice será cero.

Cada índice está dado por tres números enteros h , k y l . Cuando éste se encuentra dentro de paréntesis ($()$) se refiere a un plano en específico, dentro de llaves ($\{ \}$) a una familia de planos, dentro de corchetes ($[]$) a una dirección en específico y dentro de paréntesis angulados ($\langle \rangle$) a una familia de direcciones.

La figura 7 muestra una familia de direcciones y los respectivos índices de Miller para cada dirección en específico en una celda cúbica ^[22].

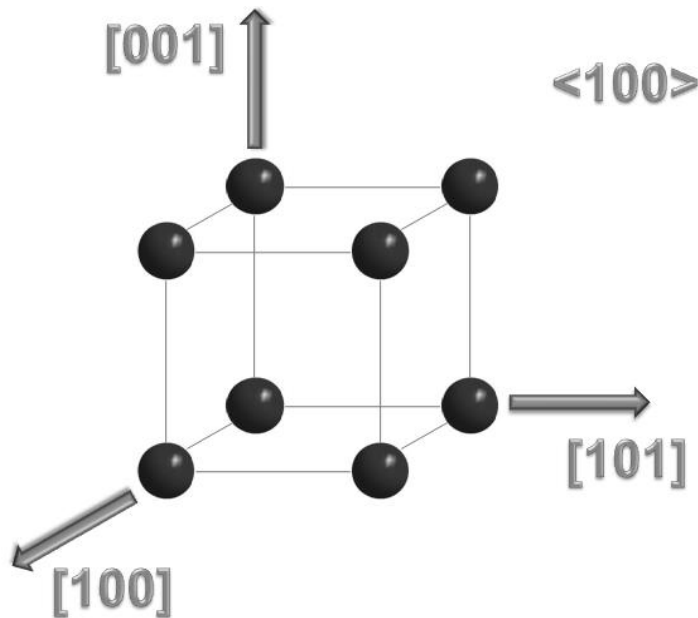


Figura 7. Direcciones equivalentes de $\langle 100 \rangle$ en una celda cúbica.

La figura 8 muestra algunos planos para una celda cúbica con sus respectivos índices de Miller.

Antecedentes

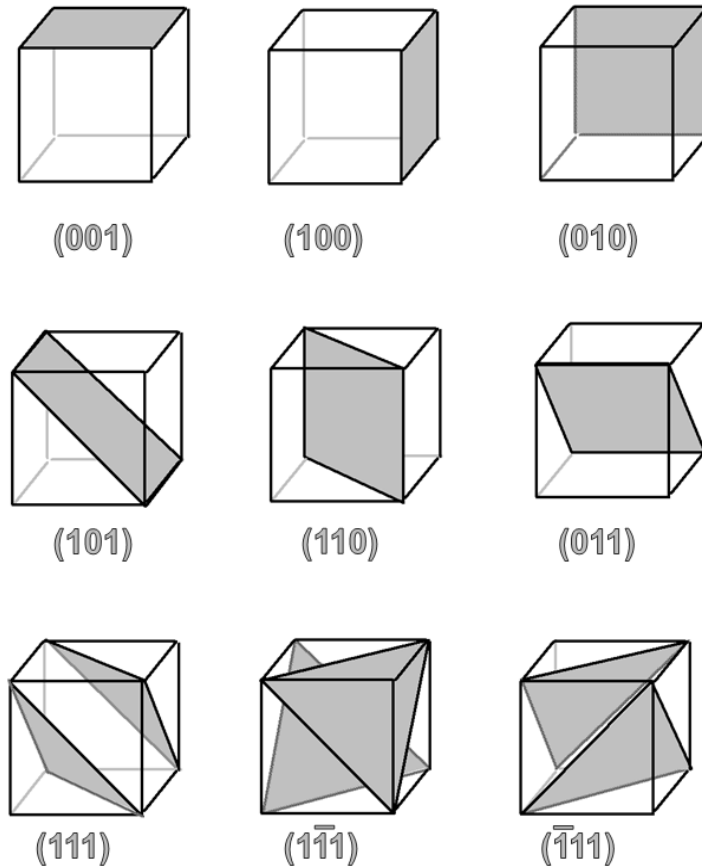


Figura 8. Planos con sus índices de Miller para una celda cúbica.

3.1.5 Distancia interplanar

La distancia perpendicular que existe entre dos planos paralelos (d_{hkl}) se puede obtener a través de ecuaciones que relacionan los índices de Miller y los parámetros de red con la distancia interplanar. Cada ecuación depende del sistema cristalino que la celda unitaria adopte. En la tabla 3 se muestran algunas de las ecuaciones ^[23].

Sistema cristalino	d_{hkl}
Monoclínico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right]$
Ortorrómbico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

Antecedentes

Hexagonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2}$
Cúbico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$

Tabla 3. Distancias interplanares en diferentes sistemas cristalinos ^[23].

3.2 Defectos cristalinos

Los compuestos iónicos reales se diferencian del modelo idealizado debido a la existencia en ellos de numerosas imperfecciones en la disposición regular de las partículas que los componen. Toda desviación de la estructura periódica de un cristal se llama defecto. Los defectos en la estructura ejercen una influencia apreciable, y a veces determinante, en las propiedades de los sólidos. Algunas de las propiedades sensibles a la estructura del compuesto, es decir, dependientes de los defectos son: la conductividad eléctrica, la luminiscencia, la resistencia mecánica, la plasticidad, el color de los cristales, entre otras ^[25].

3.2.1 Clasificación de los defectos

Se pueden organizar a los diferentes defectos de acuerdo con el grado de alteración en la periodicidad de la estructura cristalina ^[26].

Para el desarrollo de este trabajo sólo son importantes los defectos puntuales por su influencia en las propiedades de los materiales a estudiar, por lo que los demás defectos sólo serán mencionados brevemente.

3.2.1.1 Defectos puntuales

Son aquellos en los que como su nombre lo indica, la imperfección está localizada en puntos aislados del cristal. El grado de alteración de estos defectos en las tres dimensiones no supera una o varias distancias interatómicas. Cabe mencionar que este tipo de defectos tienen carga formal, aunque en conjunto mantienen la electroneutralidad del cristal.

A los defectos puntuales pertenecen:

Antecedentes

- *Defectos Frenkel*: se refieren a cuando una partícula se mueve de su lugar específico a una posición intersticial creando una vacancia al moverse. Este comportamiento es común en AgCl, por ejemplo, en donde el ión Ag^+ funge como catión del defecto Frenkel, moviéndose de sus sitios de coordinación octaédrica a sitios de coordinación tetraédrica. La formación de defectos Frenkel es importante en el proceso fotográfico cuando se forman en AgBr sensible a la luz usado en emulsiones fotográficas. En la figura 9.1 se puede observar una estructura ideal comparada con una con defecto Frenkel.

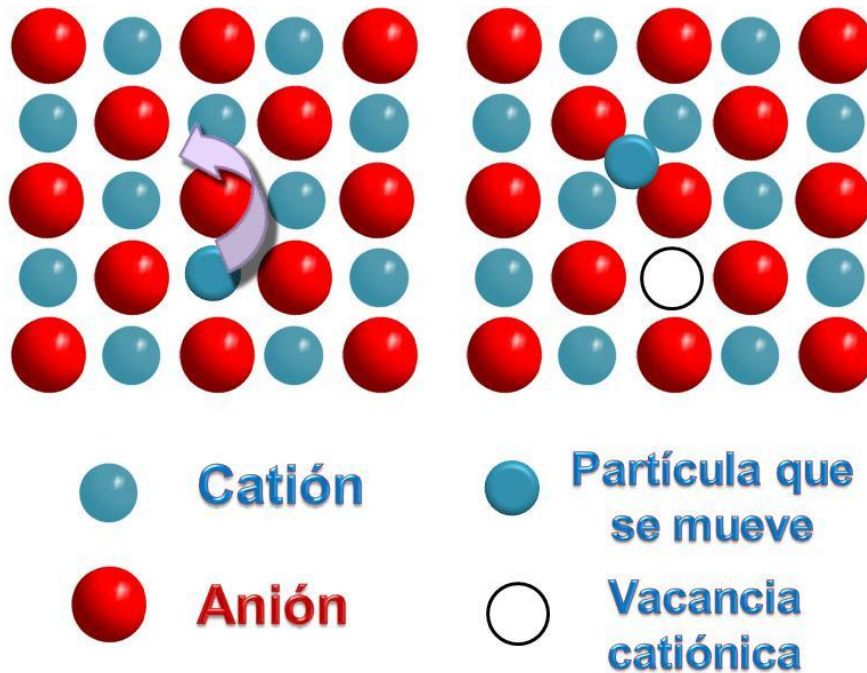


Figura 9.1. (Izquierda) Estructura ideal tipo MX bidimensional.
(Derecha) Misma estructura con defecto Frenkel.

- *Defectos Schottky*: se refieren a vacancias de partículas en la red. Para un sólido iónico del tipo MX, un defecto Schottky consiste en tener un par de vacancias, una vacancia cationica y una vacancia aniónica. De igual manera para un sólido iónico del tipo MX_2 , se requiere de un ión M^{2+} junto con dos iones X^- ausentes para equilibrar las cargas. Este tipo de vacancias pueden encontrarse repartidas de manera aleatoria en todo el cristal o formar asociaciones dependiendo de su concentración. En la figura 9.2 se puede observar una estructura ideal comparada con una que sufre defecto Schottky.

Antecedentes

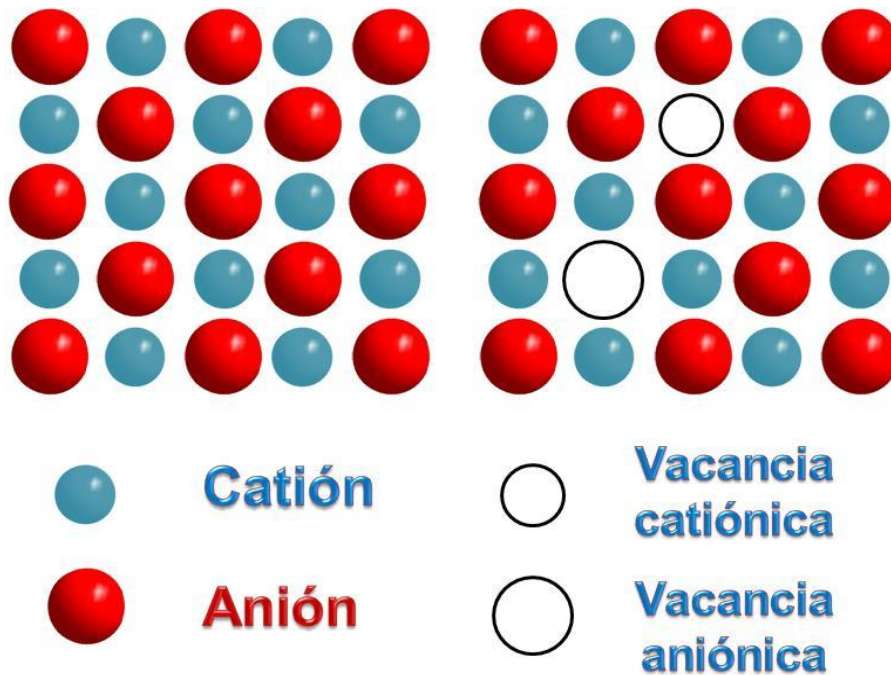


Figura 9.2. (Izquierda) Estructura ideal tipo MX bidimensional.
(Derecha) Misma estructura con defecto Schottky.

- *Defectos extrínsecos*: estos defectos son no estequiométricos, por lo tanto involucran un cambio en la composición química del compuesto. Se pueden introducir vacancias en un sólido iónico mediante el dopaje con alguna impureza seleccionada, la cual puede tener un radio iónico similar y diferente estado de oxidación con respecto al ión a sustituir. Por ejemplo, si añadimos CaCl_2 a un cristal de NaCl , cada uno de los iones Ca^{2+} sustituye a dos iones Na^+ , con el fin de preservar la neutralidad eléctrica, una vacancia catiónica aparece y la fórmula del compuesto sintetizado será $\text{Na}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Cl}$ con x representando la cantidad de impurezas añadidas. En la figura 10 se puede observar una estructura ideal de NaCl comparada con una que sufre defectos extrínsecos debido al dopaje con CaCl_2 .

Antecedentes

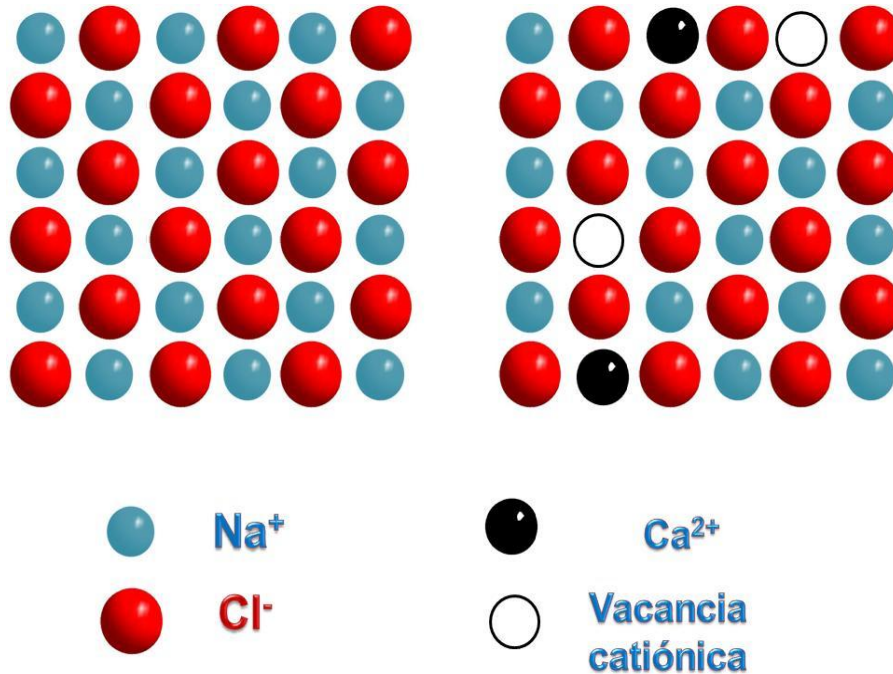


Figura 10. (Izquierda) Estructura ideal de NaCl. (Derecha) Misma estructura con defectos extrínsecos debidos al dopaje con CaCl₂.

3.2.1.2 Defectos superficiales y espaciales

- *Defectos superficiales*: son aquellos en los que la imperfección se extiende en una o dos de las dimensiones, distancias mucho mayores que el parámetro de red, mientras que en las dimensiones restantes respectivamente, no supera algunos parámetros.

A los defectos superficiales pertenecen las dislocaciones, defectos lineales constituidos por cadenas de defectos puntuales, límites de granos y maclas, entre otros.

- *Defectos espaciales*: en ellos la imperfección se extiende en las tres dimensiones, son vacíos microscópicos e inclusiones de otra fase y se producen por lo general durante el crecimiento de los cristales.

En la figura 11 se muestran 2 ejemplos de defectos cristalinos en los que el grado de alteración en la periodicidad de la estructura cristalina es mayor con respecto a los defectos puntuales.

Antecedentes

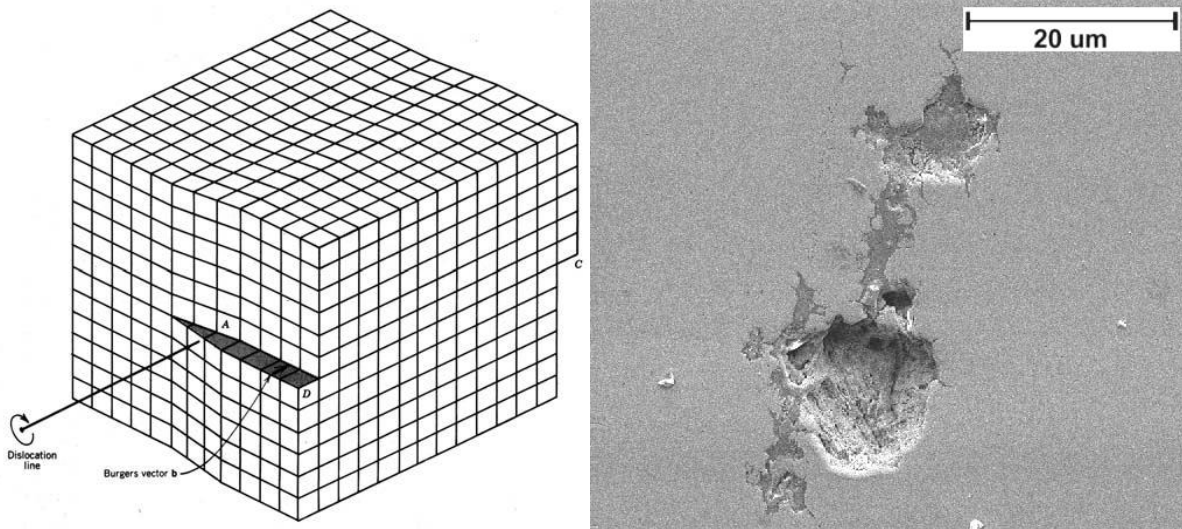


Figura 11. (Izquierda) Dislocación helicoidal (defecto superficial). (Derecha) Huevo en la superficie de un material (defecto espacial).

3.2.2 Concentración de defectos

La formación de defectos requiere de un gasto considerable de energía. Por lo que el proceso es siempre endotérmico. Resulta notable que los defectos existan, y de hecho existen incluso a temperaturas muy bajas. La razón para esto es que la ganancia en la entropía es sumamente favorable y gracias a ella el proceso de formación de defectos tiene lugar.

Para conocer la concentración de defectos en un sólido del tipo MX tenemos que:

Se debe suponer que en el sólido iónico hay sólo un tipo de defectos, por ejemplo, defectos Frenkel, n_{Fr} . Considerar que: 1) el volumen del cristal no depende de la temperatura; 2) los defectos no dependen uno de otro; 3) la frecuencia de las vibraciones de las partículas en la red no depende de la existencia de los huecos o de los átomos intersticiales.

El cambio en la energía libre del cristal debido a la formación de defectos es:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.1)$$

Antecedentes

Se designa a ΔH_{Fr} como la energía de formación de un defecto Frenkel y a N y N' , como el número de partículas e intersticios que hay en el cristal. Hay que considerar también que a cualquier temperatura T la formación de un defecto va acompañada de desorden en la disposición de las partículas en el cristal y ocasiona un aumento en la entropía S del cristal.

$$S = k_B \ln W \quad (3.2)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y W , la probabilidad termodinámica. En la teoría de los defectos puntuales esta entropía suele llamarse de configuración, porque depende de la redistribución de las partículas en el sólido y se le conoce como S_c .

El número de formas en las que n huecos pueden distribuirse en N nudos se determina por la expresión 3.3:

$$W = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (3.3)$$

Análogamente, el número de formas en que n partículas pueden distribuirse en N' intersticios queda determinado por:

$$W' = \frac{N'!}{(N'-n)!n!} \quad (3.4)$$

Entonces el aumento de la entropía de configuración como resultado de la formación de los defectos Frenkel se determina por la expresión 3.4:

$$S_c = k_B [\ln W + \ln W'] = k_B \left[\ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \right] + k_B \left[\ln \frac{N'!}{(N'-n)!n!} \right] \quad (3.5)$$

Se puede utilizar la fórmula aproximada de Stirling al considerar que los valores de n y N son muy grandes, entonces:

$$\ln x! \approx x(\ln x - 1) \quad (3.6)$$

Luego de reacomodar, en lugar de 3.4 se tiene:

$$S_c = k_B [N \ln N - (N - n) \ln(N - n) - n \ln n] +$$

Antecedentes

$$+k_B [N' \ln N' - (N' - n) \ln(N' - n) - n \ln n] \quad (3.7)$$

Sí en la formación de un defecto Frenkel se gasta la energía ΔH_{Fr} , el aumento de la energía interna del cristal cuando se forman n defectos será:

$$\Delta H = n\Delta H_{Fr} \quad (3.8)$$

Sustituyendo 3.8 y 3.7 en 3.1 se tiene que:

$$\begin{aligned} \Delta G = n\Delta H_{Fr} - Tk_B \{ [N \ln N - (N - n) \ln(N - n) - n \ln n] + \\ + [N' \ln N' - (N' - n) \ln(N' - n) - n \ln n] \} \end{aligned} \quad (3.9)$$

En estado de equilibrio térmico la energía libre debe ser mínima respecto a la variación de n , es decir, debe cumplirse la condición:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right)_T = 0 \quad (3.10)$$

Luego de minimizar la energía libre determinada por la expresión 3.9 y de hacer las transformaciones correspondientes se obtiene:

$$\Delta H_{Fr} = Tk_B \ln \frac{(N-n)(N'-n)}{n^2} \quad (3.11)$$

Ecuación de la cual podemos hallar el número de pares de Frenkel al considerar que $n \ll N$ y $n \ll N'$, quedando:

$$n_{Fr} = \sqrt{(NN')} e^{\left(\frac{-\Delta H_{Fr}}{2Tk_B} \right)} \quad (3.12)$$

Se puede realizar un procedimiento análogo para determinar la concentración de defectos Schottky, n_S . La variación de la energía libre en un cristal que contenga N partículas y n huecos será en este caso:

$$\Delta G = n\Delta H_S - Tk_B \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (3.13)$$

Antecedentes

Siendo ΔH_S la energía de formación de un hueco. Considerando la fórmula de Stirling y la condición 3.10 se obtiene:

$$\Delta H_S = T k_B \ln \frac{(N-n)}{n} \quad (3.14)$$

Y para $n \ll N$ queda:

$$n_S = N e^{\left(\frac{-\Delta H_S}{T k_B}\right)} \quad (3.15)$$

Tanto en la ecuación 3.12 como en la 3.15 la cantidad de defectos que se forman en el cristal aumenta al aumentar la temperatura, es decir, son procesos térmicamente activados. En esta última no aparece en la energía de activación el factor $\frac{1}{2}$. Cuando se calcula la concentración de pares de Frenkel este factor aparece porque hay que tener en cuenta la formación simultánea de defectos de dos tipos en cantidades iguales.

Resulta destacable el hecho de que al no tomarse en cuenta las consideraciones iniciales, se deberían agregar factores que incluyeran al cambio de volumen en el cristal al variar la temperatura, la dependencia de los defectos entre sí y la frecuencia de las vibraciones de las partículas en la red, haciendo a las ecuaciones 3.12 y 3.15 sumamente complejas ^[27,25].

3.2.3 Notación de Kröger Vink

F. Kröger y H. J. Vink diseñaron una nomenclatura para defectos puntuales que puede ser resumida en la figura 12.

Antecedentes

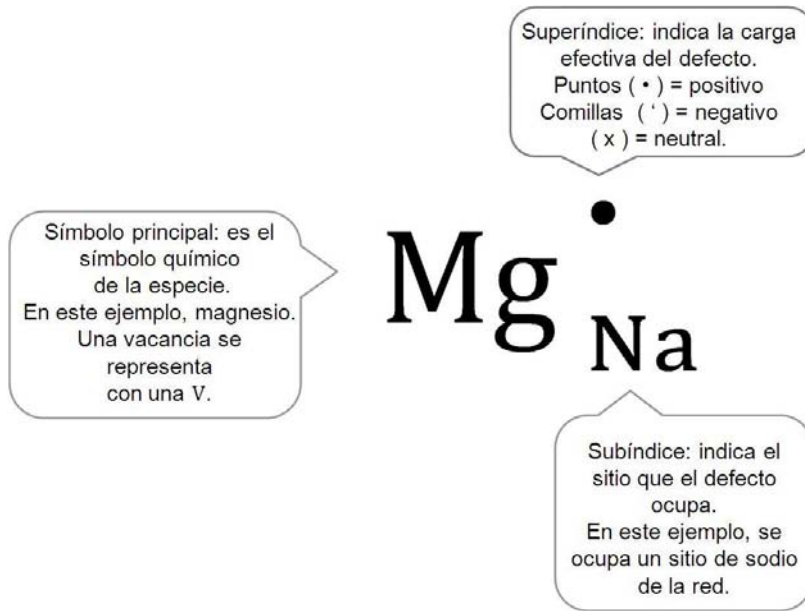


Figura 12. Notación de Kröger Vink para un átomo de magnesio en un sitio de sodio en cloruro de sodio.

Podemos escribir los procesos involucrados en la formación de defectos puntuales o las reacciones entre ellos por medio de reacciones químicas (de defectos). El formalismo de la termodinámica puede ser apropiadamente aplicado en estas entidades pseudoquímicas. Por ejemplo, en cloruro de sodio siempre existen defectos Schottky. La formación del defecto Schottky en cloruro de sodio puede ser escrita como:



donde nil representa una red perfecta. La constante de reacción a una determinada temperatura puede escribirse como:

$$K(T) = [V_{Na}'] [V_{Cl}^{\bullet}] \quad (3.17)$$

con los corchetes indicando la concentración de defectos usualmente dadas en unidades de fracción mol o fracción de sitios ocupados. La condición de electroneutralidad es:

$$\sum_i^n i \text{cargas}^+ \text{efectivas} = \sum_j^n j \text{cargas}^- \text{efectivas} \quad (3.18)$$

Antecedentes

De acuerdo con el ejemplo de cloruro de sodio:

$$[V'_{Na}] = [V\cdot_{Cl}] \quad (3.19)$$

Siguiendo la termodinámica clásica, la relación entre la variación en la energía libre y la constante de equilibrio es:

$$\Delta G = -RT \ln K(T) = \Delta H - T\Delta S \quad (3.20)$$

donde ΔH se refiere al cambio en la entalpía, ΔS a la entropía, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura absoluta. De esta manera la formación de defectos Schottky queda descrita con el formalismo de la termodinámica^[28].

3.3 Conductividad iónica en sólidos

Uno de los aspectos más importantes de los defectos puntuales, es que hacen posible que las partículas puedan desplazarse a través de la estructura. La creación de ecuaciones para describir tanto el fenómeno de difusión como la conductividad en los sólidos resulta muy similar, por lo que es conveniente enfocarse en el segundo fenómeno debido a que este trabajo se centra en el estudio de electrolitos sólidos.

Dos posibles mecanismos para el movimiento de partículas a través de la red se muestran en la figura 13.

- *Mecanismo de vacancias:* en la parte superior, un ión salta de su posición normal en la red a un sitio vecino equivalente vacío (este mecanismo puede ser descrito de manera análoga, considerando que lo que se mueve es la vacancia).
- *Mecanismo intersticial:* en la parte inferior, un ión intersticial salta a una posición equivalente.

Estos simples ejemplos de movimiento en una red iónica son conocidos como *modelo del salto (hopping model)* y no consideran movimientos cooperativos más complejos.

Antecedentes

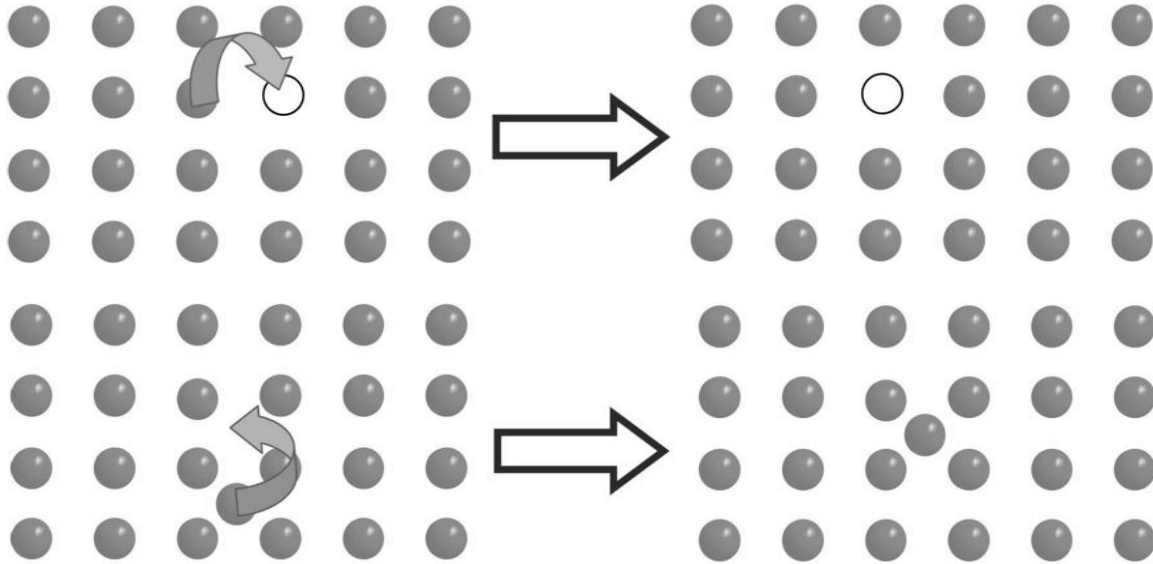


Figura 13. Representación esquemática del movimiento iónico. (Arriba) Mecanismo de vacancias. (Abajo) Mecanismo intersticial.

La conductividad iónica, σ_{total} , está definida de la misma manera que la conductividad electrónica:

$$\sigma_{total} = \sum_i^m n_i Z_i e \mu_i \quad (3.21)$$

donde n_i se refiere al número de portadores de carga de una especie por unidad de volumen, $Z_i e$ a la carga de cada portador (expresada como múltiplo de la carga de un electrón, $e = 1.602189E - 19$ C), y μ a la movilidad de la especie.

La ecuación 3.21 es la ecuación general que define a la conductividad en cualquier material conductor. Para entender por qué algunos sólidos iónicos son mejores conductores que otros, hay que hacer ciertas consideraciones sobre el *modelo del salto* descrito arriba. En primer lugar se sabe que la corriente eléctrica pasa de un lado al otro en un sólido iónico gracias a los defectos puntuales. En el caso de los cristales en los cuales la conductividad iónica se lleva a cabo, ya sea, por el mecanismo de vacancias o el intersticial, la concentración de cargas n , será muy cercana a la concentración de los defectos en el cristal, n_S o n_{Fr} , y μ se referirá a la movilidad de estos defectos en ambos casos.

Antecedentes

Tomando el caso del NaCl en el cual existen predominantemente defectos Schottky, se observa que los iones Na^+ son aquellos que se mueven debido a que son los más pequeños, sin embargo, incluso estos presentan resistencia al movimiento como se puede ver en la figura 14.1.

Las líneas del tipo **=====** ilustran las dos posibles rutas que el Na^+ puede seguir del centro de una celda unitaria al sitio vacío adyacente. La ruta directa (marcada con el número 4) resulta poco probable pues implica pasar entre dos iones Cl^- , que en una estructura de empaque compacto como esta, se encuentran muy cerca. Al seguir la otra ruta posible, el Na^+ primero atraviesa una de las caras triangulares del octaedro (número 1), luego ocupa una posición tetraédrica (número 2) y por último pasa por la cara triangular del octaedro vecino (número 3) para ocupar la vacancia en él. Al moverse, el catión de sodio cambia su número de coordinación de $6 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 6$. Si bien esta ruta implica una barrera energética, ésta no será tan grande como la directa en que el Na^+ adopta un número de coordinación de 2.

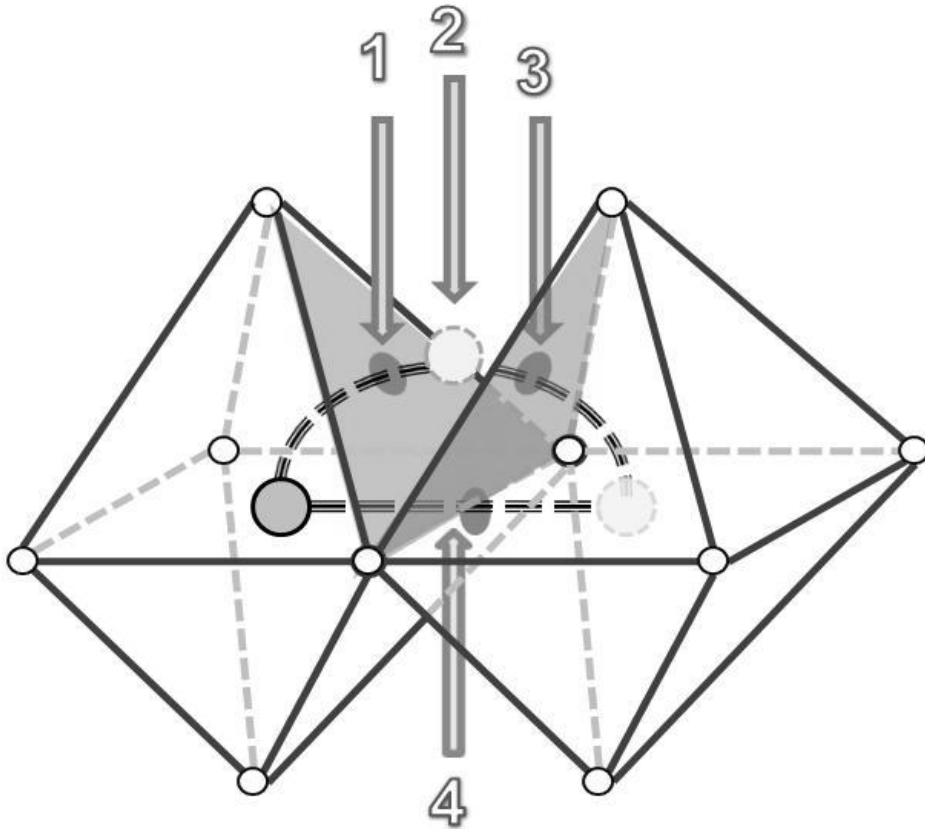


Figura 14.1. Rutas posibles que un Na^+ puede seguir del centro de una celda unitaria a un sitio vacío adyacente en NaCl.

Antecedentes

De manera general se espera que la partícula que se mueve siga el camino de menor energía.

Un diagrama del cambio de energía involucrada con cada uno de las posiciones del Na^+ en la ruta indirecta (de menor energía), se muestra en la figura 14.2. Cabe destacar que la energía del ión es la misma al principio y al final del salto; la energía requerida para llevar a cabo el salto, E_a , es conocida como *energía de activación*. Como la movilidad es dependiente de la temperatura puede ser expresada por una ecuación tipo Arrhenius:

$$\mu \propto e^{\left(\frac{-E_a}{T k_B}\right)} \quad (3.22)$$

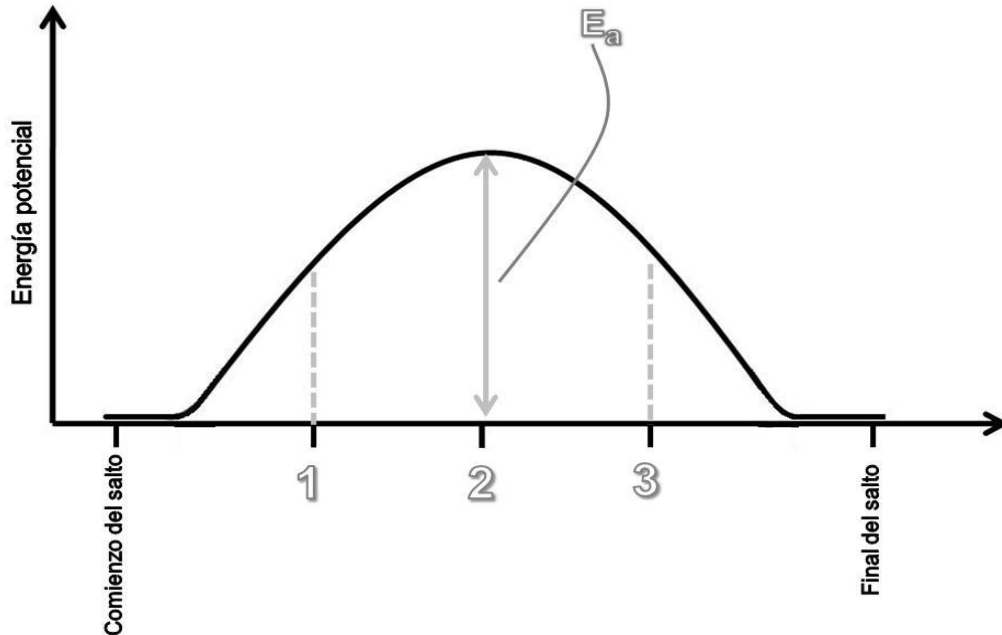


Figura 14.2. Representación esquemática del cambio en energía durante el movimiento de un ión por la ruta de menor energía.

Cambiando la proporcionalidad por una igualdad:

$$\mu = \mu_0 e^{\left(\frac{-E_a}{T k_B}\right)} \quad (3.23)$$

Antecedentes

donde μ_0 es la constante de proporcionalidad conocida como factor pre-exponencial. μ_0 depende de varios factores como: el número de veces por segundo que un ión intenta moverse, ν , llamado *frecuencia de intentos (attempt frequency)* (también se puede considerar como la frecuencia de vibración de la red y es del orden $10^{12} - 10^{13}$ Hz); la distancia que el ión se mueve (distancia del salto), λ ; el inverso del número de sitios vecinos a los cuales el ión puede moverse, γ ; la entropía asociada con el proceso de migración, ΔS y la magnitud en el campo externo. Si el campo externo es pequeño (hasta unos 300 Vcm^{-1}), la dependencia de la temperatura se introduce en el factor pre-exponencial como $\frac{1}{T}$.

Al combinar toda la información anterior en la ecuación 3.21, escrita para sólo un tipo de partículas o iones moviéndose, se llega a una expresión para la variación de la conductividad iónica con respecto a la temperatura:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{\left(\frac{-E_a}{T k_B}\right)} \quad (3.24)$$

El término σ_0 contiene ahora a n (n_s en este caso) y Ze , y todos los factores asociados a μ_0 . Esta expresión representa cómo la conductividad aumenta con la temperatura. Al aplicar logaritmos en la ecuación 3.23 se obtiene:

$$\ln \sigma T = \ln \sigma_0 - \left(\frac{E_a}{T k_B}\right) \quad (3.25)$$

Al graficar $\ln \sigma T$ en función de $\frac{1}{T}$, se obtiene una línea con pendiente $-\left(\frac{E_a}{k_B}\right)$ y ordenada $\ln \sigma_0$. En la figura 15 se muestran las líneas que generan diferentes sólidos iónicos.

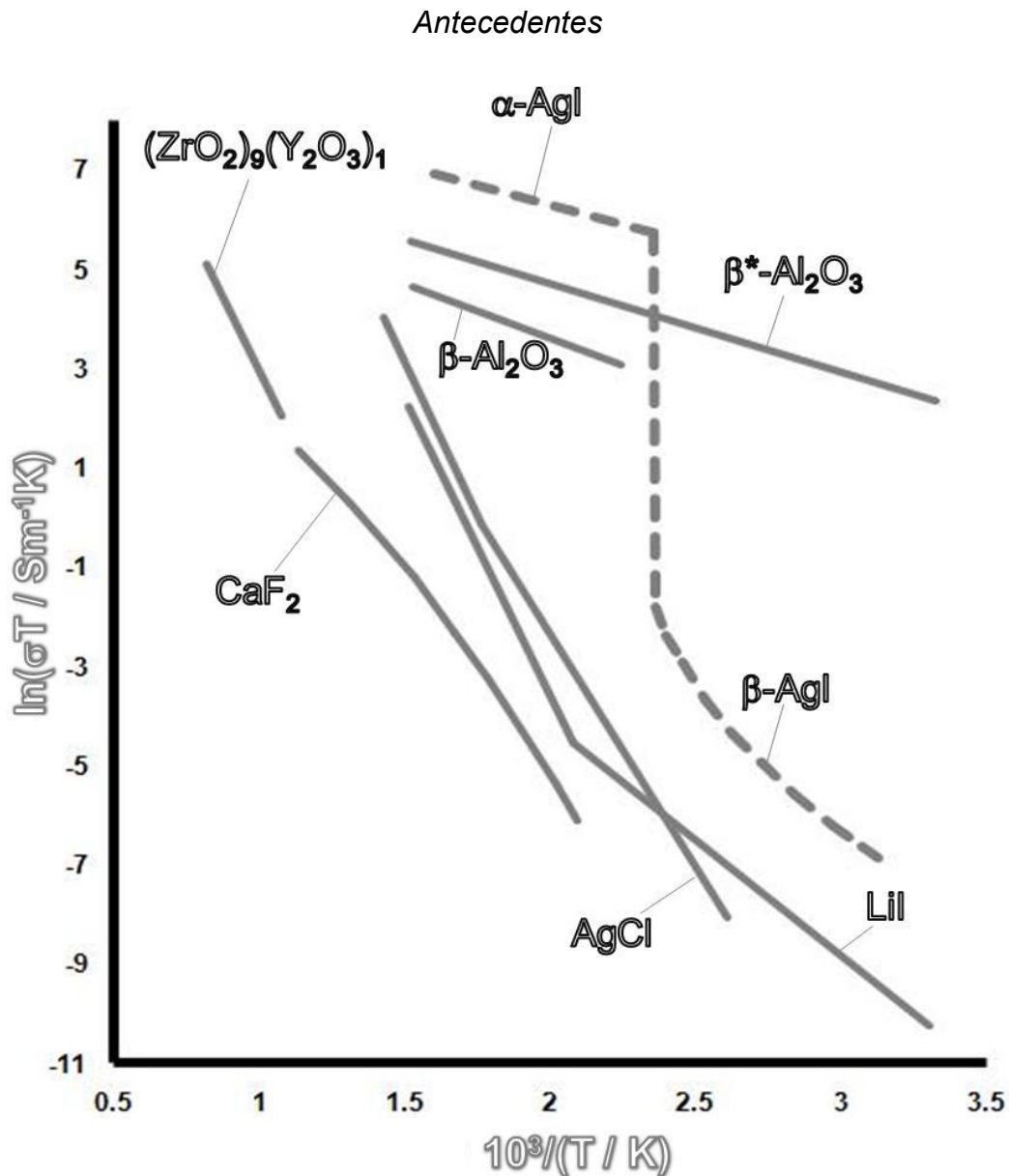


Figura 15. Conductividades de algunos sólidos iónicos a diferentes temperaturas

Se observa en la figura, que la línea correspondiente al LiI presenta un cambio considerable en la pendiente. Esto se puede explicar con el hecho de que hasta los cristales más puros tienen algunas impurezas. La línea correspondiente a bajas temperaturas (del lado derecho de la gráfica) es generada por las vacancias extrínsecas. A bajas temperaturas, la concentración de vacancias intrínsecas es despreciable, mientras que la concentración de defectos creados por la impureza es el factor predominante. Para una concentración de impureza en específico se considera que el número de vacancias extrínsecas es constante. En la región extrínseca, el valor

Antecedentes

de μ dependerá entonces de la movilidad del catión que genera los defectos extrínsecos y variará con la temperatura como sigue:

$$\mu = \mu_0 e^{\left(\frac{-E_a}{T k_B}\right)} \quad (3.23)$$

Por otro lado, en la parte que la línea cambia de pendiente, a altas temperaturas, se observa que ahora la conductividad aumenta al aumentar los defectos intrínsecos. A diferencia de la primera parte, la concentración de vacancias intrínsecas en la parte izquierda de la figura no es constante y varia con la temperatura de acuerdo a las ecuaciones 3.12 y 3.15.

La conductividad en la región intrínseca para un sistema que presenta principalmente defectos Schottky se puede explicar mediante:

$$\sigma_S = \frac{\sigma'}{T} e^{\left(\frac{-E_a}{T k_B}\right)} e^{\left(\frac{-\Delta H_S}{T k_B}\right)} \quad (3.26)$$

La conductividad en la misma región para un sistema que forma principalmente defectos Frenkel se rige por:

$$\sigma_{Fr} = \frac{\sigma''}{T} e^{\left(\frac{-E_a}{T k_B}\right)} e^{\left(\frac{-\Delta H_{Fr}}{2 T k_B}\right)} \quad (3.27)$$

Ahora tanto σ' como σ'' representan la inclusión de los factores pre-exponenciales de n_S y n_{Fr} respectivamente en σ_0 .

Entonces al hacer un gráfico de $\ln \sigma T$ contra $\frac{1}{T}$ para una región en la que la conductividad esta determinada por defectos intrínsecos, se obtiene un valor mayor en la pendiente con respecto a una región de defectos extrínsecos. Lo anterior se debe a que, en este caso, en realidad se obtiene el valor de la energía de activación para que el ión lleve a cabo el salto, E_a , y de la entalpia de formación del defecto. Para defectos Schottky esto es:

$$E_S = E_a + \Delta H_S \quad (3.28)$$

Antecedentes

Mientras para defectos Frenkel:

$$E_{Fr} = E_a + \frac{1}{2} \Delta H_{Fr} \quad (3.29)$$

donde E_S y E_{Fr} se refieren a la pendiente de una región Schottky y una región Frenkel respectivamente.

De gráficas como la mostrada en la figura 15 se encuentra que los valores para las energías de activación van desde 0.05 a 1.1 eV, los cuales son valores mucho menores que aquellos para las entalpías involucradas en la formación de defectos. Como ya se ha visto, aumentar la temperatura incrementa la concentración de defectos lo que incrementa la conductividad total del sólido. Entonces, más que incrementar la temperatura para aumentar la conductividad del material, resulta mucho más conveniente encontrar materiales que tengan energías de activación pequeñas, de alrededor de 0.2 eV. Ejemplos de este tipo de materiales se encuentran en la parte superior derecha de la figura 15, como α -AgI, β^* -Al₂O₃ y β -Al₂O₃ [23].

3.4 Electrolitos sólidos

Un electrolito sólido es un material que puede transportar carga y materia por medio de iones [29], además su conductividad debe ser comparable con la de los electrolitos líquidos. Como ya se mencionó, mucha de la investigación actual en química del estado sólido está relacionada con las propiedades de conductividad iónica de los sólidos cristalinos y sus aplicaciones en dispositivos electroquímicos como: sensores y separadores de gases, celdas de combustible y dispositivos electrocrómicos. Los electrolitos para dichos dispositivos deben tener una alta conductividad basada en el transporte iónico.

3.4.1 Conductores rápidos de iones

A sólidos iónicos que tienen mucha mayor conductividad que la que presentan sus similares se les conoce como *conductores rápidos de iones (fast-ion conductors)*.

Ejemplos y características de algunos electrolitos sólidos se tratan a continuación:

Antecedentes

3.4.1.1 α -Agl

Uno de los primeros materiales en ser reportados (en 1913) por presentar una fase de alta temperatura con gran conductividad fue el AgI.

Debajo de 146 °C, existen 2 fases de AgI: γ -Agl, con estructura de blanda de zinc y β -Agl con estructura de wurzita. Ambos con estructura de empaque compacto de iones ioduro con la mitad de los huecos tetraédricos ocupados. Sin embargo, por arriba de 146°C se observa una nueva fase, α -Agl, donde los ioduros tienen estructura cúbica centrada en el cuerpo (*ccp* por sus siglas en inglés). Al observar de nuevo la figura 15, se puede observar la gran diferencia en la conductividad del material presentando 131 Sm^{-1} para α -Agl, siendo más de 4 ordenes de magnitud mayor comparado con β -Agl o γ -Agl. La conductividad de la fase α puede ser comparada con la que presentan los mejores electrolitos líquidos.

La alta conductividad de esta fase puede ser explicada gracias a su estructura cristalina. La estructura está basada en un arreglo de ioduros cúbico centrado en el cuerpo, tal como se muestra en la figura 16. Cada ioduro en el arreglo se encuentra rodeado de ocho I^- equidistantes.

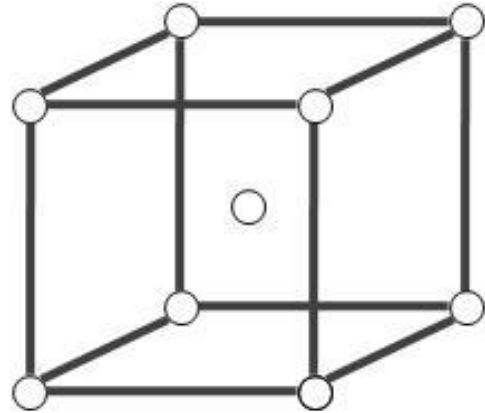


Figura 16. Arreglo de iones I^- cúbico centrado en el cuerpo.

Para observar el lugar que pueden ocupar los Ag^+ , hay que estudiar más a detalle la estructura *ccp*. En la figura 17 se presenta la misma celda unitaria pero agregando los vecinos más próximos a ella, estos son los 6 centros de las celdas que comparten una de las caras con la celda inicial y se encuentra a una distancia solo 15% mayor con respecto a los 8 vecinos iniciales. Esto significa que el átomo central está rodeado de 14 átomos iguales, pero no de manera exacta.

Antecedentes

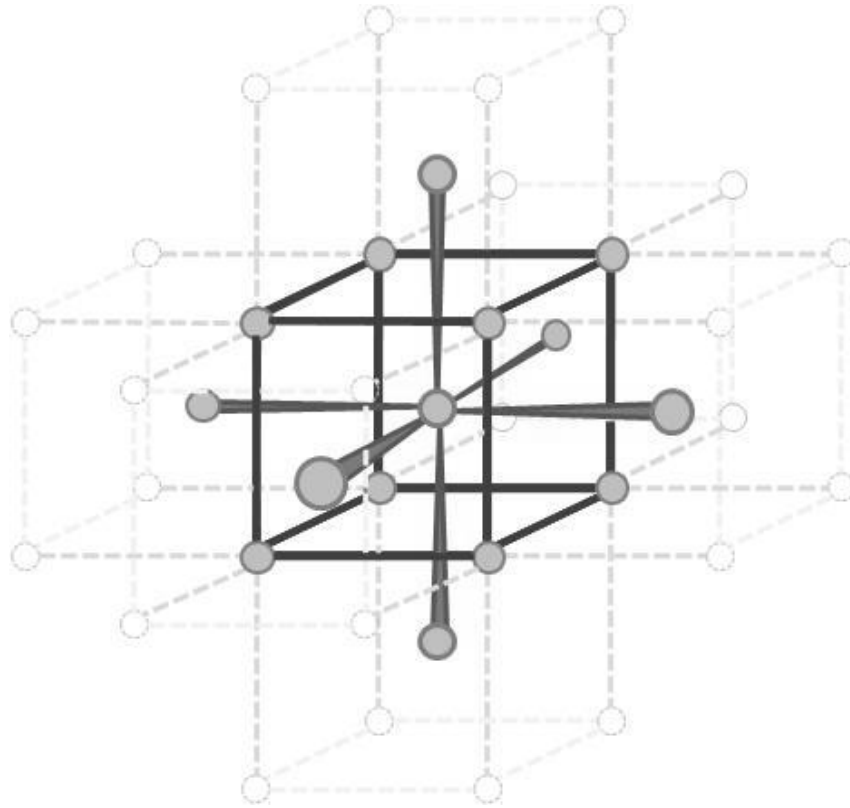


Figura 17. Arreglo ccp extendido a los siguientes vecinos más cercanos.

Estos 14 átomos están en los vértices de un dodecaedro rómbico como se muestra en la figura 18.

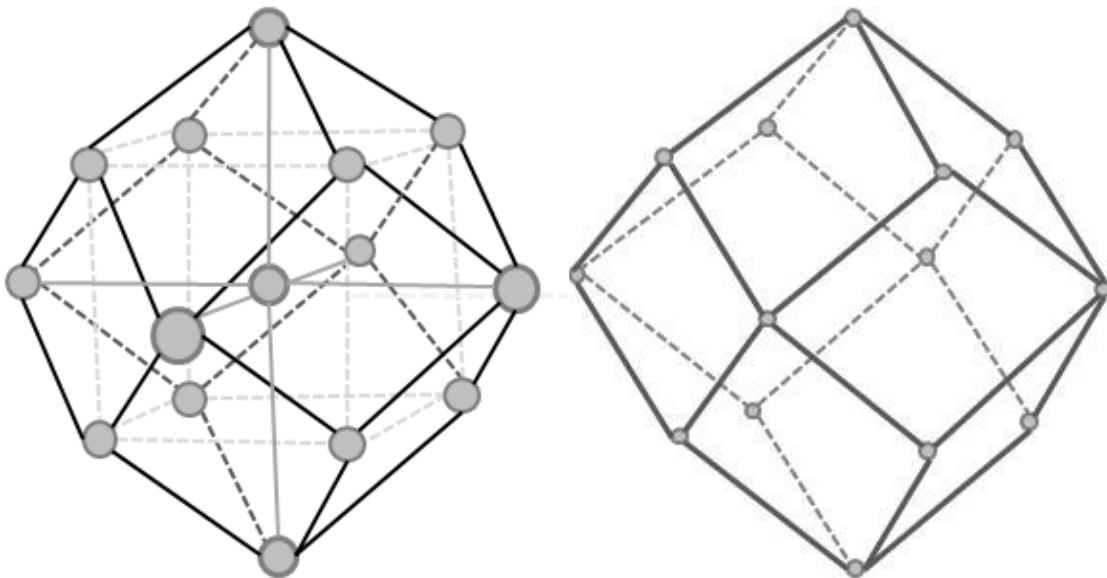


Figura 18. Dodecaedro rómbico generado con los 14 vecinos más cercanos a un ion yoduro.
(Derecha) Se muestra el yoduro central y la celda unitaria.

Antecedentes

También puede ser conveniente describir la estructura con un octaedro truncado, el cual tiene seis caras cuadradas y ocho hexagonales. Cada vértice de este cuerpo geométrico es en realidad el centro de un intersticio, que en esta estructura es un tetraedro distorsionado. A todas estas posiciones en conjunto se le conoce como *dominio de un átomo*. En la figura 20 se muestra un intersticio tetraédrico (marcado con un punto negro) y una posición trigonal (marcada con un punto gris), que en realidad es una de las caras triangulares que comparten dos tetraedros contiguos. El último tipo de intersticios en esta estructura (marcado con una estrella) corresponde a las posiciones octaédricas.

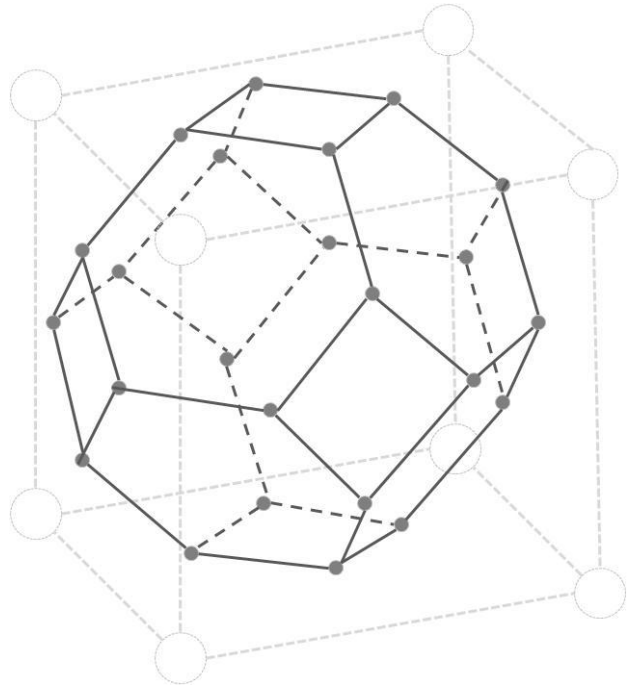


Figura 19. Octaedro truncado dentro de una celda unitaria de α -AgI; los 24 vértices (puntos grises) representan el centro de un intersticio tetraédrico distorsionado.

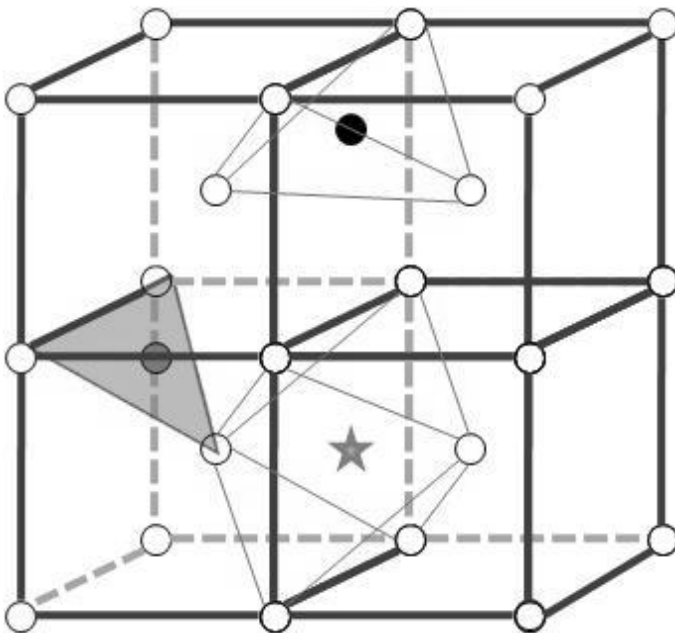


Figura 20. Posiciones intersticiales. (Punto negro) Tetraédrica distorsionada. (Punto gris) Trigonal. (Estrella) Octaédrica

Antecedentes

Entonces, la estructura posee la inusual característica de que los iones Ag^+ pueden ocupar una de muchas posiciones posibles. Cada celda unitaria tiene 2 yoduros, $(8/8)$ en los vértices y uno central. Hay 12 posiciones tetraédricas, 6 octaédricas y 24 trigonales -42 posiciones posibles- para acomodar solo 2 iones Ag^+ por celda unitaria. De acuerdo con estudios estructurales de $\alpha\text{-AgI}$ los Ag^+ tienden a ocupar las posiciones tetraédricas en la estructura, moviéndose a través de los intersticios trigonales vacíos. El número de coordinación del ión al seguir esta ruta pasa de $4 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ presentando una energía de activación de 0.05 eV.

A continuación se enlistan los factores favorables que hacen de $\alpha\text{-AgI}$ un muy buen conductor:

- La carga de los iones es pequeña, los Ag^+ son monovalentes.
- En la estructura existen muchos sitios vacantes a los que el catión puede moverse.
- Existen varias rutas posibles que el ión móvil puede seguir.
- El número de coordinación de los iones es pequeño y varía muy poco al pasar de un sitio a otro al moverse.
- Los aniones son muy polarizables, esto significa que es muy sencillo distorsionar la nube de electrones que rodea a los yoduros haciendo un tanto más sencillo el paso de los cationes.

3.4.1.1.1 RbAg_4I_5

Las propiedades eléctricas de $\alpha\text{-AgI}$ inevitablemente condujeron a la búsqueda de materiales con alta conductividad iónica. La sustitución parcial de Ag por Rb forma el compuesto RbAg_4I_5 . Se ha encontrado que este compuesto tiene una conductividad a temperatura ambiente de 25 Sm^{-1} , con una energía de activación de 0.07eV. La estructura cristalina es diferente a la de $\alpha\text{-AgI}$, pero de manera similar, en ella existe una red de intersticios tetraédricos a través de la cual los iones Ag^+ pueden moverse relativamente fácil.

Para que un compuesto iónico pueda ser usado como electrolito, no solo debe poseer alta conductividad iónica, también debe tener una conductividad electrónica

Antecedentes

despreciable. Esto por el simple hecho de que los electrones deben viajar a través de un circuito externo y no a través del electrolito.

El RbAg_4I_5 ha sido utilizado en celdas de combustible como electrolito sólido con electrodos de Ag y RbI_3 . Las temperaturas de operación de dichas celdas van desde -55 hasta más de $200\text{ }^\circ\text{C}$, tienen tiempos de vida largos y pueden soportar impactos mecánicos.

En la tabla 4 se muestran algunos materiales con características y mecanismos de conducción similares a $\alpha\text{-AgI}$. Las estructuras de los calcogenuros, como sulfuro y seleniuro de plata, tienden a demostrar tanto conductividad iónica como electrónica. Aunque son materiales que pueden ser muy útiles para usarse como electrodos, no pueden usarse como electrolitos por la razón mencionada arriba.

Estructura de los aniones	Cúbica centrada en el cuerpo	Cúbica compacta	Hexagonal compacta	Otro
	$\alpha\text{-AgI}$	$\alpha\text{-CuI}$	$\beta\text{-CuBr}$	RbAg_4I_5
	$\alpha\text{-CuBr}$	$\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$		
	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$		
	$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$	$\alpha\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$		

Tabla 4. Conductores iónicos similares a $\alpha\text{-AgI}$

3.4.1.2 Conductores de ión oxígeno

3.4.1.2.1 Zirconias estabilizadas

La estructura de la fluorita tiene mucho espacio vacío disponible para que un ión F^- se mueva a un sitio intersticial. Compuestos con esta estructura tienden a ser candidatos para mostrar una alta conductividad iónica. Elementos como uranio, torio y cerio forman óxidos con estructura fluorita, UO_2 , ThO_2 y CeO_2 respectivamente, sin embargo el ZrO_2 es diferente. La zirconia tiene estructura monoclinica en estado mineral. Arriba de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ cambia a su fase tetragonal y a temperaturas más altas adopta la estructura cúbica tipo fluorita. La fase cúbica puede ser estabilizada a

Antecedentes

temperatura ambiente mediante la adición de otros óxidos como itria, Y_2O_3 (la cual es conocida como YSZ), o CaO.

Al dopar la circonia con CaO se forma una nueva fase luego de calentar a 1600 °C, esta fase se forma desde 15% y persiste hasta el 28% en mol de CaO (se conoce como *circonia estabilizada con calcia*, *Calcium-Stabilized Zirconia*). Cuando los iones Ca^{2+} ocupan las posiciones de los Zr^{4+} en la red, se crearán vacancias para compensar. Por cada Ca^{2+} que dope la estructura de ZrO_2 , una vacancia de oxígeno será creada, $V_o^{..}$. Como consecuencia, estos materiales son buenos conductores de aniones O^{2-} .

La conductividad se maximiza con cantidades bajas de dopante, debido a que a concentraciones por encima de la óptima las interacciones entre las vacancias creadas y los iones sustitutos son contraproducentes. De la serie, los dos mejores conductores son circonia dopada con escandia, Sc_2O_3 , y ceria dopada con gadolinia, Gd_2O_3 (CGO); pero son materiales sumamente costosos.

Muchos otros materiales basados en óxidos como CeO_2 , ThO_2 , HfO_2 y por supuesto ZrO_2 dopados con lantánidos o metales alcalinos han sido estudiados y usados en dispositivos electroquímicos.

El YSZ es el material usado comúnmente para celdas de óxidos sólidos, aunque también se usa en dispositivos para la detección y medición de oxígeno.

3.4.1.2.2 Perovskitas

La estructura de las perovskitas puede ser descrita con la fórmula general ABO_3 . En la cual el átomo A ocupa el centro de una celda unitaria cúbica, coordinado por 12 átomos de oxígeno que se encuentran a la mitad de los ejes de la celda; y 8 átomos B ocupan las esquinas. En la figura 21 se puede observar la representación más simple de una perovskita ideal.

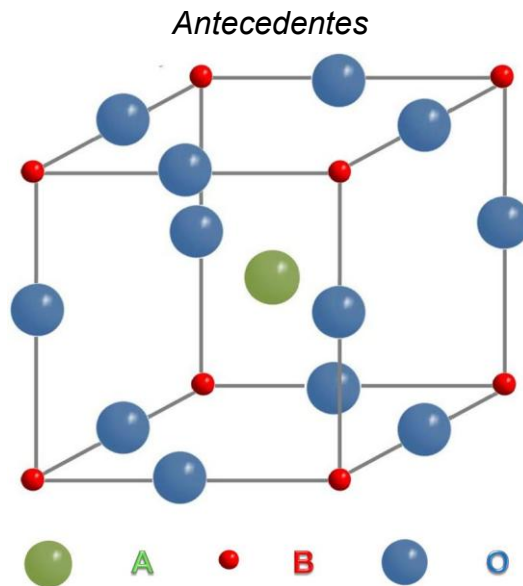


Figura 21. Celda unitaria cúbica de una perovskita.

De igual manera esta estructura puede describirse como una red de octaedros, en la que cada uno de ellos está formado por 6 oxígenos en los vértices y un átomo B en el centro. Cada uno de los octaedros comparte los oxígenos con un octaedro igual creando un arreglo con alta estabilidad estructural. Los átomos A se encuentran en el centro de 8 octaedros. En la figura 22 se muestra la estructura de una perovskita como un arreglo de octaedros BO_6 .

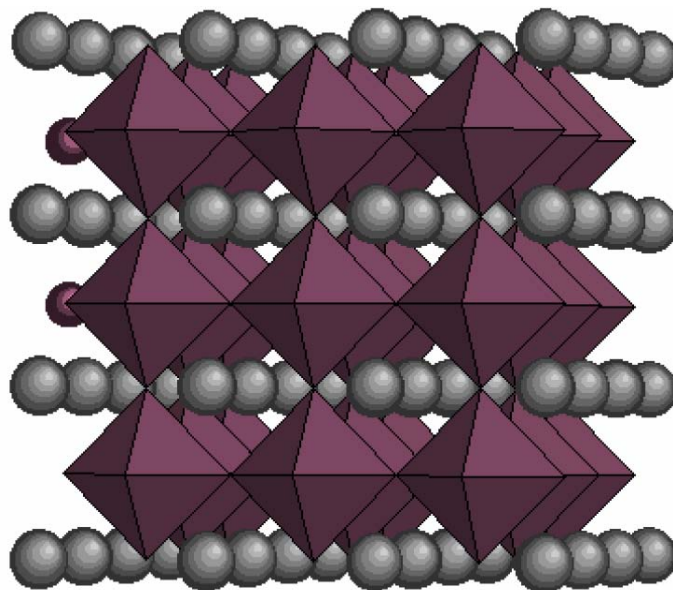


Figura 22. Estructura perovskita representada como un arreglo de octaedros BO_6 . Las esferas representan los átomos A ^[28].

Antecedentes

La estructura de algunos compuestos no se ajusta de manera exacta a la estructura ideal de una perovskita. Dichos compuestos presentan distorsiones en su estructura debido a que las distancias interatómicas no cumplen con: $d_{A-O} = \sqrt{2}d_{B-O}$.

Goldschmidt definió un factor de tolerancia, t , en base a los radios iónicos de los átomos, mostrando que la estructura es estable si $0.8 < t < 0.9$ para perovskitas ideales y un rango un poco mayor para estructuras perovskita distorsionadas.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (3.30)$$

Como se puede observar, la estructura perovskita tiene dos sitios diferentes que ocupan dos átomos metálicos diferentes. Estos sitios pueden ser sustituidos con cationes metálicos con menor valencia, con el fin de crear vacancias de oxígeno en la estructura. Materiales basados en galato de lantano, LaGaO_3 , han sido dopados exitosamente con estroncio y manganeso para producir $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) con valores de conductividad similares a los de zirconias estabilizadas, pero a temperaturas menores. Estos materiales, usados en dispositivos que requieren alta conductividad de ión oxígeno, O^{2-} , ayudan a disminuir las temperaturas de operación.

Algunas perovskitas pueden ser usadas como electrodos dentro de una celda de combustible gracias a su alta conductividad, tanto iónica como electrónica. LaMnO_3 (LSM) y LaCrO_3 (LSC) dopados con estroncio cumplen de manera satisfactoria con ambas propiedades.

- *Defectos en perovskitas*

En la estructura ABO_3 , los octaedros BO_6 , forman un arreglo muy estable, en el cual el catión A puede estar ausente sin un costo energético considerable (por ejemplo, en Na_xWO_3 , La_xMnO_3 y ReO_3). Por el contrario, la ausencia del catión B está energéticamente desfavorecida debido a la gran carga formal que sustenta. Las vacancias aniónicas son comunes, como en $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ y $\text{SrVO}_{3-\delta}$. Por el contrario, no es posible tener exceso de aniones debido a la alta energía necesaria para introducir un oxígeno intersticial en la estructura de empaque compacto.

Antecedentes

Los defectos en las perovskitas pueden influir determinadamente en las propiedades físicas de los compuestos. Por ejemplo en BaTiO₃ los átomos de titanio se encuentran ligeramente desplazados del centro del octaedro TiO₆ produciendo polarización, un fenómeno macroscópicamente conocido como ferroelectricidad. De manera distinta puede crearse polarización debido al estrés mecánico y se le conoce como piezoelectricidad. Compuestos con alta deficiencia de oxígeno como (YBa₂)Cu₃O_{9-δ} a (con δ~2.1) presentan superconductividad a bajas temperaturas.

Los cambios en las propiedades físicas de un material pueden ser controlados variando la cantidad de dopante. En La_{1-x}Sr_xBO₃ (con B = Co, Mn y Fe) pueden estar presentes tanto conductividad de ión oxígeno como conductividad electrónica.

3.4.1.2.3 Otros conductores de ión oxígeno

La investigación con el fin de encontrar mejores materiales conductores de oxígeno no cesa, algunos ejemplos prometedores son:

- *La familia LAMOX*: basados en La₂Mo₂O₉, tienen una conductividad de $6 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ cuando alcanzan su fase β por arriba de los 600 °C. La alta valencia del molibdeno es la clave de su mayor conductividad comparados con YSZ. Tienen la desventaja de ser susceptibles a la reducción con hidrógeno ^[30,31].
- *La familia BIMEVOX*: partiendo de la investigación en Bi₂O₃, los BIMEVOX son soluciones sólidas basadas en la sustitución de Bi o V en Bi₄V₂O_{11-δ}. Presentan alta conductividad por arriba de los 600 °C ^[32].
- *Estructuras tipo apatita*: con fórmula general A_{10-x}M₆O_{26±y} (A = lantánidos, metales alcalinos) (M = Si, Ge, P, V, etc) ^[33,34] estos materiales tienen buena conductividad de temperaturas medias a altas. Una propiedad particular de estos compuestos es que sus propiedades físicas pueden variar considerablemente al variar tanto A como M.

Un ejemplo en particular es La_{9,33}Si₆O₂₆ ^[35] cuya estructura se muestra en la figura 23 y consta de tetraedros de SiO₄ con los cationes de lantano ocupando los sitios de coordinación 7 y 9. Los iones O²⁻ restantes se encuentran en canales que

Antecedentes

recorren toda la estructura, estos canales de iones oxígeno son los responsables de la alta conductividad iónica.

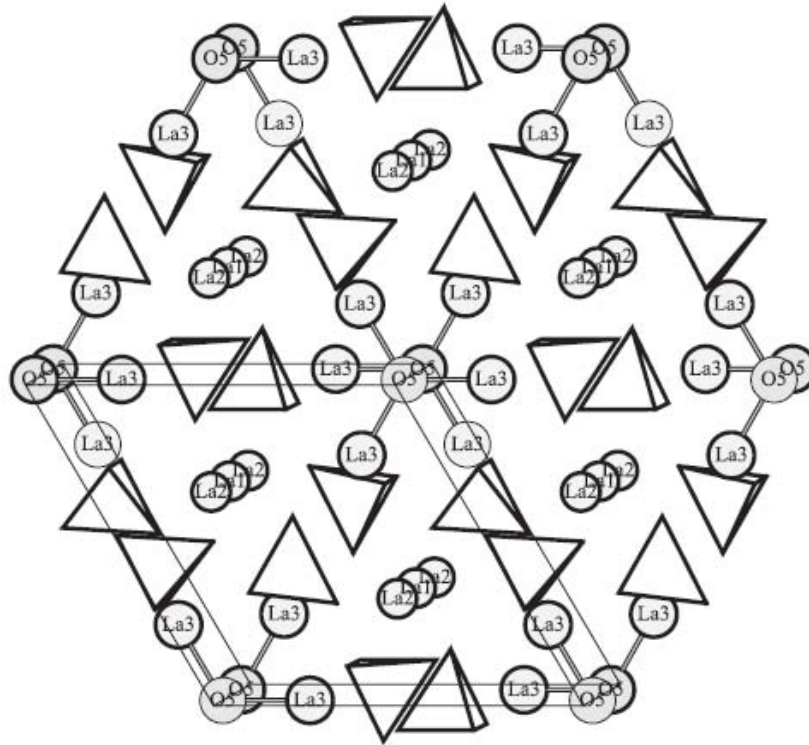


Figura 23. Estructura de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. Los tetraedros indican SiO_4 [35].

3.4.1.3 Conductores de ion sodio

3.4.1.3.1 β -aluminas

β -alumina es el nombre dado a una serie de compuestos que presentan alta conductividad iónica. El $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) encontrado como subproducto en la fabricación del vidrio forma parte de la familia de las β -aluminas. En un principio se creyó que el compuesto era una nueva fase de la alumina, aunque más tarde se encontraron átomos de sodio en la estructura que lo refutaron (el nombre permaneció igual a pesar de esto). La fórmula general de esta familia es $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{X}_2\text{O}_3$, donde n puede variar de 5 a 11; M se refiere a un catión monovalente como metales alcalinos, Cu^+ , Ag^+ o NH_4^+ ; y X es un catión trivalente como Al^{3+} , Ga^{3+} o Fe^{3+} .

El interés en estos compuestos comenzó luego de que en 1966 una investigación hecha por *Ford Motor Company* demostrara que los iones sodio, Na^+ , en una β -alumina son muy móviles a temperatura ambiente. Esta movilidad es debida a

Antecedentes

la estructura cristalina. Considerando el caso específico de $\text{Ag}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{AgAl}_{11}\text{O}_{17}$)^[36] se puede considerar esta estructura como un empaque compacto de iones O^{2-} en el que cada quinta capa faltan tres cuartos de iones oxígeno. Las cuatro capas que están completas contienen a los Al^{3+} tanto en los huecos octaédricos como en los tetraédricos. Los grupos de capas completas se encuentran separados por un enlace $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ rígido, en el que este átomo de oxígeno forma parte de la capa incompleta. Los iones Ag^+ se encuentran en la capa incompleta rodeados de oxígenos formando un plano espejo con ellos. En la figura 24 se puede observar la celda unitaria de este compuesto en donde los Ag^+ pueden moverse con facilidad debido a la notable cantidad de vacancias que puede ocupar. La conductividad de una β -alumina a 300 °C es cercana a la de los electrolitos líquidos a temperatura ambiente.

La β -aluminas son usadas principalmente como electrolitos en celdas de combustible.

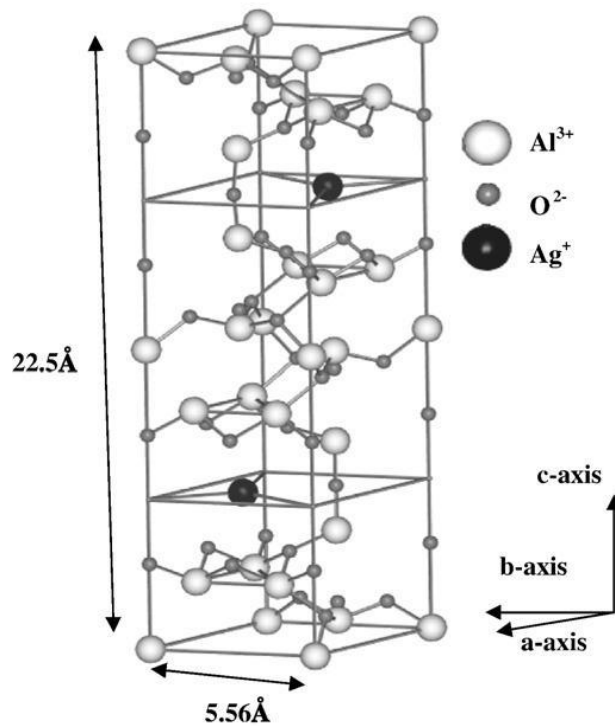


Figura 24. Estructura de $\text{Ag}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[36].

3.4.1.3.2 NASICON

En 1968, Hagman y Kierkegaard encontraron un nuevo material, fosfato de sodio y zirconio ($\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$) conocido como *NZP*. La estructura consiste en octaedros de ZrO_6 unidos por tetraedros de PO_4 en la que cada vértice de un

Antecedentes

tetraedro está unido a un octaedro y viceversa. Esto forma un arreglo tridimensional con múltiples canales a través de la estructura, estos canales contienen dos tipos de sitios. Hay un sitio del tipo I octaédrico distorsionado, ocupado por los Na^+ en NZP, y tres sitios del tipo II vacantes.

Se ha encontrado que muchos compuestos adoptan esta estructura debido a la estabilidad que les confiere, la fórmula general para este tipo de materiales es $\text{A}_x\text{M}_2((\text{Si,P})\text{O}_4)_3$. Los cationes móviles A, son usualmente metales alcalinos o alcalinoterreos, los cationes estructurales M, son metales de transición como Ti, Zr, Nb, Cr o Fe. Los fósforos, P, pueden ser sustituidos por silicio, Si.

El miembro más conocido de esta familia es el *NASICON* (de **Na Super Ionic Conductor**, *super conductor de iones Na* en español). Su fórmula es $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_2$ y tiene una conductividad de 20 Sm^{-1} a 300°C .

3.4.2 Aplicaciones

Materiales con propiedades como las mostradas anteriormente pueden tener muchas aplicaciones. Esta sección explicará brevemente los principios de operación de algunos de estos dispositivos.

3.4.2.1 Baterías

Se refieren a una celda electroquímica que produce corriente eléctrica con voltaje constante como resultado de una reacción química. Al igual que en una celda de combustible, para que un sólido pueda usarse como electrolito en una batería debe tener alta conductividad iónica y prácticamente nula conductividad electrónica. Al no poder pasar a través del electrolito, los electrones generados en el ánodo pasan al cátodo por medio de un circuito externo. El potencial producido en la batería está relacionado con la energía libre de Gibbs de la reacción mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\theta = -nE^\theta F \quad (3.31)$$

donde n es el número de electrones transferidos en la reacción, E^θ es el potencial estándar de la celda y F es la constante de Faraday (96485 Cmol^{-1} o 96485 Jv^{-1}).

Antecedentes

Las baterías más comunes en la actualidad son las de litio y las de sodio. En la década de los 90's Sony Corporation creó las baterías recargables de ion litio. En ellas el ánodo está hecho de litio intercalado en carbón grafito, C_6Li comúnmente, material que de manera sencilla libera iones Li^+ los cuales pasan a través de un electrolito polimérico hacia el cátodo. El cátodo por su parte está hecho de CoO_2 que forma $LiCoO_2$ cuando reacciona con los iones litio. Materiales como CoO_2 , NiO_2 , TiS_2 y MnO_2 pueden ser usados como cátodos ^[37]. Por su parte, las baterías de sodio usan NASICON o β -alúmina como electrolitos.

3.4.2.2 Celdas de combustible

Como ya se mencionó, una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que produce energía eléctrica a partir de una reacción de óxido-reducción entre un combustible (hidrógeno) y un oxidante (oxígeno del aire). A diferencia de una batería común, las celdas de combustible no se agotan ni requieren ser recargadas, pues producirán electricidad y calor mientras se les provea de combustible. Mientras que en una batería los compuestos a reaccionar se encuentran en los electrodos mismos, en una celda se tienen que alimentar de una fuente externa.

En la sección 1 de este trabajo se analizan a fondo las características de las celdas de combustible.

3.4.2.3 Sensores

La circonia estabilizada con calcia es usada tanto en sensores como en medidores de oxígeno. En la figura 25 se muestra de manera esquemática el funcionamiento de este tipo de dispositivos. La circonia estabilizada con calcia es el electrolito sólido del dispositivo y separa dos regiones diferentes con diferentes presiones de oxígeno. Estas presiones tratarán de igualarse, pero el oxígeno sólo puede pasar del lado derecho al izquierdo del sistema. Esta tendencia produce una diferencia de potencial (debido a la carga de los iones O^{2-}) indicando que hay oxígeno presente, en el sensor, y obteniendo un valor de la diferencia en la presión de oxígeno gracias al valor de potencial, en el medidor de oxígeno.

Antecedentes

El gas oxígeno se reduce en el cátodo y los iones O^{2-} generados pueden pasar a través de la circonia dopada siendo oxidados en el ánodo formando $O_{2(g)}$ de nuevo.

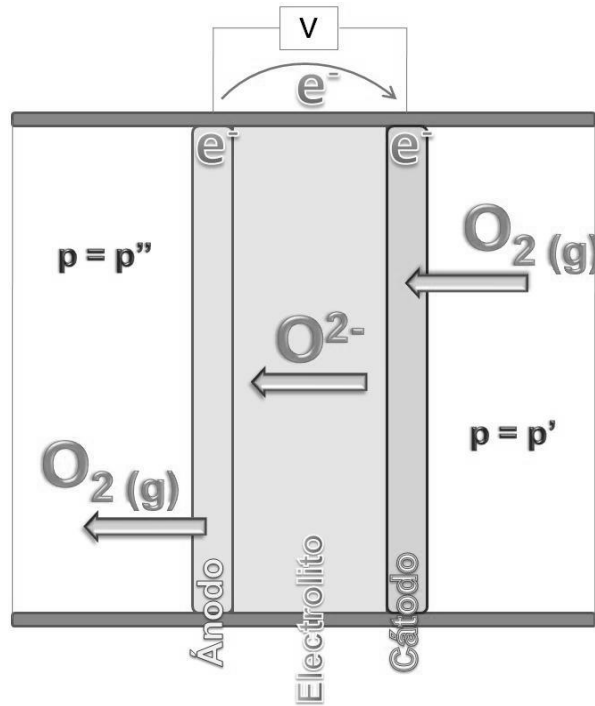
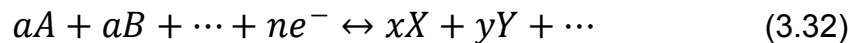


Figura 25. Representación esquemática de un medidor/sensor de oxígeno.

Bajo condiciones estándar podemos relacionar la energía libre de Gibbs con el potencial estándar del dispositivo.

$$\Delta G^\theta = -nE^\theta F \quad (3.31)$$

La ecuación de Nernst nos permite calcular el potencial en condiciones no estándar, E . Si la reacción cumple con la ecuación general:



entonces:

$$E = E^\theta - \frac{2.303RT}{nF} \log \left\{ \frac{a_X^x a_Y^y \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \right\} \quad (3.33)$$

Antecedentes

donde a se refiere a las actividades de cada reactivo y producto elevada a su coeficiente estequiométrico. Aplicando la ecuación de Nernst a la reacción en el medidor de oxígeno, se obtiene:

$$E = E^\theta - \frac{2.303RT}{4F} \log \frac{p''}{p'} \quad (3.34)$$

En este caso en particular, $E^\theta = 0$, debido a que en condiciones estándar, la presión parcial de oxígeno en ambos lados sería 1 atm y no habría una diferencia neta en el potencial. La presión de un lado de la celda, por ejemplo p'' , es conocida y funciona como presión de referencia. Haciendo estos cambios se obtiene:

$$E = \frac{2.303RT}{4F} \log \frac{p_{ref}}{p'} \quad (3.35)$$

Todos los factores en esta ecuación son conocidos o pueden ser medidos de manera directa, dejando como única incógnita a p' . Los medidores/detectores de oxígeno son usados en la industria con el fin de detectar este gas en los desechos de chimeneas o en investigación al operar hornos. El mismo principio puede ser empleado para hacer dispositivos que detecten otros gases como H_2 , F_2 , Cl_2 , CO_2 , SO_x y NO_x mediante el uso de electrolitos diferentes.

3.4.2.4 Dispositivos electrocrómicos

Los dispositivos electrocrómicos operan de manera contraria a las celdas electroquímicas. En lugar de que las reacciones químicas dentro de la celda produzcan corriente eléctrica, la corriente eléctrica es aplicada a estos provocando el movimiento de iones a través del electrolito creando un compuesto colorido de uno de los lados de la celda, es decir en uno de los electrodos.

Cuando corriente eléctrica es aplicada a un dispositivo como el mostrado en la figura 26, iones Li^+ se mueven del ánodo, a través del electrolito incoloro, al cátodo para formar Li_xWO_3 en él. En el cátodo el WO_3 , un compuesto incoloro, pasa a Li_xWO_3 , un compuesto azul oscuro. A este tipo de dispositivos se les conoce como dispositivos inteligentes y son usados en ventanas (de automóviles, casas o edificios) a fin de controlar la temperatura dentro ^[38,39,40].

Antecedentes

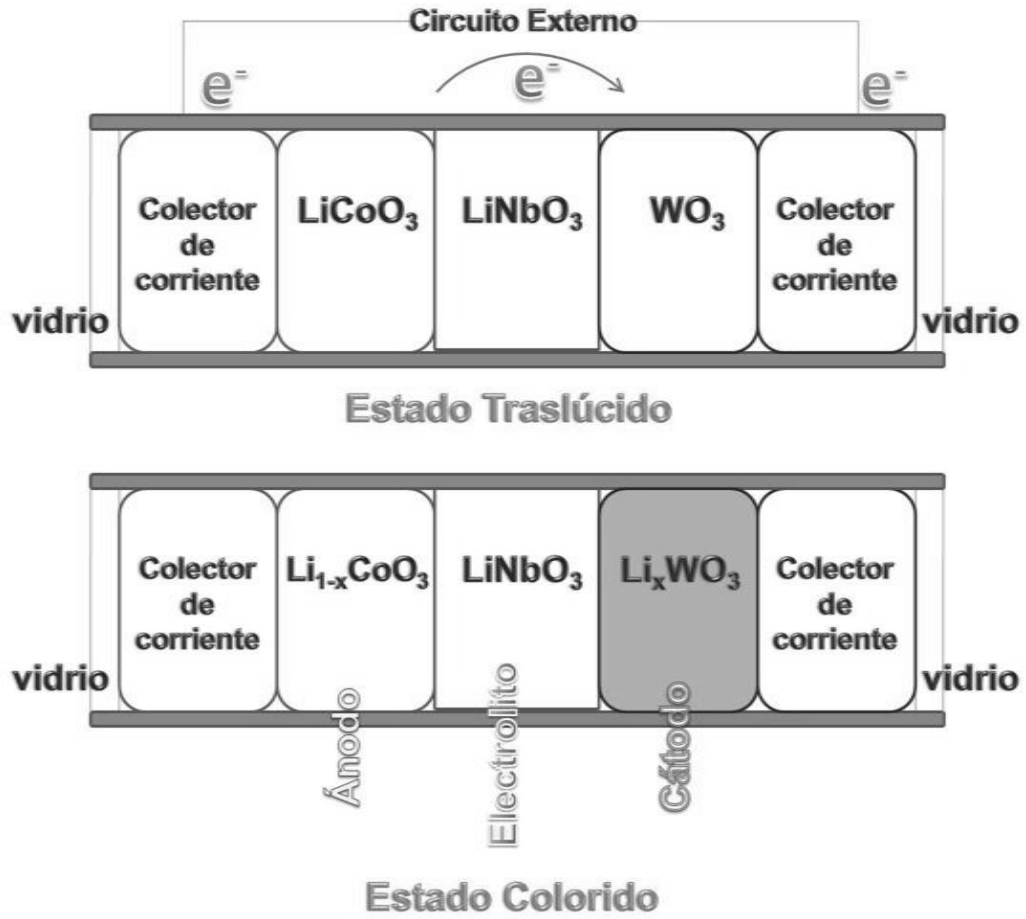


Figura 26. Diagrama de un dispositivo electrocrómico.

4. Justificación

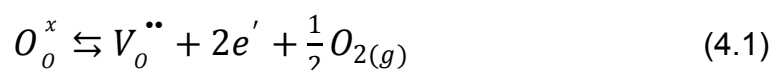
Los materiales a sintetizar tienen como antecedente la serie de compuestos β -LnNb₃O₉ con Ln = La, Ce, Nd y Pr. Se han realizado estudios que demuestran que CeNb₃O₉ presenta una conductividad significativamente mayor que el resto de la serie.

Los compuestos β -LnNb₃O₉ pertenecen al tipo de perovskitas deficientes de cationes A con fórmula general AB₃O₉ o A_{1/3}BO₃. Como sólo una tercera parte de sitios A están ocupados, las dos terceras partes restantes se encuentran vacías. Debido a la presencia de estas vacancias, se ha tratado de justificar la relativa alta conductividad de estos compuestos implicando contribución catiónica en la que los iones Ln se mueven a través de la estructura.

4.1 George y Virkar

En 1988 George y Virkar ^[41] en un estudio sobre β -LaNb₃O₉ encontraron un cambio en la pendiente de la gráfica de $\log \sigma$ contra $\frac{1}{T}$ a 850 K. Como ya se mencionó con anterioridad, un cambio en la pendiente en un gráfico de Arrhenius implica muy probablemente un cambio en el mecanismo de transporte, por ejemplo en el tipo de portador de carga. En este caso se estableció que por debajo de 850 K se mueven principalmente iones La³⁺, mientras que por arriba de dicha temperatura se presenta conductividad electrónica generada por la ionización de vacancias de oxígeno. En la figura 27 se presenta el gráfico de Arrhenius obtenido por George y Virkar.

Según los autores, a bajas temperaturas los La³⁺ pueden moverse con facilidad gracias a las vacancias del tipo A presentes en la estructura. Por medio de análisis térmico se observó que la muestra pierde masa en forma de oxígeno a medida que la temperatura aumenta, siendo reversible dicho proceso. Entonces al incrementarse la temperatura la cantidad de vacancias de oxígeno aumenta generando conductividad de tipo n (de electrones), dicho proceso queda representado en la ecuación 4.1:



Justificación

Lo anterior se apoya en el hecho de que a altas temperaturas, al aumentar la presión parcial de oxígeno p_{O_2} , la conductividad del material disminuye.

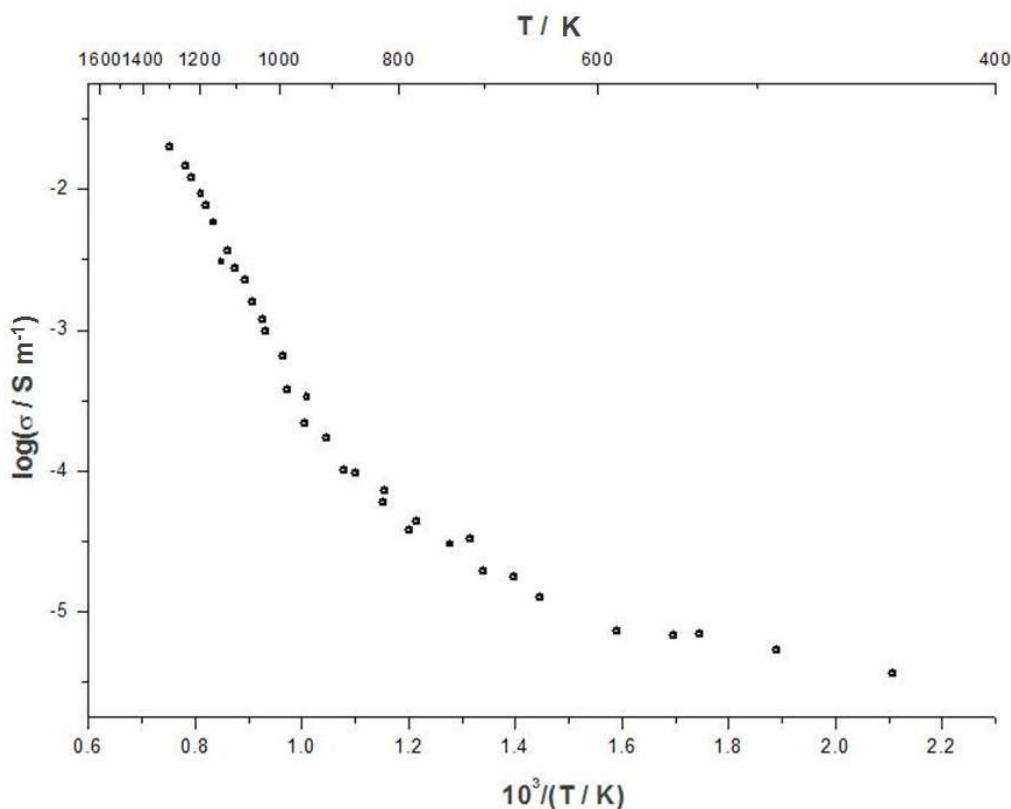


Figura 27. Gráfico de Arrhenius obtenido por George y Virkar ^[41].

4.2 Orgaz y Huanosta

En 1992 Orgaz y Huanosta ^[42] estudiaron a la serie $\beta\text{-LnNb}_3\text{O}_9$ con $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ y Nd . Para $\beta\text{-LaNb}_3\text{O}_9$ determinaron también el cambio en la pendiente en 850 K y una gráfica de conductividad igual a la de George y Virkar sólo que con una diferencia inexplicable de dos ordenes de magnitud mayor.

Para $\beta\text{-NdNb}_3\text{O}_9$ y $\beta\text{-PrNb}_3\text{O}_9$ se encontraron los respectivos cambios en la pendiente pero a temperaturas diferentes que la reportada para el compuesto con lantano. En el caso de $\beta\text{-CeNb}_3\text{O}_9$ no se obtuvo un valor de temperatura para el cambio en la pendiente. Los valores para la energía de activación fueron 0.38 eV para los compuestos con La y Ce, 0.43 eV para aquel con Pr y 0.48 eV para el de Nd.

Justificación

Los compuestos con La, Nd y Pr tienen una conductividad similar entre sí, como se puede apreciar en la figura 28, mientras que el compuesto con Ce presenta una conductividad de alrededor de un orden de magnitud mayor. Lo anterior es explicado por estos autores considerando que existe una contribución de tipo n a lo largo de todo el intervalo en el que los iones Ce^{3+} son los portadores de carga principales. Sin embargo no hay una propuesta más específica del origen de esta conductividad.

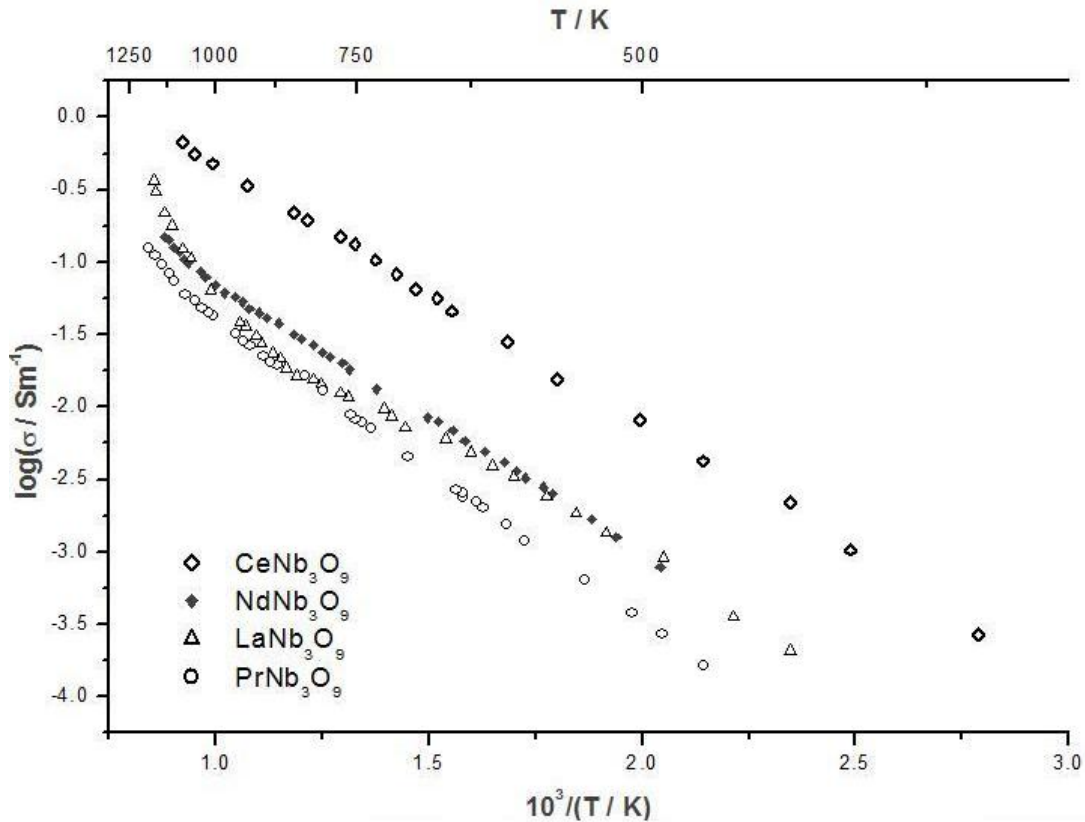


Figura 28. Gráficos de Arrhenius obtenidos por Orgaz y Huanosta ^[42].

4.3 Pivovarova, et all.

En 2002 Pivovarova ^[43] sintetizó el $\beta\text{-LaNb}_3\text{O}_{9.5}$ evitando eliminar el Nb^{4+} en el proceso de síntesis, se usaron bajas temperaturas a fin de que el material resultante se encontrará parcialmente reducido. Según los autores, se concluye de este trabajo que arriba de la transición de 850 K este material presenta conductividad puramente electrónica y debajo de dicha temperatura la conductividad es aniónica debida a las vacancias de oxígeno creadas por el “dopaje” con Nb^{4+} sustituyendo al Nb^{5+} en la estructura.

Justificación

Aunque se dan argumentos para explicar el comportamiento eléctrico del compuesto de lantano parcialmente reducido, nunca se dan argumentos para explicar el comportamiento del compuesto estequiométrico $\beta\text{-LaNb}_3\text{O}_9$. Lo relevante de este trabajo es que para explicar la conductividad de $\beta\text{-LaNb}_3\text{O}_{9.5}$ consideran a la conductividad por vacancias de oxígeno como predominante sobre la conductividad catiónica.

4.4 Gómez

Las mediciones realizadas por Gómez ^[48] en 2008 indican que el cambio en la pendiente para el $\beta\text{-CeNb}_3\text{O}_9$ existe y se encuentra a una temperatura mayor a la máxima alcanzada por Orgaz y Huanosta. La temperatura de transición en este caso es de 1123 K (850 °C) como se puede observar en la figura 29. Por arriba de dicha temperatura el autor considera que la conductividad total se debe principalmente a conductividad electrónica, en acorde con los demás autores. Debajo de la temperatura de transición considera que la conductividad se debe principalmente a vacancias de oxígeno por el autodopaje del material en el que Ce^{3+} pasa a Ce^{4+} y ocupa sitios de Nb^{5+} creando las $V_o^{\bullet\bullet}$. Cabe resaltar que en dicho trabajo se descarta la conductividad catiónica, que todos los trabajos anteriores asumían por el simple hecho de existir muchas vacancias tipo A.

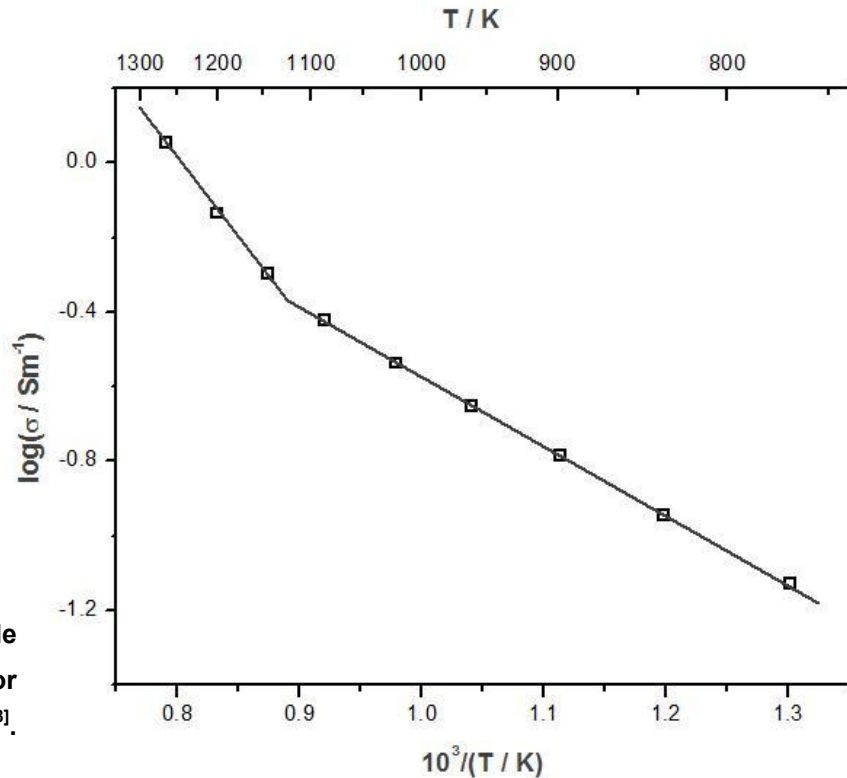


Figura 29. Gráfico de Arrhenius obtenido por Gómez ^[48].

Justificación

Para aportar más argumentos para establecer el mecanismo de conducción de β - CeNb_3O_9 se obtuvo el compuesto $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955-\delta}$ con el fin de crear vacancias de oxígeno al sustituir el Nb^{5+} por Mg^{2+} . El mecanismo de conducción por vacancias de oxígeno queda sustentado con el hecho de que los valores de las energías de activación para ambos compuestos es muy similar además de que la conductividad del compuesto dopado es alrededor de medio orden de magnitud mayor con respecto al no dopado.

4.5 Ruiz-Trejo y Gómez

Por último Ruiz-Trejo y Gómez [44] justifican su menor valor de conductividad para CeNb_3O_9 , comparado con el de la literatura, mencionando que el color de sus pastillas es café lo que se refiere a un material más oxidado y por lo tanto, con menos vacancias de oxígeno. Los materiales que presentan color negro se encuentran menos oxidados y son mejores conductores. En la figura 30 se muestra los gráficos de Arrhenius obtenidos.

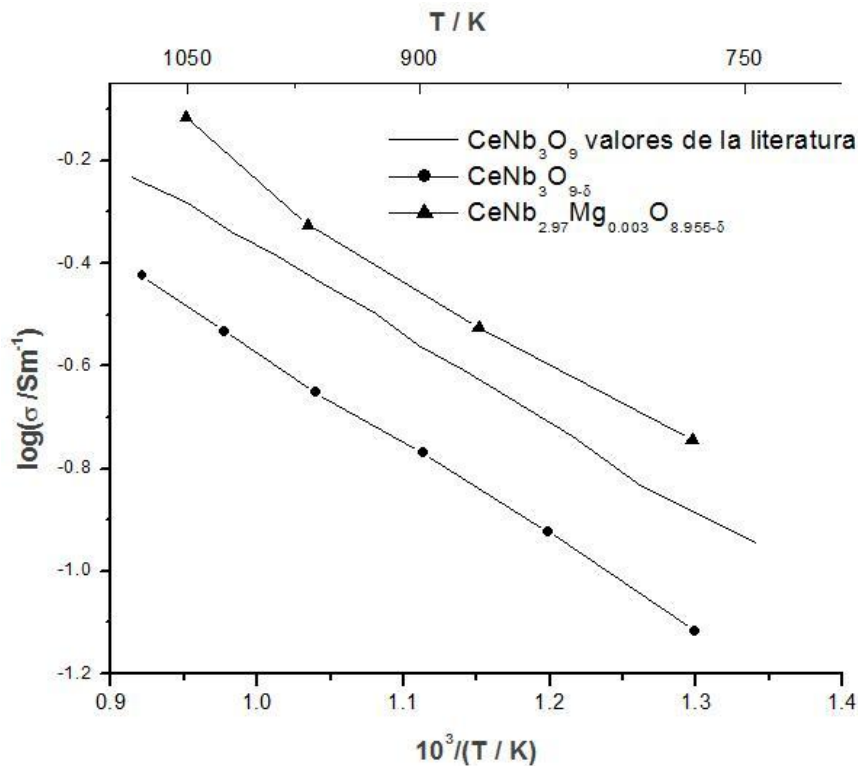


Figura 30. Gráficos de Arrhenius obtenidos por Ruiz-Trejo y Gómez [44].

4.6 Este trabajo

En este trabajo se pretende definir el mecanismo de conducción de CeNb_3O_9 y encontrar la razón por la cual es mejor conductor con respecto a los demás LnNb_3O_9 .

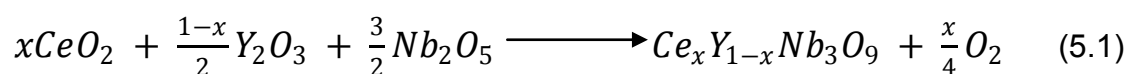
Por otro lado, luego de determinar las propiedades físicas de los $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_9$ se podrá encontrar una relación entre la conductividad de estos y sus propiedades químicas. Dicha relación podría ayudar a aprender a manipular las propiedades físicas (particularmente la conductividad) de CeNb_3O_9 al doparlo con elementos que lo hagan un mejor material para ser usado en aplicaciones tecnológicas como las mencionadas con anterioridad al final del capítulo 3.

Se usa itrio como dopante en CeNb_3O_9 pues su radio iónico es muy similar al de cerio: 1.143 Å para Ce^{3+} y 1.019 Å para Y^{3+} , ambos con número de coordinación de 8 [45]. Además, como el itrio no presenta más estados de oxidación, podemos estar seguros que al sustituir al cerio con este ión no inducirá otros defectos relacionados a la variación de carga de los cationes, como generación de $V_o^{\bullet\bullet}$.

5. Metodología Experimental

5.1 Síntesis

Los compuestos fueron sintetizados por el método convencional de estado sólido [46,47]. Tras considerar cada una de las proporciones de ytrio y cerio necesarias para la síntesis de $Ce_xY_{1-x}Nb_3O_9$ (con $x=0.975, 0.95, 0.925$) se pesaron cantidades estequiométricas de Y_2O_3 (Strem, 99.9%), CeO_2 (Strem, 99.9%) y Nb_2O_5 (Strem, 99.9%) de acuerdo con la ecuación 5.1.



Los óxidos se mezclaron en mortero de ágata, usando acetona como medio de dispersión por alrededor de 20 minutos hasta obtener una mezcla homogénea. Los polvos secos se prensaron uniaxialmente a 155 MPa en una pastilladora de acero. Las pastillas obtenidas se trataron a 1300 °C por 120 horas para obtener un sinterizado óptimo de acuerdo con Gómez [48]. El sinterizado se realizó en presencia de aire en navecillas de α -alúmina.

5.2 Densidad

Antes del sinterizado se obtuvo la densidad de cuerpo verde por el método geométrico. Cuando el valor de densidad de las pastillas antes del tratamiento térmico es alto, arriba de 50% con respecto al teórico, se favorece el proceso de sinterizado y se obtienen materiales más densos.

Después de tratar las pastillas a 1300 °C se determinó su densidad por el método de Arquímedes usando agua como líquido de inmersión, se midió la temperatura del agua en cada medición para tener bien definida su densidad.

5.2.1 Densidad geométrica

El método para obtener la densidad (ρ) geométrica se basa simplemente en determinar tanto las dimensiones (V) de las pastillas como su masa (m) para luego encontrar el valor de densidad de acuerdo con su definición:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (5.2)$$

5.2.2 Densidad por método de Arquímedes

Tratando de encontrar una forma de medir la densidad de los cuerpos, Arquímedes descubrió el siguiente principio:

“Todo cuerpo sumergido en el seno de un fluido, sufre una fuerza ascendente (empuje) cuyo valor es igual al peso del fluido desalojado por el cuerpo”

Al sumergir un cuerpo dentro de un vaso con agua, el agua ejercerá empuje sobre este, de igual manera el cuerpo reaccionará sobre el agua con idéntica fuerza y sentido contrario. Al colocar el vaso con agua sobre una balanza se puede determinar el exceso de masa, m_E , al sumergir el cuerpo. Considerando que m_E depende directamente del volumen del cuerpo sumergido (V_{cuerpo}) y de la densidad del líquido de inmersión, ρ_{agua} en este caso, se tiene:

$$m_E = V_{cuerpo} \rho_{agua} = \frac{m_{cuerpo}}{\rho_{cuerpo}} \rho_{agua} \quad (5.3)$$

despejando ρ_{cuerpo} :

$$\rho_{cuerpo} = \frac{m_{cuerpo}}{m_E} \rho_{agua} \quad (5.4)$$

Si se toma en cuenta que:

$$E = W_{cuerpo} - W_{cdf} \quad (5.5)$$

donde E se refiere al empuje del agua sobre el cuerpo, W_{cuerpo} se refiere al peso del cuerpo y W_{cdf} al peso del cuerpo dentro del fluido, se divide la ecuación 5.5 entre la gravedad:

$$m_E = m_{cuerpo} - m_{cdf} \quad (5.6)$$

y se sustituye 5.6 en 5.4 queda:

$$\rho_{\text{cuerpo}} = \frac{m_{\text{cuerpo}}}{m_{\text{cuerpo}} - m_{\text{cdf}}} \rho_{\text{agua}} \quad (5.7)$$

Basándose en la ecuación 5.7 puede obtenerse el valor de la densidad para un sólido de forma arbitraria por el método de Arquímedes.

5.3 Caracterización estructural

5.3.1 Rayos X

El físico alemán Wilhelm Röntgen recibió el premio Nobel en 1901 por el descubrimiento de los rayos X seis años atrás. Son incalculables los beneficios que este descubrimiento brinda tanto al diagnóstico médico como a la determinación de la estructura atómica y molecular. Röntgen decidió no obtener ningún beneficio económico por su descubrimiento, ya que él pensaba que los logros de la investigación científica deben estar disponibles de manera gratuita para la humanidad.

Un filamento, usualmente de tungsteno, calentado eléctricamente emite electrones que son acelerados por una diferencia de potencial (20-50 kV) y enviados hacia un blanco metálico, o ánodo, que es enfriado con agua. Como consecuencia de la colisión altamente energética el ánodo emite un espectro continuo de radiación X blanca y también picos de rayos X muy intensos (K_{α} y K_{β}) como las mostradas en la figura 31.

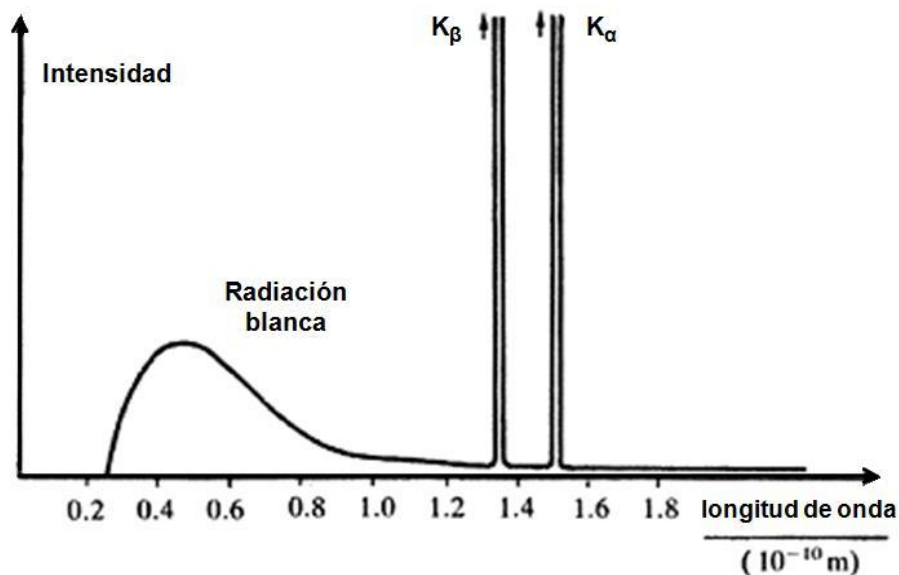


Figura 31. Espectro de emisión de rayos X con ánodo de cobre.

Las líneas de las frecuencias de K_{α} y K_{β} son características y dependen del metal usado en el ánodo. Los blancos metálicos más comunes usados en estudios de cristalografía son cobre y molibdeno, con líneas K_{α} a 1.5406 y 0.7107 Å respectivamente.

5.3.2 Difracción de rayos X

Hasta el año 1912 no se había determinado si los rayos X eran ondas o partículas; su naturaleza de ondas quedó establecida con una demostración de difracción de rayos X. Max von Laue obtuvo el premio Nobel de física en 1914 por su trabajo, usando un cristal de sulfato de cobre como rejilla de difracción.

Como ya se mencionó en la sección 3 de este trabajo, los sólidos cristalinos consisten en un arreglo regular de átomos, iones o moléculas con espacios interatómicos. Para que el fenómeno de difracción se lleve a cabo, la longitud de onda de la luz incidente debe tener un orden de magnitud similar al de los espacios de la rejilla de difracción. Gracias a la naturaleza periódica de su estructura interna, los cristales pueden actuar como rejillas de difracción tridimensionales usando una luz con longitud de onda adecuada, los rayos X.

Este descubrimiento hizo que inmediatamente W. H. y W. L. Bragg (padre e hijo) comenzaran experimentos de difracción de rayos X con el fin de determinar la estructura de los cristales usados. Su primer logro, en 1913, fue la determinación de la estructura cristalina de NaCl a la que siguieron muchas otras como KCl, ZnS, CaF_2 , CaCO_3 y $\text{C}_{(\text{diamante})}$. W. Lawrence Bragg encontró que la difracción de rayos X se comporta como una „reflexión” en los planos de átomos a orientaciones específicas del cristal con respecto a la fuente y al detector de rayos X. Éste fenómeno no es como la reflexión de luz en un espejo, donde el ángulo de incidencia es igual al de reflexión, siendo posible esto para cualquier ángulo. Con la difracción de rayos X, la „reflexión” solo ocurre cuando las condiciones para interferencias constructivas son óptimas.

En la figura 32 se muestra la condición de Bragg para que ocurra la „reflexión” de rayos x en un cristal. El arreglo de puntos grises en la figura representa una sección a través de un cristal y las líneas que unen estos puntos marcan un grupo de planos paralelos con índices de Miller hkl y espacio interplanar d_{hkl} . Un haz de rayos X

paralelos monocromáticos (ADI) incide en los planos con un ángulo θ_{hkl} . El rayo A se encuentra con el átomo B y el D con el átomo F. De los rayos „reflejados’ se formará un nuevo haz que tendrá una mayor intensidad dependiendo de si estos están en fase o no, es decir, si tienen interferencia constructiva entre sí o no.

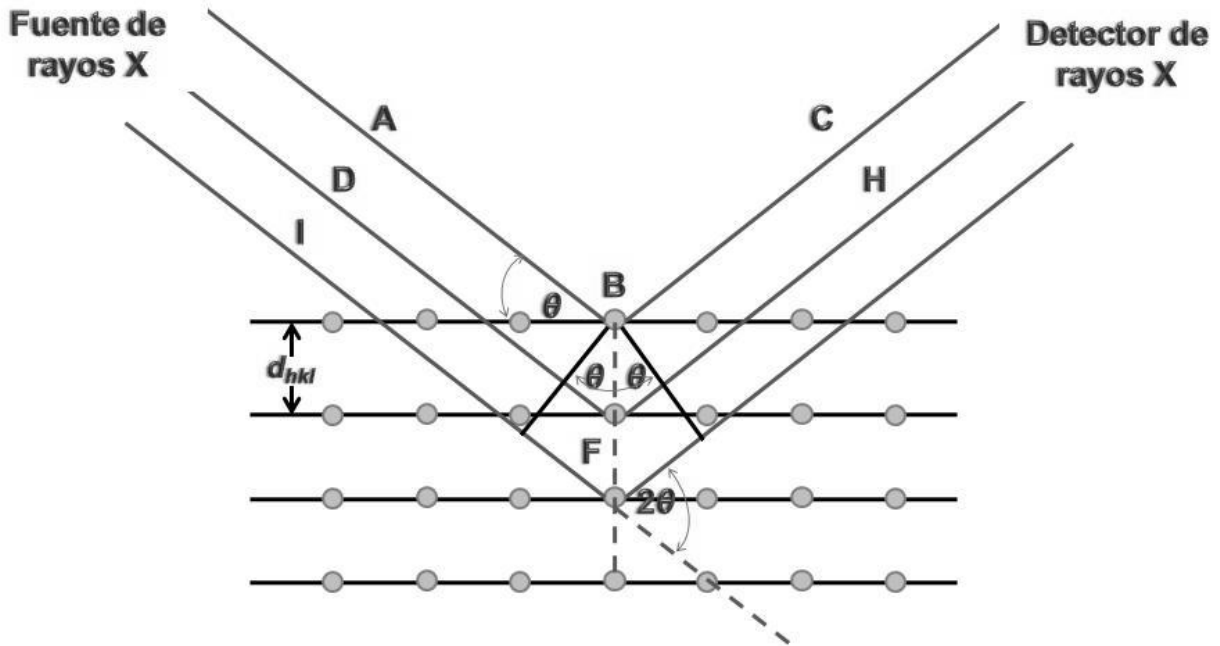


Figura 32. ‘Reflexión’ de Bragg de un grupo de planos con un espacio d_{hkl} entre ellos.

Para que exista interferencia constructiva, la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes deberá ser un múltiplo entero de su longitud de onda λ , es decir:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (5.8)$$

La ecuación 5.5 es conocida como condición de Bragg y relaciona el espacio entre los planos de un cristal, d_{hkl} , con un ángulo de Bragg en particular, θ_{hkl} .

5.3.3. Método de polvos

Un polvo cristalino finamente molido contiene una gran cantidad de cristales pequeños, conocidos como cristalitas, orientados de manera aleatoria uno con respecto al otro. Si una muestra de este tipo se coloca en el camino de un haz de rayos X monocromáticos, el fenómeno de difracción tendrá lugar en los planos de los

cristalitos orientados de tal manera que cumplan con la condición de Bragg. Los rayos difractados tendrán un ángulo de 2θ con respecto al haz incidente. Debido a que los cristalitos pueden encontrarse orientados en cualquier dirección y aun así cumplir la condición de Bragg, las reflexiones caen en la superficie de conos con un ángulo de deflexión 2θ .

Los difractogramas son la representación gráfica de la intensidad del haz difractado en función de 2θ .

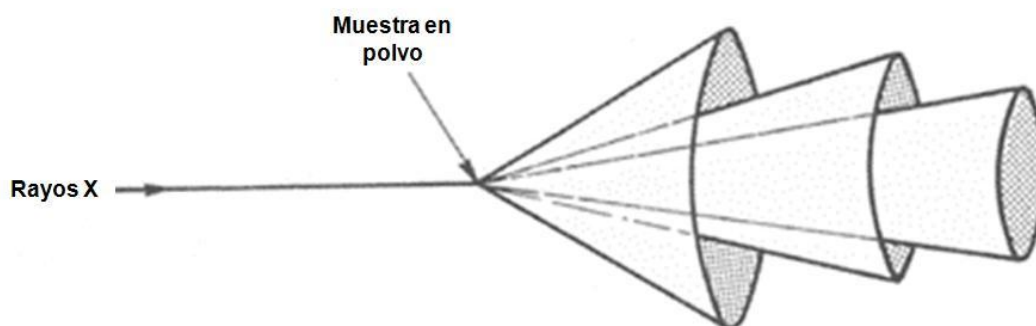


Figura 33. Conos producidos por difracción de rayos X en polvos cristalinos.

5.3.4 Condiciones de medición

La caracterización estructural se realizó por difracción de rayos X por el método de polvos mediante un difractómetro D-500 Siemens con tubo de radiación Cu K_{α} ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y un monocromador de níquel; la adquisición de reflexiones fue de 5° a 50° en 2θ con un paso de $0.025^{\circ}/s$.

Luego de la caracterización eléctrica resultó necesario obtener un par de difractogramas extra para el compuesto $Ce_{0.925}Y_{0.075}Nb_3O_9$. Una pastilla con dicha composición se partió a la mitad, una de las mitades se mantuvo a $400^{\circ}C$ mientras que la otra a $200^{\circ}C$ por 12 horas. Luego del tiempo de calentamiento las pastillas se templaron con nitrógeno líquido, se molieron y enviaron a análisis. Lo obtenido de esta prueba se presenta en la sección de resultados con el número de subtítulo 6.7.

5.4 Microscopía

La microscopía óptica tiene la ventaja de que las muestras son fáciles de preparar, además de ser una técnica barata. Los microscopios ópticos convencionales usan radiación visible (con longitud de onda entre 400 y 700 nm) y

desafortunadamente no se pueden ver objetos más pequeños que la longitud de onda de esta radiación.

Las técnicas de microscopía que no usan la radiación visible para resolver los objetos, como la microscopía electrónica de transmisión o la de barrido, la microscopía tunel o la de fuerza atómica, son muy usadas en la caracterización de sólidos para definir su morfología, el tamaño de los cristalitas, para examinar defectos y para determinar la distribución de los elementos en la muestra.

5.4.1 Microscopía de fuerza atómica

Atomic Force Microscopy (AFM) por sus siglas en inglés. En esta técnica se usa una punta metálica muy fina con la cual se detectan fuerzas muy pequeñas entre ella y los átomos de la superficie. La punta recorre la superficie de la muestra y se miden sus movimientos de atracción o de repulsión al pasar sobre los átomos de tal manera que se puede obtener una imagen topográfica del material. Incluso se pueden obtener mapas a escala atómica de la superficie del sólido.

5.4.2 Preparación de la muestra

Para realizar los experimentos de microscopía se usó la muestra con 5% de dopante ($\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_3\text{O}_9$). Esta muestra se pulió *a espejo* con el fin de revelar la estructura interna del material.

Para pulir la pastilla esta se debe fijar a una base metálica con goma laca, una cera que se funde con calor y al solidificarse es muy dura. Resulta importante el uso de la goma laca para evitar cualquier impacto mecánico en la pastilla que pudiera romperla o fracturarla producto de las constantes vibraciones al pulir. Para retirar los residuos de cera de la muestra esta se lava con etanol a ebullición.

Primero se usa una lija de agua muy fina hasta que la superficie de la muestra queda uniforme y presenta un ligero brillo. En un tornillo de banco se fija la base metálica y se pule la muestra con un cepillo de pulido adaptado en un Dremel Multi-Pro (Dremel, Mod. 935). Al cepillo se le pone una pasta abrasiva que contiene partículas de diamante suspendidas de diversos tamaños. Primero se usa aquella con

partículas de 15 μm de diámetro (Austromex-325) hasta que se observa un cambio en la superficie de la pastilla. Posteriormente se usan pastas con partículas de 9, 6, 3 y 1 μm (Austromex-308, -307, -306, -303 respectivamente).

Para lograr que el pulido con las pastas abrasivas sea óptimo, debe mantenerse siempre húmedo el cepillo con agua desionizada. De no hacer lo anterior la muestra no se pulirá. Cada pasta con diferente tamaño de partícula se usó por alrededor de 15 minutos hasta que el brillo en la muestra era considerablemente mayor.

Al pasar de una pasta a la siguiente (con menor tamaño de partícula) se observó la pastilla al microscopio óptico para notar cambios en ella. Antes de comenzar el pulido, la superficie de la muestra se veía al microscopio como un conjunto de pequeños cristales esparcidos sobre un fondo negro, al ir avanzando en el pulido, van desapareciendo los “cristales” y la superficie se torna negra. Al llegar al pulido a espejo la superficie es completamente negra y los “cristales” desaparecieron prácticamente por completo.

Cuando la muestra presenta la apariencia de espejo significa que la superficie es completamente lisa, en la figura 34 se muestra una representación esquemática de las etapas por las que pasa una muestra al ser pulida. En una muestra recién sinterizada se puede considerar que hay una capa de granos dispuestos de manera irregular sobre granos organizados de forma compacta que representan la estructura interna del material en sí (izquierda de la figura).

5.4.2.1 Ataque térmico

Debido a que la muestra queda muy lisa después de pulirse hay que revelar la estructura por medio de un ataque térmico. Los restos de los granos pulidos rellenan el espacio entre los otros granos (centro de la figura) por lo que este material debe reincorporarse. Al someter la muestra a una temperatura alrededor de 200 °C abajo de la temperatura de sinterizado de las pastillas es posible reincorporar este material y entonces se podrá observar la estructura.

La pastilla se cortó con una sierra de diamante en 9 partes de tamaño similar con el fin de encontrar la temperatura óptima para el ataque térmico. Se probaron cuatro temperaturas para el ataque, además de varios tiempos de calentamiento.

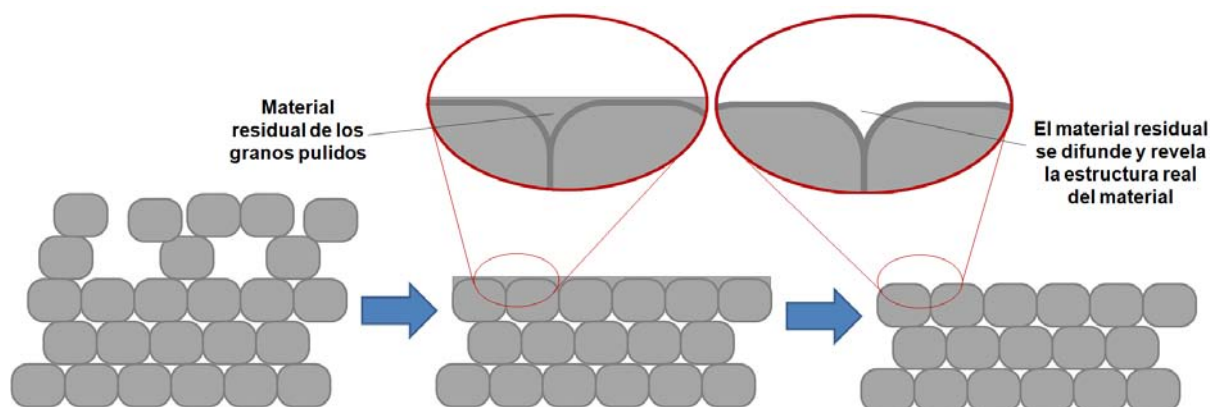


Figura 34. (Izquierda) Muestra recién sinterizada. (Centro) Muestra con pulido a espejo. (Derecha) Muestra luego del ataque térmico.

Para el análisis AFM se usó un microscopio JEOL JSPM 4210 el cual emplea puntas de silicio (NSC12), una frecuencia de resonancia de 150 kHz, una constante de fuerza de 4.5 N/m y un radio de curvatura de 10 nm.

5.5 Caracterización eléctrica

Las mediciones eléctricas se realizaron por la técnica de van der Pauw y 4 puntas en corriente directa. Las 3 concentraciones de dopaje fueron medidas por ambas técnicas a fin de obtener los gráficos de Arrhenius correspondientes.

5.5.1 Técnica de van der Pauw (d. c.)

En 1958 van der Pauw ^[49,50] encontró un método para medir la resistividad de materiales semiconductores sin importar su forma. Una muestra a medir debe cumplir con las siguientes condiciones:

- Los contactos deben encontrarse prácticamente sobre el perímetro de la muestra.
- Los contactos deben ser tan pequeños como sea posible.
- La muestra debe tener un grosor uniforme.

En el lado izquierdo de la figura 35 se presenta una muestra con cuatro contactos dispuestos de manera arbitraria, *A*, *B*, *C* y *D*. Se aplica una corriente i_{AB} ,

Metodología Experimental

que entra por A y sale por el contacto B mientras se mide la diferencia de potencial $V_C - V_D$ (centro de la figura). Para obtener el valor de conductividad se debe determinar primero la resistencia, definida por:

$$R_{AB,DC} = \frac{V_C - V_D}{i_{AB}} \quad (5.9)$$

Una vez obtenido el valor de $R_{AB,DC}$ se intercambia el cable del contacto B con el de D de tal modo que ahora se aplique una corriente i_{AD} y se mida la diferencia de potencial $V_B - V_C$ (lado derecho de la figura). Entonces de manera análoga se tiene:

$$R_{AD,CB} = \frac{V_B - V_C}{i_{AD}} \quad (5.10)$$

Una vez conocidos ambos valores de resistencia se puede obtener la resistividad del material mediante la ecuación 5.11:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{AB,DC} + R_{AD,CB}}{2} f \left(\frac{R_{AB,DC}}{R_{AD,CB}} \right) \quad (5.11)$$

donde d es el grosor de la muestra y f es un factor que depende de la relación $\left(\frac{R_{AB,DC}}{R_{AD,CB}} \right)$ que siempre debe ser mayor a 1.

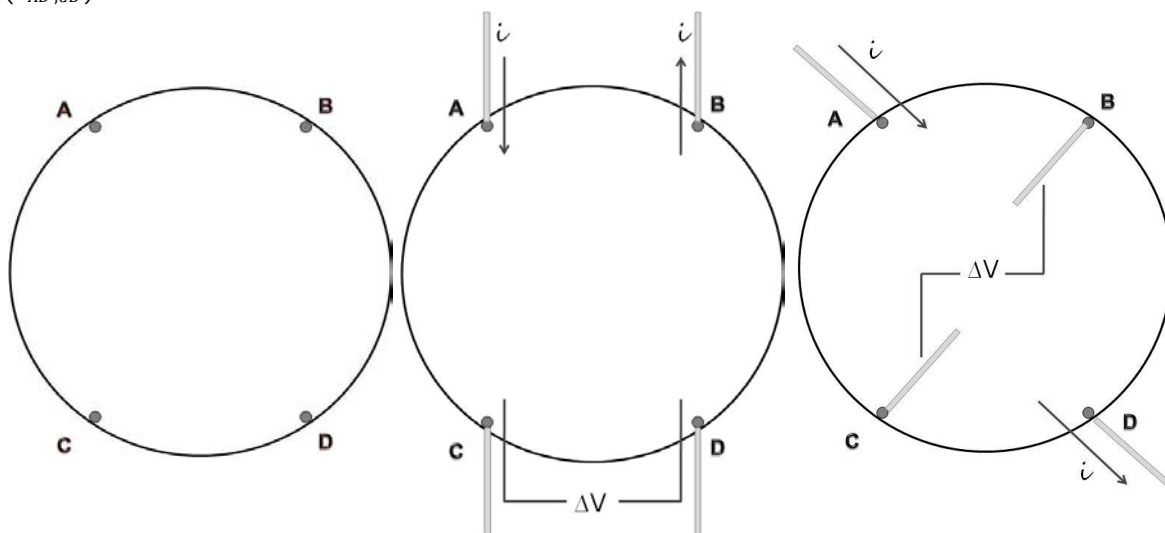


Figura 35. (Izquierda) Muestra de forma arbitraria con cuatro contactos en su perímetro. (Centro) Determinación de $R_{AB,DC}$. (Derecha) Determinación de $R_{AD,CB}$.

Metodología Experimental

Entonces, para determinar la conductividad σ del material, basta considerar que:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (5.12)$$

Las mediciones eléctricas por esta técnica se realizaron con un dispositivo como el mostrado en la figura 37. Este consiste en una celda delgada de cuarzo en la cual se monta la muestra para que haga contacto con los alambres de platino colocados en una pastilla de alumina. Por medio de resortes se aplica presión a fin de que los puntos de la muestra tengan contacto con los alambres de platino. Los contactos de platino se colocaron muy cercanos al perímetro de la muestra. Debido a que el circuito no se cerraba de manera correcta se agrandaron los puntos de contacto. Lo anterior agrega un error a las mediciones ya que no se cumple la segunda condición impuesta en un principio.

A fin de eliminar errores en las mediciones por esta técnica, se procedió a realizar cuatro cortes, de acuerdo con van der Pauw^[50], en las pastillas a usar. En la figura 36 se muestra un esquema de la preparación de las muestras usadas con las cuales se logró obtener los valores de conductividad.

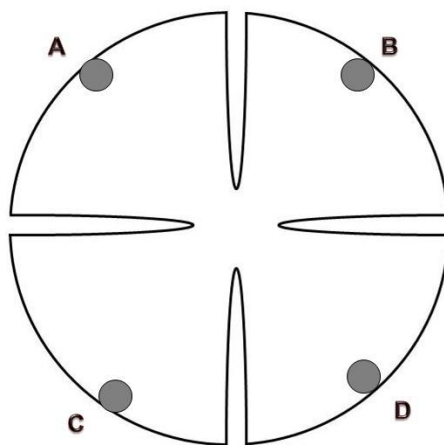


Figura 36. Preparación de una muestra para van der Pauw.

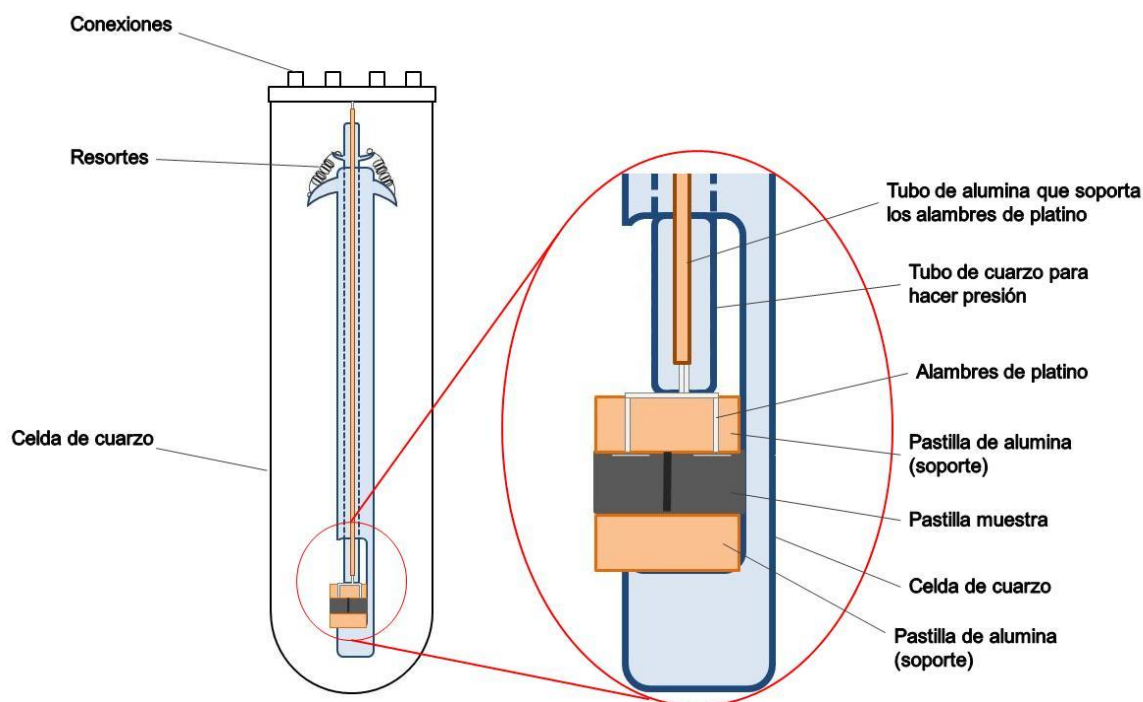


Figura 37. Dispositivo para medir conductividad por la técnica de van der Pauw.

5.5.2 Técnica de cuatro puntas (d. c.)

Para realizar las mediciones de conductividad por la técnica de cuatro puntas la muestra se debe cortar a fin de obtener una barra delgada. La superficie de esta barra se lija por completo con una lija de agua muy fina. Se le realizan cuatro muescas equidistantes para amarrar un alambre de platino (0.25 mm de diámetro) en cada una. Con tal de lograr que la barra y los alambres estén completamente unidos es necesario cubrir con pintura conductora de platino (TR-7905 Tanaka-Kikinzoku Kogyo KK) toda la superficie de contacto y luego realizar un tratamiento térmico por 2 horas a 800 °C.

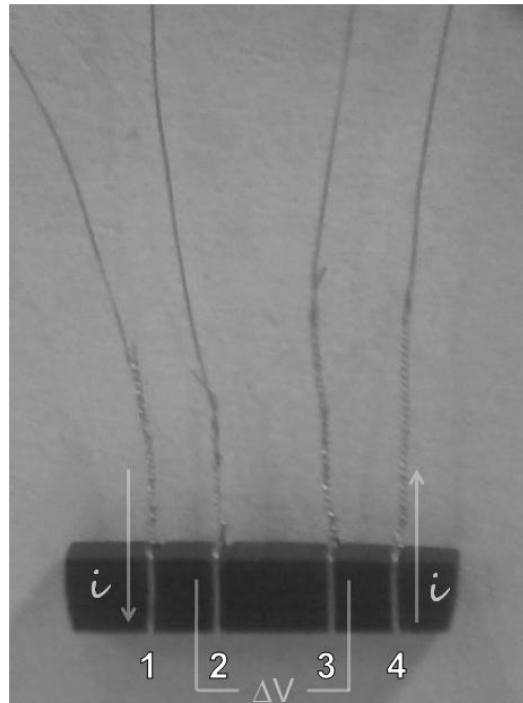


Figura 38. Preparación de una muestra para cuatro puntas.

Metodología Experimental

En la figura 38 se muestra una barra de $\text{Ce}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Nb}_3\text{O}_9$ con los alambres de platino unidos. A través de los alambres de los extremos 1 y 4 pasa una corriente conocida, i , mientras se mide la diferencia de potencial entre 2 y 3, V . De acuerdo con la ley de Ohm:

$$V = Ri \quad (5.13)$$

Luego de obtener los valores de diferencia de potencial para intensidades de corriente entre 10 mA y -10 mA se obtienen las gráficas de V contra i en las cuales el valor de la pendiente corresponde con el de la resistencia del material, R .

De la ecuación 5.7 puede obtenerse la resistividad, ρ , del material:

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (5.14)$$

donde A se refiere al área transversal y l a la longitud entre los alambres 2 y 3.

Se debe considerar que la conductividad está definida como el inverso de la resistividad, entonces:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (5.15)$$

Para construir las gráficas de $\ln \sigma T$ contra $\frac{1}{T}$ basta determinar los valores de conductividad a diferentes temperaturas.

5.5.3 Condiciones de medición

Se realizaron las mediciones eléctricas de las muestras comenzando de una temperatura de 300 hasta 1000 °C por la técnica de van der Pauw en presencia de aire atmosférico y de 100 hasta 1000 °C por la técnica de cuatro puntas en atmósferas de aire seco (Praxair grado 0), nitrógeno (Praxair grado 5.0) y oxígeno (Praxair grado 2.6). Ambas técnicas se realizaron en corriente directa (d. c.) y la temperatura se aumento en intervalos de 50 °C con un tiempo de equilibrio de 2 horas entre cada medición.

Metodología Experimental

Los datos se obtuvieron con un multímetro Agilent 34401A y una fuente de corriente Lake Shore 120 current source. La temperatura de la muestra se determinó por medio de un termopar tipo K.

5.6 Análisis térmico

Una vez realizada la caracterización eléctrica resultó necesario verificar si existe cambio en la masa de la muestra al variar la temperatura, además de que es importante determinar la forma en que aumenta su temperatura en función del tiempo comparada con un sólido de referencia.

El análisis termogravimétrico investiga las propiedades de los sólidos en función del cambio en la temperatura. Este tipo de técnicas son útiles para la investigación a fin de determinar los cambios de fase, descomposición, pérdidas de oxígeno o agua y para construir diagramas de fase.

Se usó la mitad de una pastilla con composición $\text{Ce}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Nb}_3\text{O}_9$ en polvo para llevar a cabo los análisis térmicos.

5.6.1 Análisis termogravimétrico

TGA (Thermogravimetric analysis) por sus siglas en inglés. En este experimento, el peso de la muestra se monitorea contra paso del tiempo mientras se incrementa la temperatura a una velocidad controlada. La pérdida de moléculas de disolvente unidas en la cristalización de ciertos compuestos, la pérdida de moléculas volátiles como oxígeno o la descomposición del compuesto se muestran como una disminución en un diagrama de % de masa de la muestra en función de la temperatura. Mientras que procesos como la oxidación o la adsorción de gas se muestran como aumentos de masa. El gráfico de TGA para KNO_3 se muestra en la figura 39, desde el comienzo del análisis hasta cerca de 550°C se observa una pequeña pérdida de masa debida probablemente a la liberación de agua adsorbida, por arriba de 550°C hay una dramática caída en el diagrama cuando comienza la descomposición de la muestra.

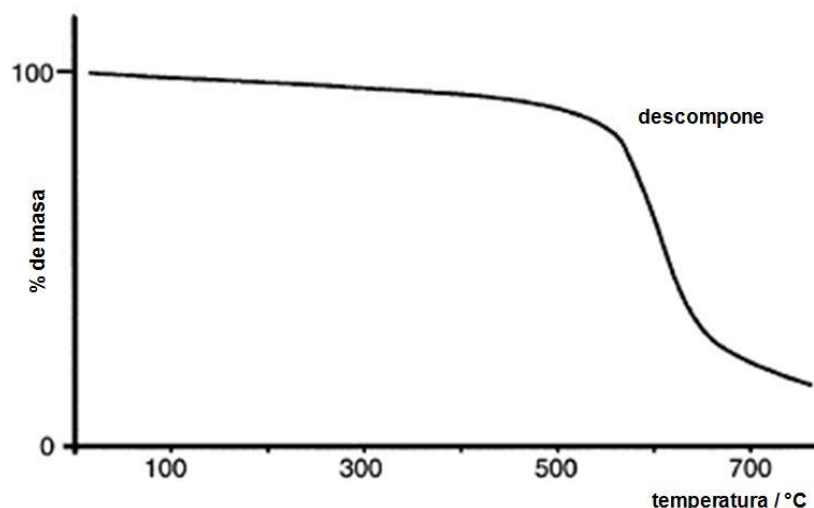


Figura 39. TGA para KNO₃.

5.6.2 Análisis térmico diferencial

DTA (*Differential Thermal Analysis*) por sus siglas en inglés. Para que un cambio de fase tenga lugar debe liberar o absorber energía. En un experimento DTA la muestra es colocada en una de las cámaras, mientras que un sólido de referencia, que no presenta cambios de fase en el intervalo de análisis, se coloca en otra. Ambas cámaras son calentadas en un horno con incrementos de temperatura iguales y de manera uniforme. Se monitorea la diferencia en la temperatura de las dos muestras contra el tiempo.

Cualquier reacción en la muestra queda representada con un pico en un gráfico de la diferencia de la temperatura contra el aumento en ésta durante el análisis. Las reacciones exotérmicas dan un incremento en la temperatura, las endotérmicas un decremento. De acuerdo con lo anterior los picos para ambos procesos aparecen en direcciones opuestas.

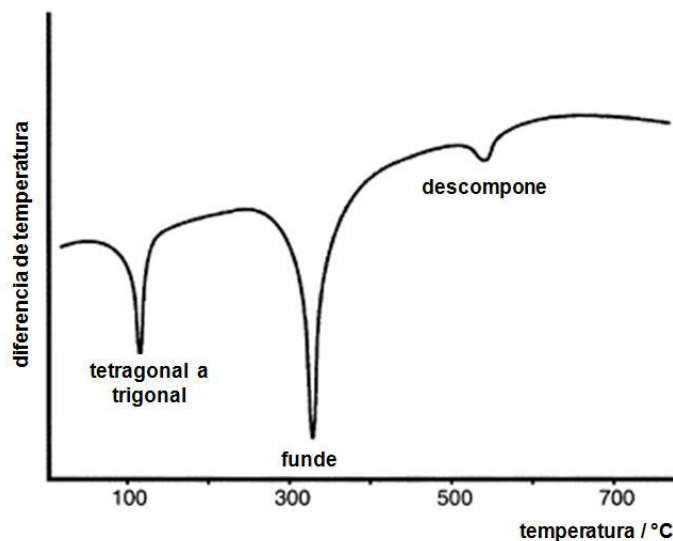


Figura 40. DTA para KNO₃.

Metodología Experimental

En la figura 40 se muestra un DTA con tres procesos exotérmicos de KNO_3 . Primero hay un cambio de fase de tetragonal a trigonal a $129\text{ }^\circ\text{C}$, después el compuesto funde a $334\text{ }^\circ\text{C}$ y por último hay descomposición por arriba de $550\text{ }^\circ\text{C}$.

5.7 Espectroscopía Raman

El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir un haz de luz monocromático sobre él.

Se realizaron análisis de espectroscopía Raman con tal de encontrar diferencias entre las mediciones de una muestra a alta temperatura y la misma a una temperatura inferior. La mitad restante de la pastilla de $\text{Ce}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Nb}_3\text{O}_9$ se partió a la mitad, una de las partes se mantuvo a $500\text{ }^\circ\text{C}$ y la otra a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas. Al momento de terminar el calentamiento las mitades se templaron con nitrógeno líquido. Si hay diferencia estructural entre las muestras se obtendrán diferentes espectros para cada una de ellas.

5.7.1 Fenómeno Raman

El fenómeno conocido como efecto Raman fue descubierto por el físico hindú Chandrasekhara Venkata Raman en 1928, ganando el premio Nobel de física en 1930 por dicho descubrimiento. Este científico dió nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. Sus estudios sobre este fenómeno se inspiraron en los trabajos realizados anteriormente por Rayleigh. A diferencia de Rayleigh que afirmaba que el color azul del mar no es más que el azul del cielo visto en reflexión, Raman realizó un experimento sencillo mediante el que pudo demostrar que el color azul del agua procedía de un fenómeno propio, posteriormente explicado como la dispersión de la luz debido a su interacción con las moléculas de agua.

El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra, cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por esta. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia.

Metodología Experimental

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de las masas de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Planck) mucho mayor a la diferencia de energía de dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, chocan con ella, la mayor parte atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados. Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva transitoriamente a la molécula a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

Pueden distinguirse los siguientes casos:

- *Dispersión Rayleigh*: si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético.
- *Dispersión Raman*: si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico ya que existe transferencia de energía entre el fotón y la molécula. Pueden ocurrir dos fenómenos diferentes:
 - *Dispersión Raman Stokes*: cuando se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no

Metodología Experimental

permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente. El fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$.

- *Dispersión Raman anti-Stokes*: cuando se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón. Antes del choque la molécula no se encontraba en su estado de vibración fundamental y pasa a éste transfiriendo energía al fotón que es dispersado con una frecuencia $\nu_0 + \nu_r$.

Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

Un espectro Raman recoge estos fenómenos, representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} .

$$\nu = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (5.16)$$

En la figura 41 se muestra un espectro Raman formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y Raman anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh.

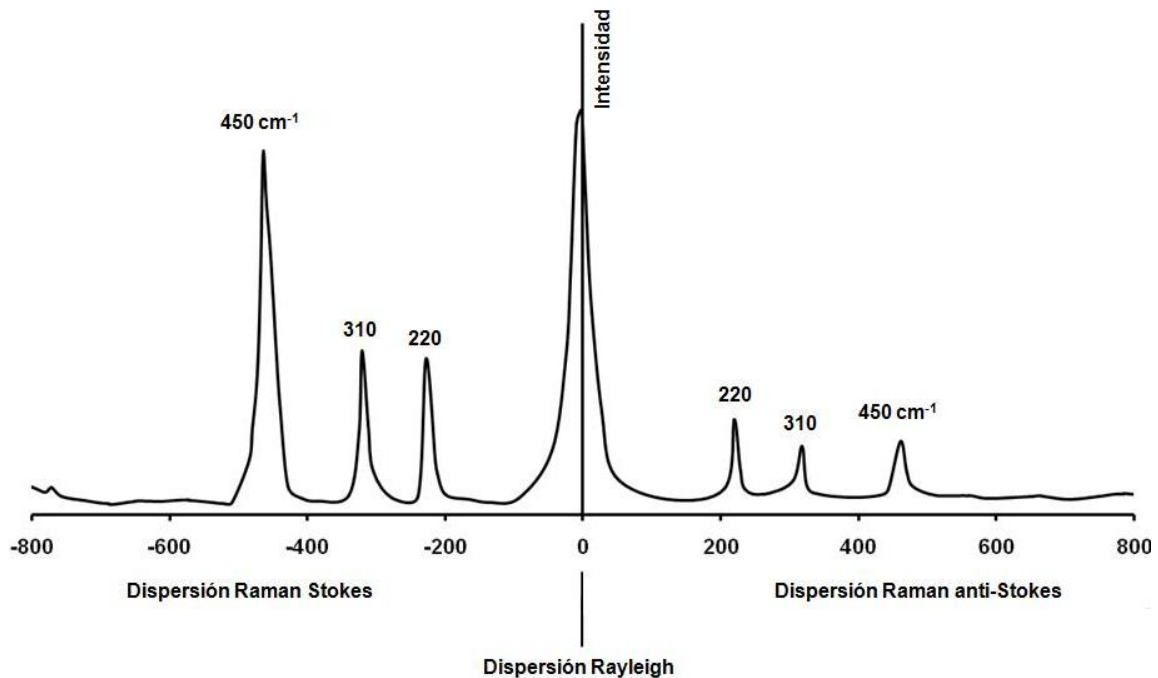


Figura 41. Bandas Rayleigh, Stokes y anti-Stokes .

Como a temperatura ambiente el 99% de las moléculas se encuentran en su estado de menor energía, la probabilidad de que ocurra dispersión Raman anti-Stokes es mucho menor a aquella para que ocurra dispersión Raman Stokes. Por lo anterior, habitualmente se mide el efecto Stokes solamente y se representa en la parte positiva del eje.

6. Resultados y Discusión

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de cada una de las técnicas de caracterización realizadas. Además, cada apartado contiene una discusión sobre lo encontrado.

6.1 Síntesis

La mezcla de los óxidos se realizó con las cantidades estequiométricas respectivas a fin de obtener 5 g de cada $Ce_xY_{1-x}Nb_3O_9$ (con $x= 0.975, 0.950$ y 0.925). Al llevar a cabo el empastillado, la mezcla se dividió en tres partes iguales obteniéndose 3 pastillas de cada composición. Las pastillas eran de color blanco antes de someterlas al tratamiento térmico y luego de 5 días a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ obtienen color negro. Todas las pastillas sintetizadas tienen exactamente la misma apariencia y color.

6.2 Densidad

Los materiales usados en dispositivos como membranas de separación, sensores de gases o celdas de combustible deben ser densos y no presentar grietas ni poros. Resulta importante entonces que después de ser prensados, los materiales sean densos ($> 50\%$) además de no tener defectos de ningún tipo, con esto también logramos que la caracterización sea confiable.

Después de prensar cada pastilla, se cuidó que no tuviera fracturas y que no fueran quebradizas, pues se obtienen mejores materiales si las pastillas son mecánicamente estables antes del tratamiento térmico.

Los valores de densidad de las pastillas antes del sinterizado (cuerpo verde) y después de este se presentan en la tabla 5.

Resultados y Discusión

'x' $Ce_xY_{1-x}Nb_3O_9$	ρ (g/cm ³) cuerpo verde	% de ρ alcanzada	ρ (g/cm ³) luego del sinterizado	% de ρ alcanzada
0.975	3.47	66.86	4.68	90.17
0.95	3.53	68.02	4.76	91.71
0.925	3.56	68.59	4.94	95.18

Tabla 5. Densidad de las pastillas antes y después del tratamiento térmico.

Se puede ver que los valores de densidad de cuerpo verde de las muestras comparados con el valor de densidad teórico son mayores del 50%. En la tabla se puede notar que la densidad para las pastillas luego del sinterizado es superior al 90% en los tres casos, además de que ninguna presenta fracturas ni fragilidad. Por lo anterior sabemos que las pastillas son de buena calidad.

6.3 Caracterización estructural

Los difractogramas obtenidos se muestran en las figuras 42 a 44.

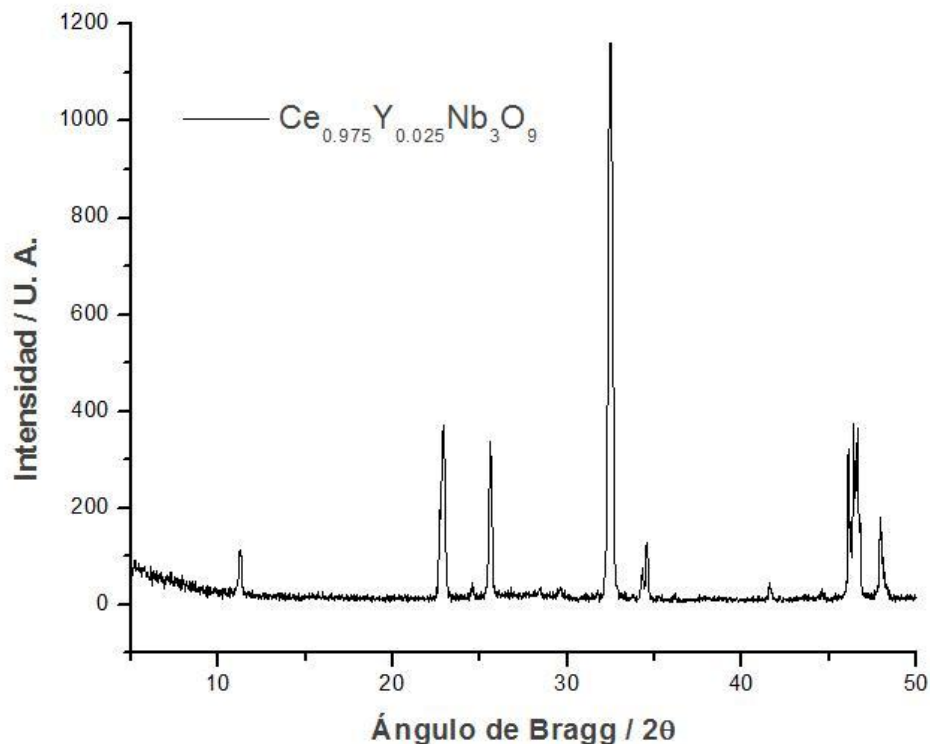


Figura 42. Patrón de difracción de rayos X para $Ce_{0.975}Y_{0.025}Nb_3O_9$.

Resultados y Discusión

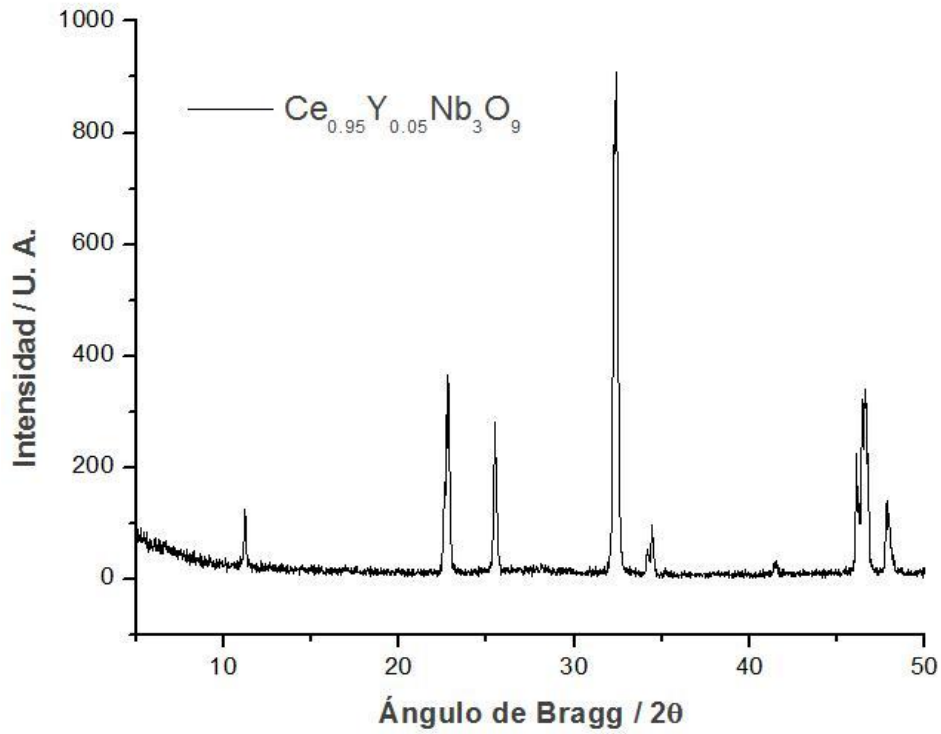


Figura 43. Patrón de difracción de rayos X para $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_3\text{O}_9$.

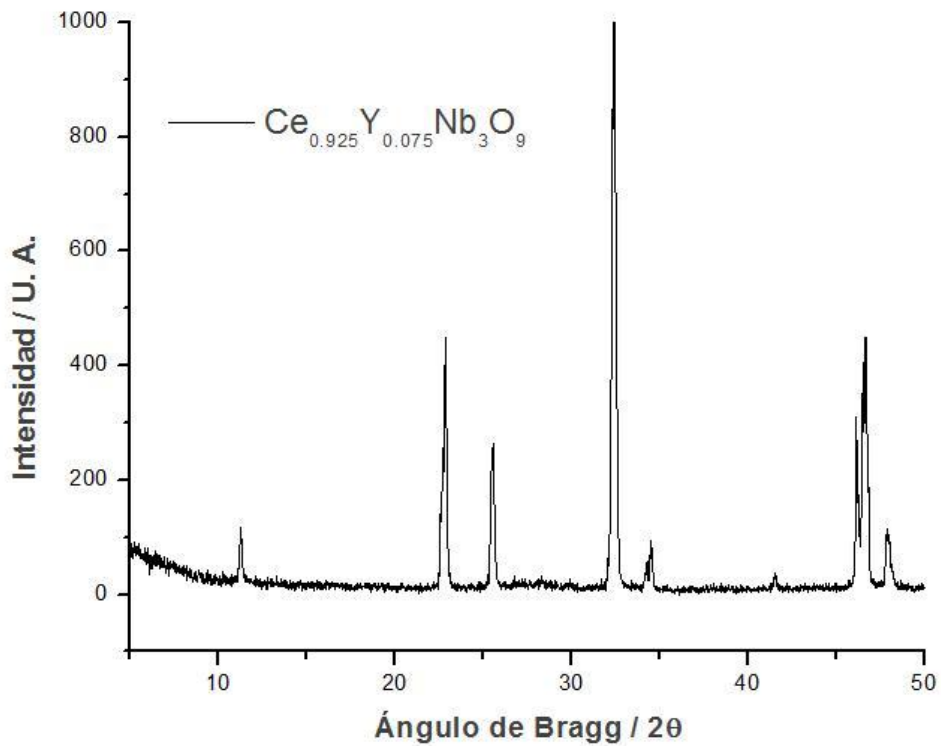


Figura 44. Patrón de difracción de rayos X para $\text{Ce}_{0.925}\text{Y}_{0.075}\text{Nb}_3\text{O}_9$.

Resultados y Discusión

En los 3 difractogramas anteriores se pueden observar las señales que representan a la perovskita de cerio y niobio. En ninguno de estos hay señales que no sean las características y no existe señal alguna de trazas de niobato de cerio (CeNbO_4) que es una impureza que indicaría que la reacción no fue completa o que la estequiometría no fue la adecuada.

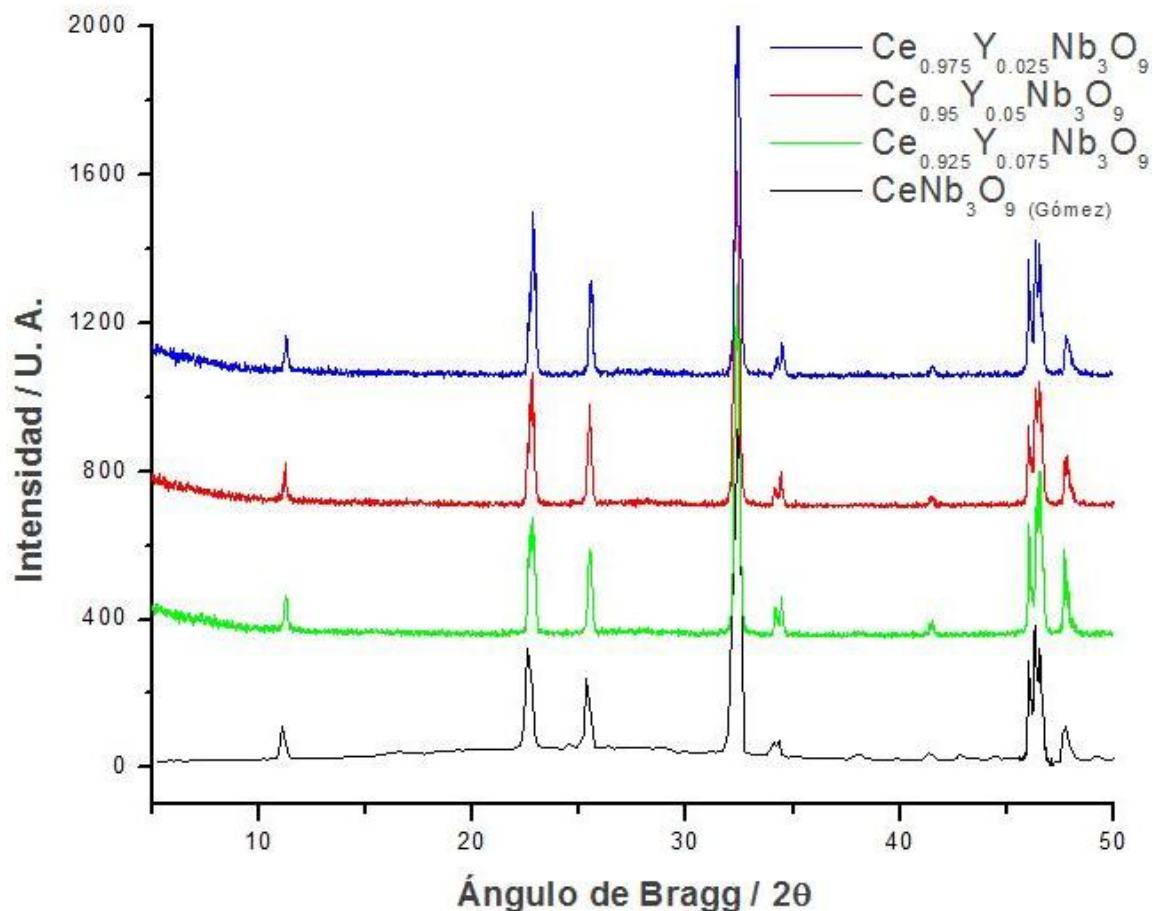


Figura 45. Comparación de las señales de los $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_9$ con las de CeNb_3O_9 de Gómez.

Como se puede observar en la figura 45 las señales de los compuestos dopados con itrio son exactamente las mismas que las obtenidas por Gómez^[48] para el compuesto sin dopar. Se infiere que la sustitución de los átomos de itrio por los de cerio fue exitosa y que los $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_9$ tienen estructura perovskita en la que los átomos de niobio se encuentran dentro de un octaedro de oxígenos, mientras que los átomos de cerio e itrio están en el centro de 8 octaedros (esto se puede ver en la figura 51).

Resultados y Discusión

A continuación se hará un pequeño análisis de los difractogramas obtenidos a fin de establecer el grado de simetría de los $Ce_xY_{1-x}Nb_3O_9$ en dependencia de la cantidad de dopante.

Para el $CeNb_3O_9$ se reportó la estructura tetragonal con grupo espacial P4/mmm por Iyer y Smith ^[46]. Gómez realizó el refinamiento de los patrones de difracción de rayos X por el método de Rietveld para el mismo compuesto y sus resultados demuestran que la celda tetragonal con grupo espacial P4/mmm no representa al sistema estudiado. En cambio, encontró que el mejor ajuste se presenta con la celda ortorrómbica con grupo espacial Cmmm.

Debido a que los resultados del refinamiento por el método Rietveld para el compuesto $CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$ no eran concluyentes, Gómez se apoyó en el método gráfico a fin de discernir si el compuesto presenta celda monoclinica u ortorrómbica. En la figura 46 se muestran los mismos segmentos del patrón de difracción de $CeNb_3O_9$ y del compuesto dopado con magnesio.

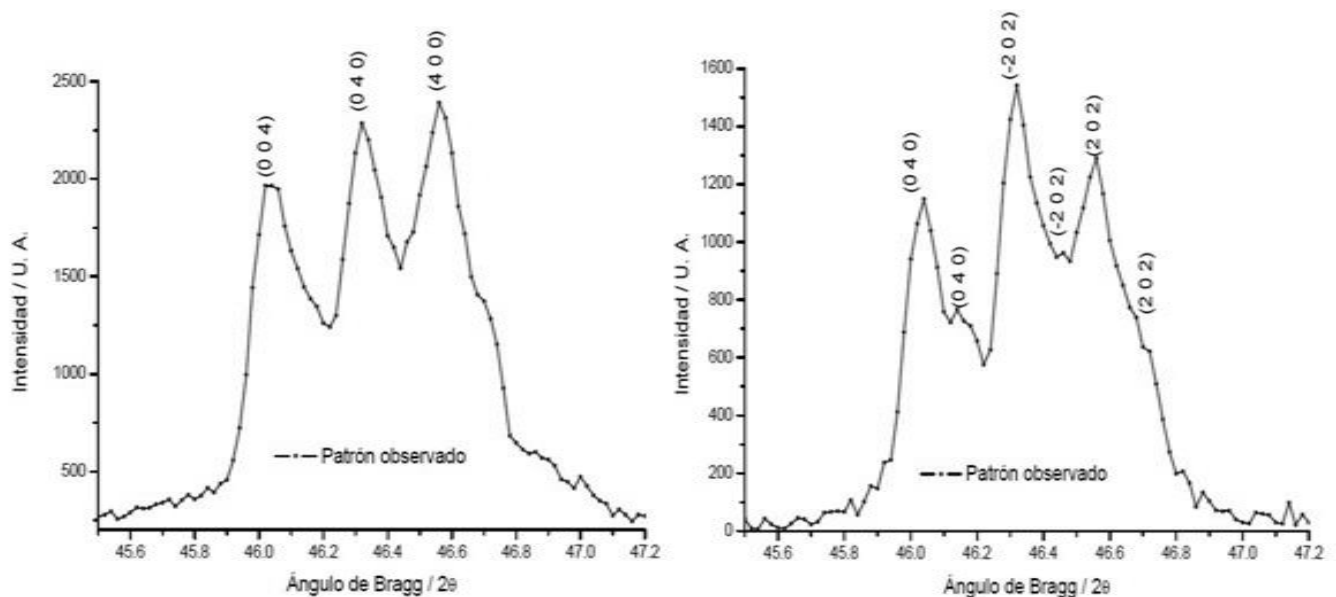


Figura 46. Mismo segmento del patrón de difracción de $CeNb_3O_9$ (Izquierda) y $CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$ (Derecha) ^[48].

En el segmento de $CeNb_3O_9$ se pueden observar las difracciones correspondientes a la familia de planos (004), (040) y (400) de la celda ortorrómbica.

Resultados y Discusión

La triada de reflexiones indica que la celda posee los parámetros de red a , b y c diferentes entre sí.

En el caso del segmento de $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955}$ se puede considerar que el compuesto tiene celda monoclinica en la que los parámetros a , b y c son diferentes entre sí y además, tiene un ángulo diferente de 90° , lo que justifica el doblete de las señales [48].

Al observar el mismo segmento del patrón de difracción para $\text{Ce}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Nb}_3\text{O}_9$ se puede notar que las señales son las mismas que las presentadas por $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955}$. En la figura 47 se muestran los segmentos comparados de los compuestos mencionados.

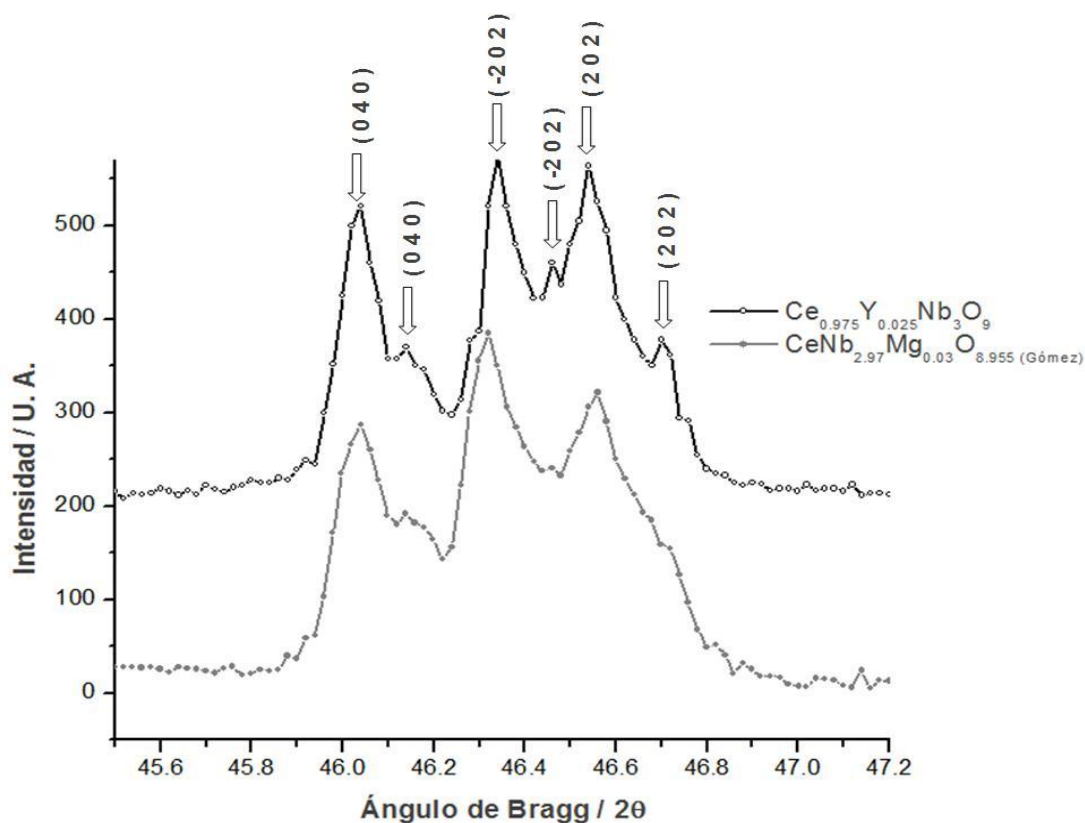


Figura 47. Mismo segmento del patrón de difracción de $\text{Ce}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Nb}_3\text{O}_9$ y $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955}$.

De lo anterior se puede concluir que ambos compuestos tienen el mismo sistema cristalino, monoclinico.

Resultados y Discusión

En las figuras 48 y 49 se muestra el mismo segmento del patrón de difracción para $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_3\text{O}_9$ y $\text{Ce}_{0.925}\text{Y}_{0.075}\text{Nb}_3\text{O}_9$.

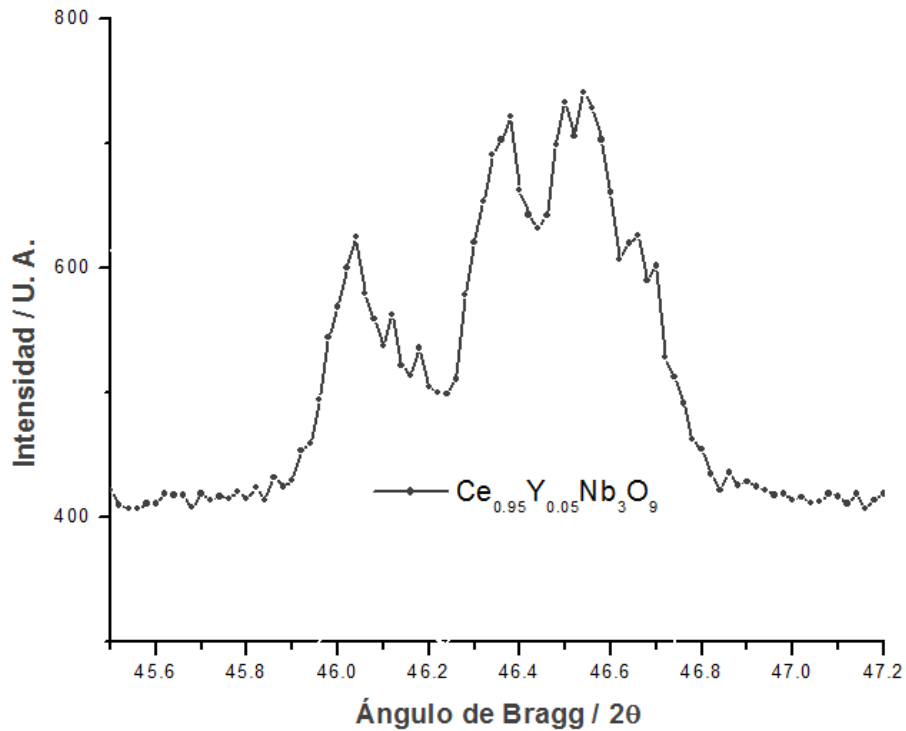


Figura 48. Segmento del patrón de difracción de $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_3\text{O}_9$.

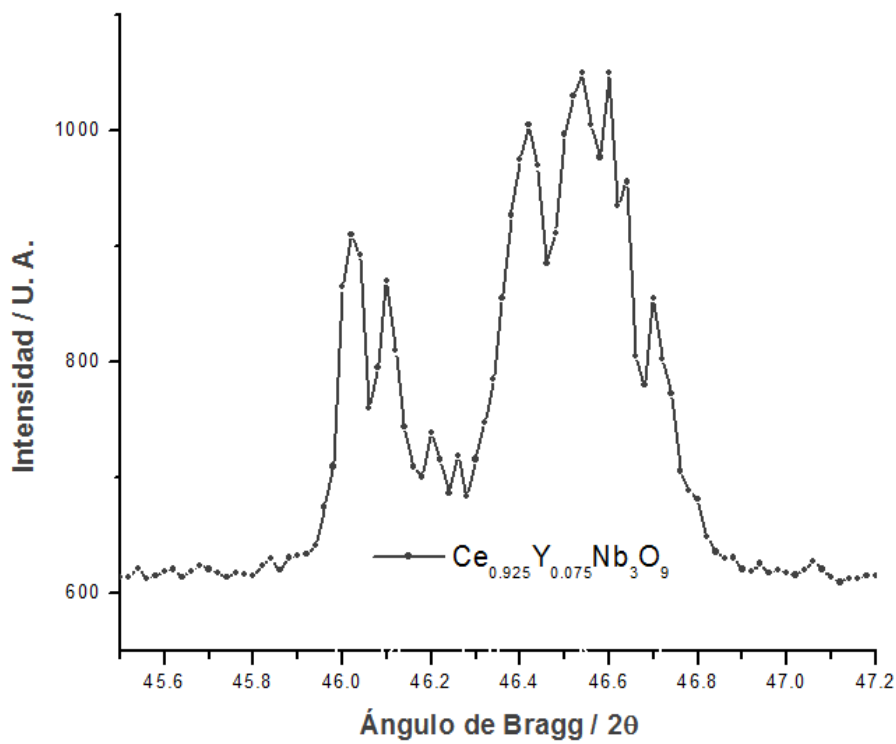


Figura 49. Segmento del patrón de difracción de $\text{Ce}_{0.925}\text{Y}_{0.075}\text{Nb}_3\text{O}_9$.

Resultados y Discusión

Como primer acercamiento se destaca que aumenta el número de señales en el segmento del patrón de difracción a medida que aumenta el porcentaje de dopante en la muestra. Esto indica que la simetría del sistema disminuye al aumentar la cantidad de itrio. En la figura 50 se muestran los segmentos del patrón de difracción tanto de los $Ce_xY_{1-x}Nb_3O_9$ como de $CeNb_3O_9$ y $CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$.

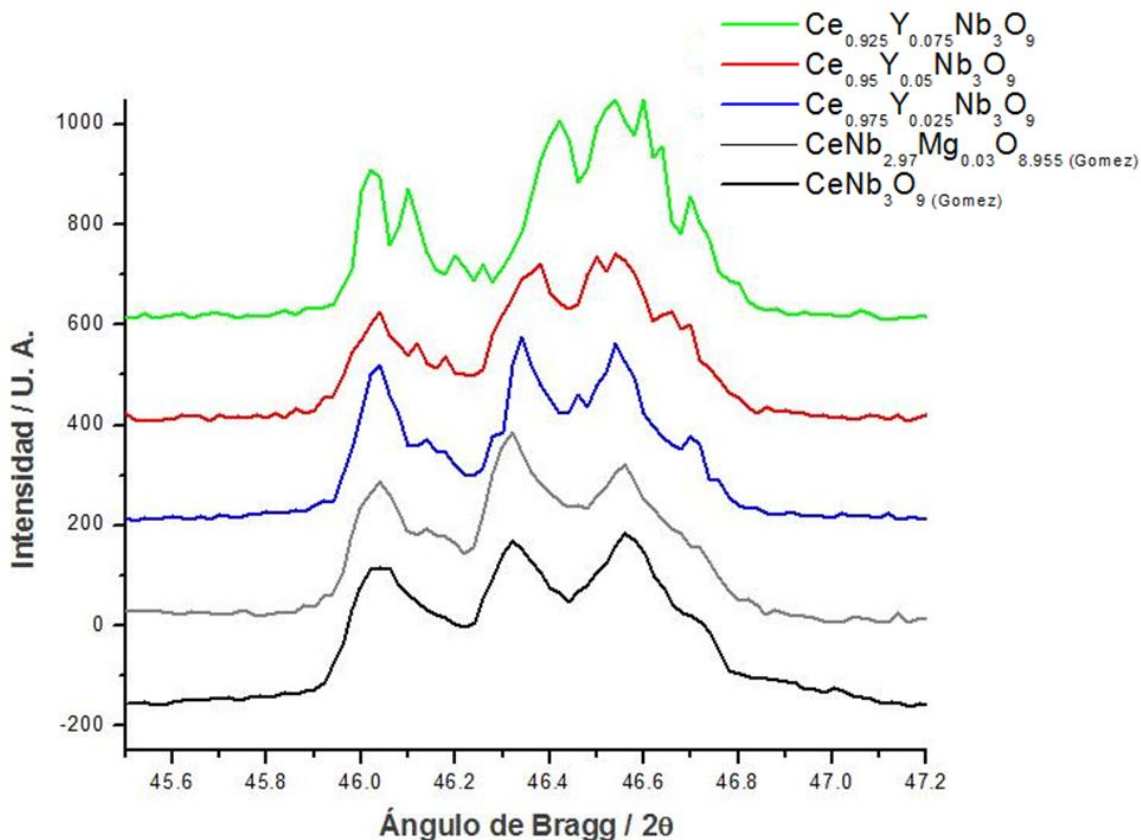


Figura 50. Comparación del patrón de difracción de los $Ce_xY_{1-x}Nb_3O_9$ con $CeNb_3O_9$ y $CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$ de Gómez.

En la figura 50 se puede observar como los pequeños picos observados en los segmentos de difractograma tanto de $CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$ como de $Ce_{0.975}Y_{0.025}Nb_3O_9$ se van definiendo mientras se avanza hacia arriba en la imagen, mientras aumenta la cantidad de dopante.

De lo anterior se concluye que el compuesto con $x=0.975$ tiene celda monoclinica y la simetría en la estructura de los $Ce_xY_{1-x}Nb_3O_9$ disminuye a medida que decrece el valor de x .

Resultados y Discusión

De los datos cristalográficos de Gómez para $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955}$ se generó la figura 51 que muestra la estructura perovskita deficiente en cationes A con celda unitaria monoclinica. Misma estructura para $\text{Ce}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Nb}_3\text{O}_9$.

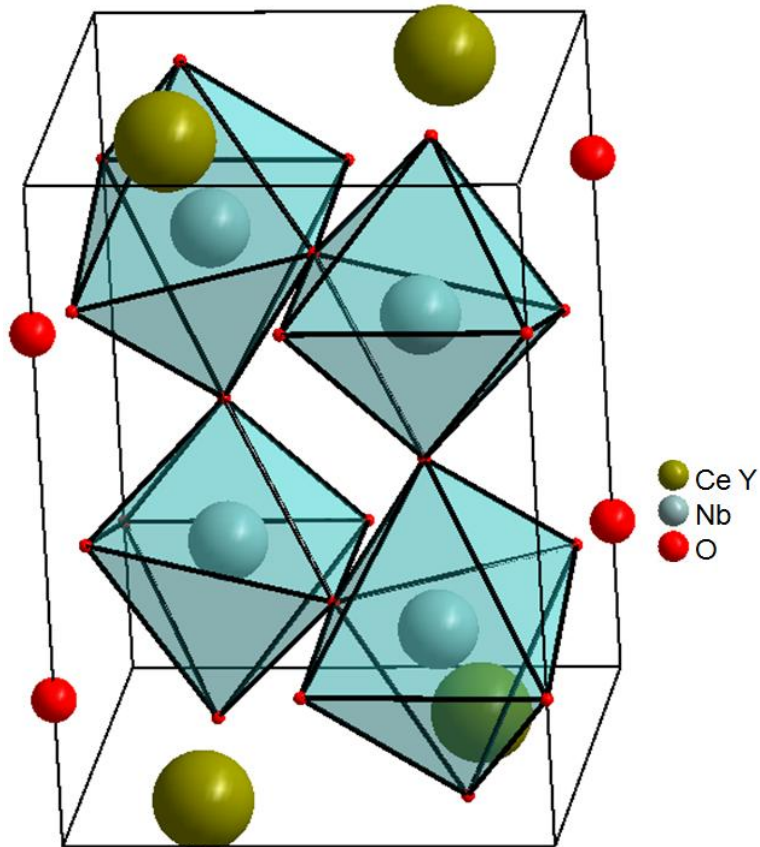


Figura 51. Celda unitaria monoclinica de $\text{Ce}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Nb}_3\text{O}_9$.

En la figura 52 se puede observar con mayor claridad la ausencia de cationes A en el plano (002). Con sombreado azul claro se representan los planos (002) de cada grupo de celdas.

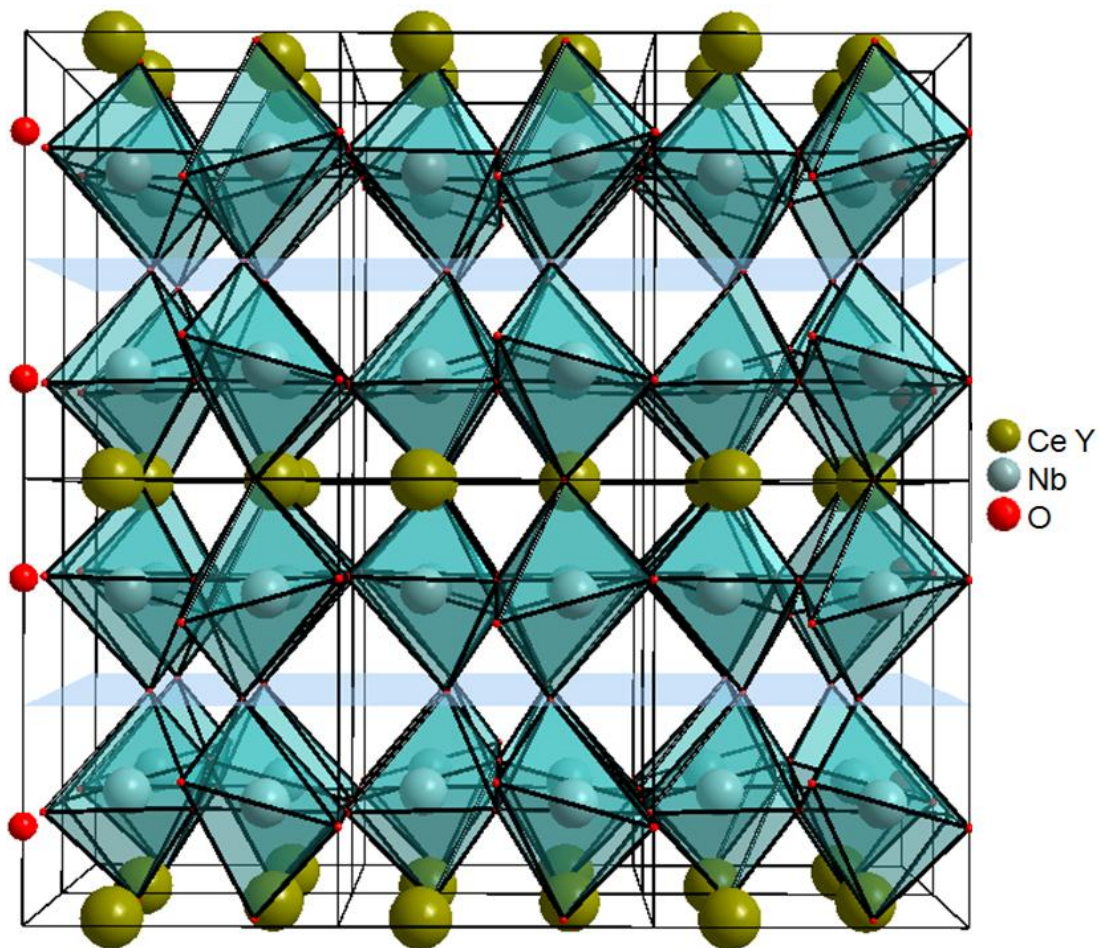


Figura 52. Representación de 3x2x2 celdas unitarias. Se observa la ausencia de átomos de cerio en el plano (002) de cada celda.

6.4 Microscopía

Una de las pastillas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_3\text{O}_9$ se sometió al pulido. Luego de usar la lija de agua en la pastilla se notó una gran diferencia en la superficie. Pasó de áspera a lisa demostrando su alta densidad y dureza ya que en ningún momento sufrió de fracturas o desprendimiento de trozos durante el lijado, estos daños son comunes en otros compuestos como los óxidos de cerio dopados con lantánidos. El color de la superficie siguió siendo negro y sin presentar defecto alguno.

Cuando la superficie llega al pulido a espejo, presenta demasiado brillo y es capaz de reflejar objetos. La figura 53 muestra una imagen de la superficie con pulido a espejo (izquierda) y el objeto que se ve reflejado en ella (derecha), con el cual se capturó la imagen de la izquierda.

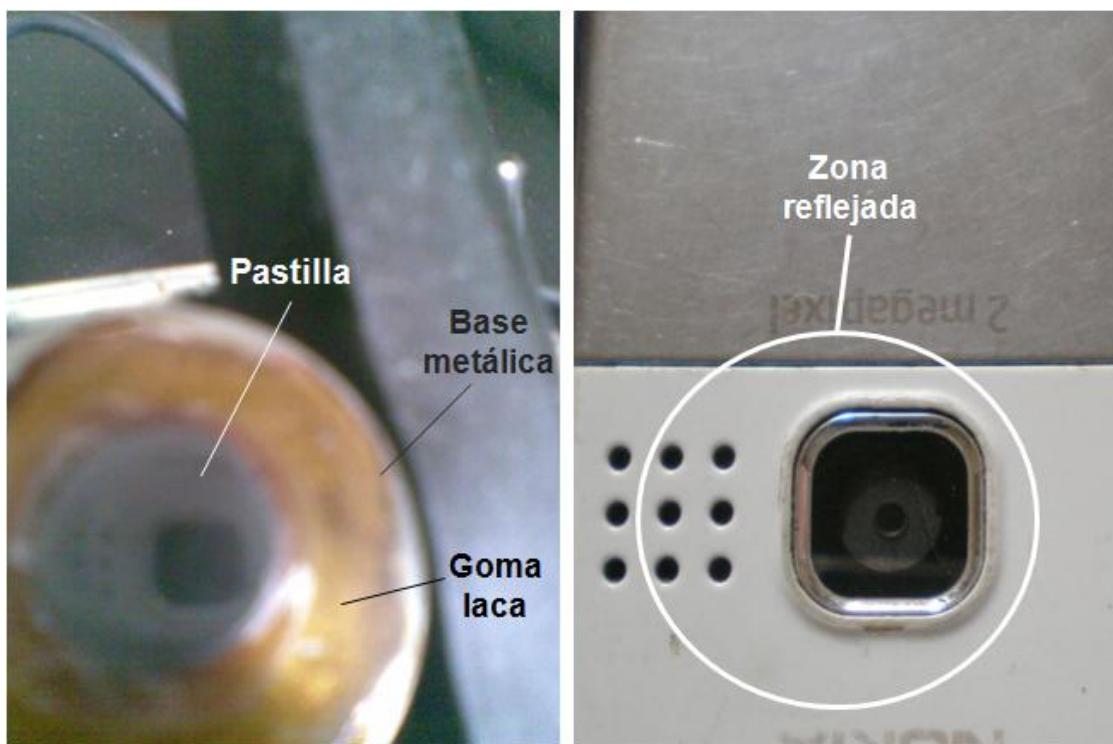


Figura 53. Muestra de $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_3\text{O}_9$ con pulido a espejo (Izquierda), objeto reflejado en la superficie de la pastilla (Derecha).

Luego de cortar la pastilla con una sierra de diamante en 9 trozos se probaron diferentes temperaturas y tiempos de calentamiento a fin de encontrar las condiciones ideales para realizar el ataque térmico. En la tabla 6 se muestran las condiciones usadas.

Trozo de pastilla ($\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_3\text{O}_9$)	Condiciones	
	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
1	1100	36
2	1200	12
3	1200	36
4	1300	12
5	1300	36
6	1350	12
7	1350	36

Tabla 6. Condiciones de ataque para los diferentes trozos de pastilla de $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_3\text{O}_9$.

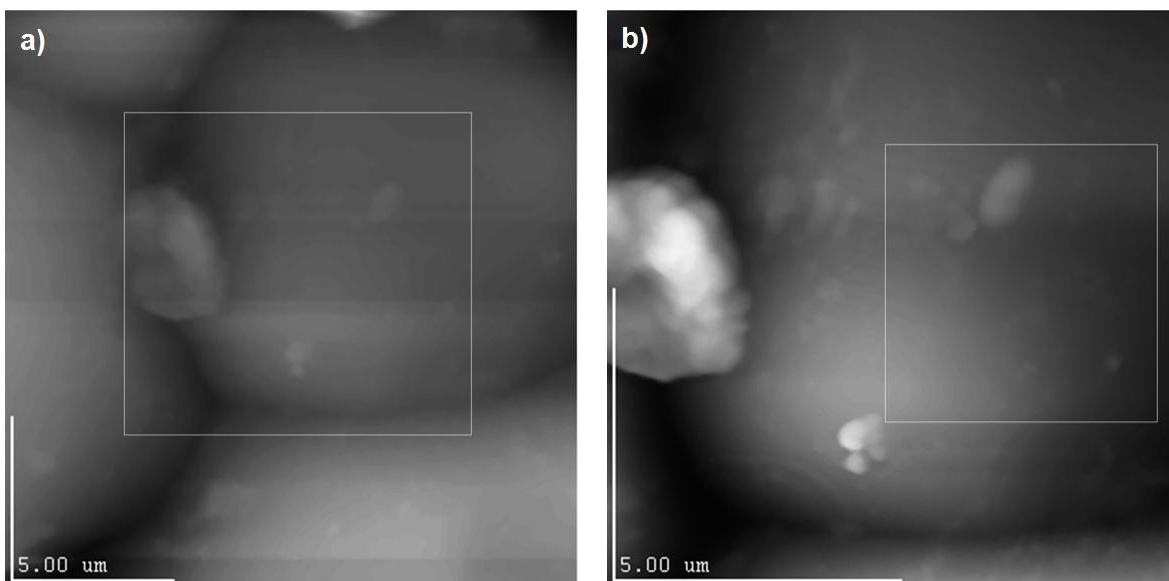
Resultados y Discusión

Uno de los trozos se dejó sin realizar prueba alguna para que sirviera como punto de comparación a fin de saber si las pruebas funcionaban o no.

De acuerdo a la experiencia, un buen ataque térmico se puede llevar a cabo 200 °C por debajo de la temperatura de sinterizado. En el caso de la muestra de composición $Ce_{0.95}Y_{0.05}Nb_3O_9$ las temperaturas menores e iguales a la temperatura de sinterizado con tiempos de hasta 36 horas no surtieron efecto alguno en la apariencia de la superficie (trozos 1 – 5). Recordemos que luego de que el material residual se reincorpora a los granos aledaños, la superficie del trozo debe perder el brillo característico que da el pulido a espejo.

Al no obtener resultados con las pruebas realizadas a los trozos 1 – 5 se decidió superar la temperatura de sinterizado con tal de lograr el ataque térmico. El trozo 6 se dejó por 12 horas a 1350 °C (50 °C arriba de la temperatura de sinterizado), luego de este tiempo se notó que la superficie comenzó a perder el brillo que le da el pulido. Por último, el trozo 7 se dejó por 36 horas a la misma temperatura, luego de este tiempo, la superficie perdió por completo el brillo, lo que significaba que el ataque térmico se había llevado a cabo y el material residual del pulido se había reincorporado a los granos contiguos.

Para realizar el experimento de microscopía se usó el trozo 7. Las imágenes de la figura 54 muestran los resultados obtenidos. Los recuadros blancos marcan el área en la que se realizó el acercamiento para obtener la imagen siguiente.



Resultados y Discusión

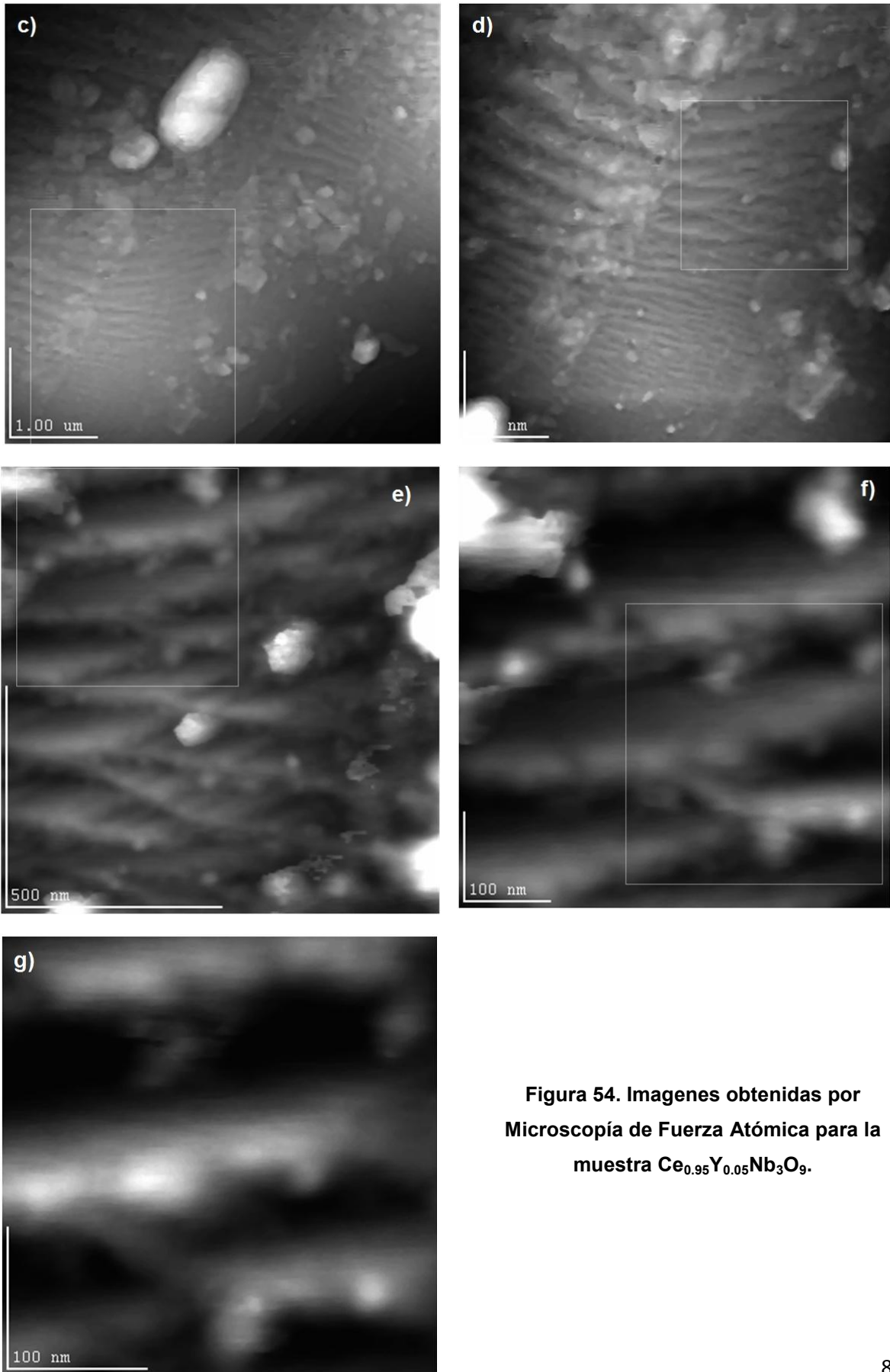


Figura 54. Imágenes obtenidas por Microscopía de Fuerza Atómica para la muestra $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_3\text{O}_9$.

Resultados y Discusión

En primer lugar, es importante mencionar que el proceso de pulido y ataque térmico fue exitoso pues logró revelar la estructura interna del material. En la figura 55 se muestra una imagen obtenida por AFM de como debe verse una superficie pulida (de un material cerámico de $(\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9)_{1-x}(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9)_x$) antes (izquierda) y después (derecha) del ataque térmico ^[51].

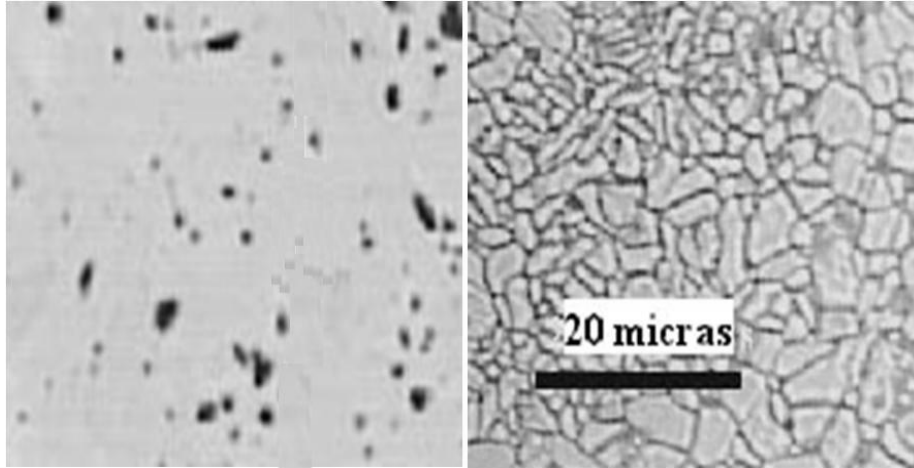


Figura 55. Superficie cerámica pulida antes (Izquierda) y después (Derecha) del ataque térmico ^[51].

Cuando una superficie cerámica virgen se analiza por la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica, las imágenes obtenidas no muestran nada de la estructura interna del material y sólo se observa una superficie amorfa que no nos proporciona información alguna. Es claro que al comparar una imagen como la de la figura 56 con a) de la figura 54, no existe punto de comparación a pesar de que se encuentran a una escala muy similar.

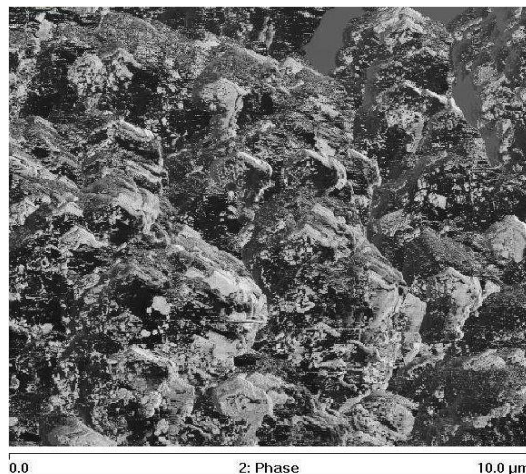


Figura 56. Micrografía obtenida por AFM de una superficie cerámica virgen ^[52].

Resultados y Discusión

Si bien, por el acercamiento de las imágenes obtenidas no se puede estimar con precisión el tamaño promedio de grano, sí se puede decir que éste se encuentra alrededor de los 15 μm de acuerdo con los granos que se pueden observar en la figura 57.

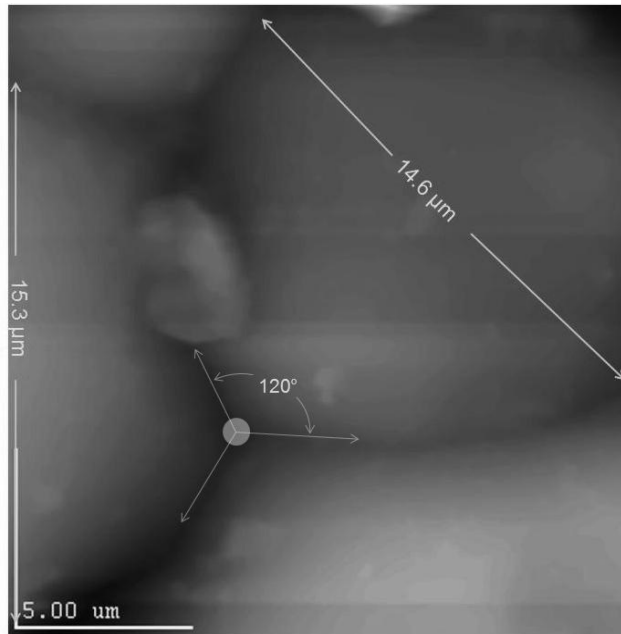


Figura 57. Tamaño de los granos visibles en la micrografía a).

En la figura 57 se puede observar que existe un punto en el cual se unen tres granos, como el ángulo entre ellos es de 120° se dice que corresponde a un sistema de tres granos en equilibrio. Además se observa un pequeño grano incrustado entre dos de los granos mayores, como no parece estar unido al material se piensa que no pertenece a este.

Al realizar el segundo acercamiento, en la micrografía c) se define algo que parecen rugosidades en los granos (como huellas digitales). En las micrografías d – g se buscó observar a detalle dichas rugosidades.

De acuerdo con la micrografía e) se piensa que el grano en observación está constituido de capas, al igual que la estructura cristalina del compuesto como se ve en la figura 52. Se puede sugerir que la dureza presentada por los $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_9$ (con $x=0.975, 0.95, 0.925$) está relacionada con el apilamiento de estas capas en diferentes direcciones a través de la estructura del grano. La dureza es evidente al

cortar las pastillas, pulirlas y de manera general en la preparación de las muestras para las mediciones eléctricas.

Si se tuviera un monocristal del material tendríamos el caso contrario en cuanto a dureza. Este carecería de una constitución en capas que aunada con el hecho de que en su estructura cristalina existiría el plano sin átomos de cerio (figura 52) lo harían un material notablemente frágil.

6.5 Caracterización eléctrica

6.5.1 Técnica de van der Pauw (d. c.)

Los resultados de la caracterización eléctrica por la técnica de van der Pauw se muestran divididos de acuerdo a cada compuesto. Sólo se estudió la conductividad en función de la temperatura en presencia de aire atmosférico. De las líneas obtenidas se calcula la energía de activación implicada en el proceso de conducción.

Para realizar las mediciones de conductividad se hicieron pruebas a temperaturas menores que las mínimas usadas en los experimentos de Gómez. Dichas pruebas mostraron que los materiales presentaban valores aceptables de conductividad a 300 °C, por lo que se decidió usar esta temperatura como límite inferior.

Al realizar las mediciones por esta técnica el procesamiento de los datos resulta sumamente sencillo. Cuando las mediciones se obtienen por la técnica de 4 puntas los datos requieren de un largo proceso. Además, preparar y montar la muestra requiere de menos experiencia en el caso de la técnica de van der Pauw.

6.5.1.1 $\text{Ce}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Nb}_3\text{O}_9$

En la figura 58 se muestra el gráfico de $\ln \sigma T$ contra $\frac{10^3}{T}$ para la muestra con 2.5% de itrio.

Resultados y Discusión

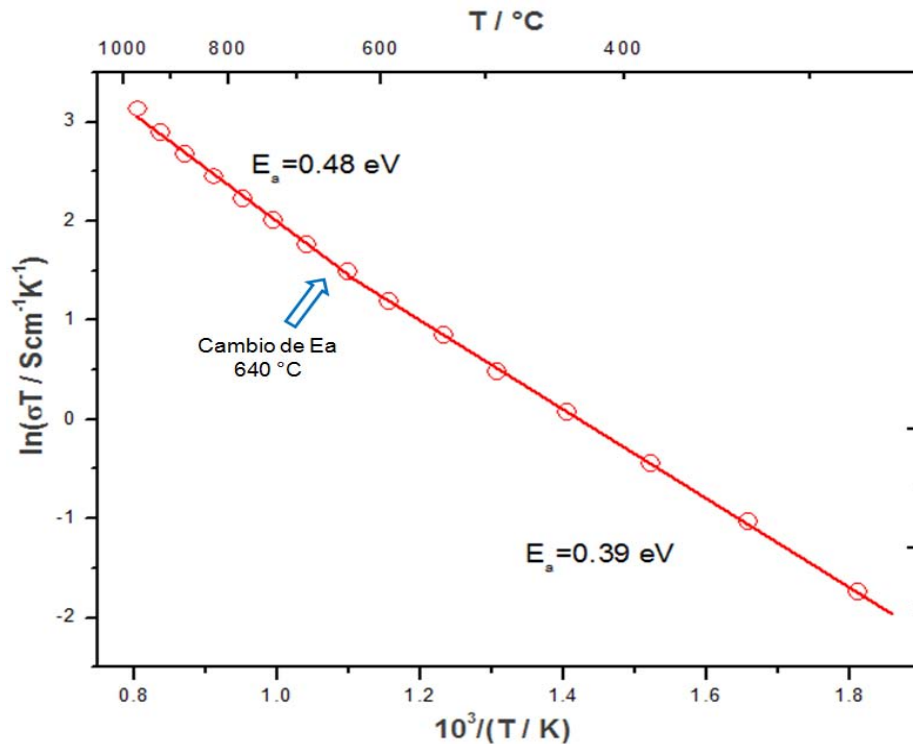


Figura 58. Gráfico de Arrhenius de $\text{Ce}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Nb}_3\text{O}_9$ obtenido por van der Pauw.

En él se puede observar un cambio en la pendiente en el intervalo de temperatura de trabajo. Dicho cambio se encuentra a una temperatura de 640 °C como se observa en el gráfico.

6.5.1.2 $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_3\text{O}_9$

La figura 59 muestra el gráfico de Arrhenius para la muestra con 5% de itrio.

Al igual que el gráfico para la muestra con 2.5% de itrio, esta muestra un cambio en la pendiente pero a una temperatura mayor. El cambio se encuentra en 700 °C como se observa en el gráfico.

Resultados y Discusión

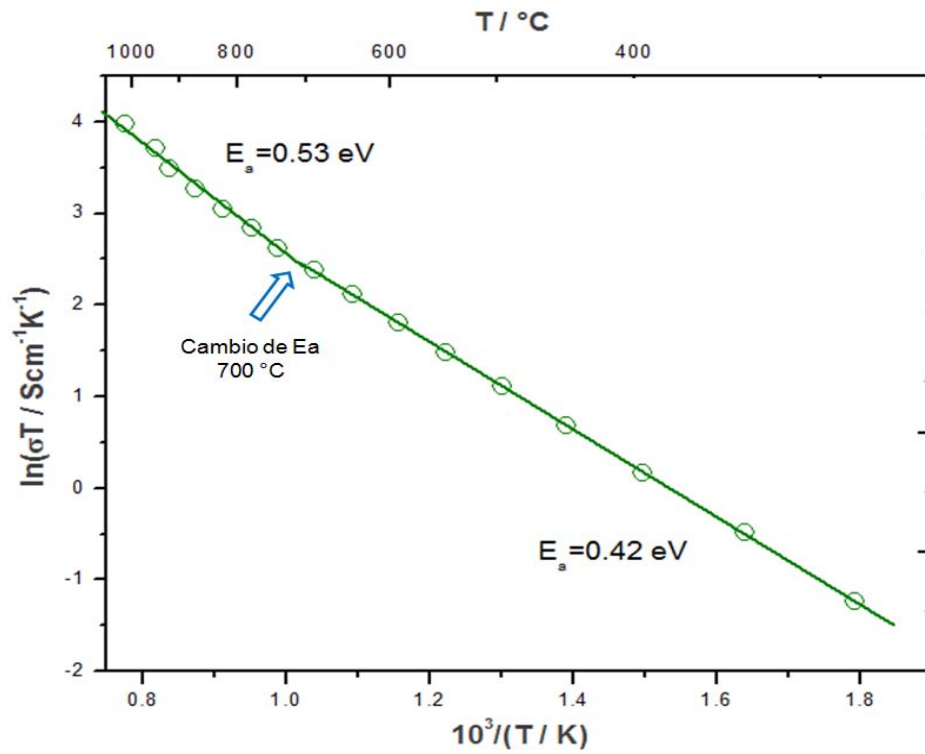


Figura 59. Gráfico de Arrhenius de $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_3\text{O}_9$ obtenido por van der Pauw.

6.5.1.3 $\text{Ce}_{0.925}\text{Y}_{0.075}\text{Nb}_3\text{O}_9$

La figura 60 muestra el gráfico de Arrhenius para la muestra con 7.5% de dopante.

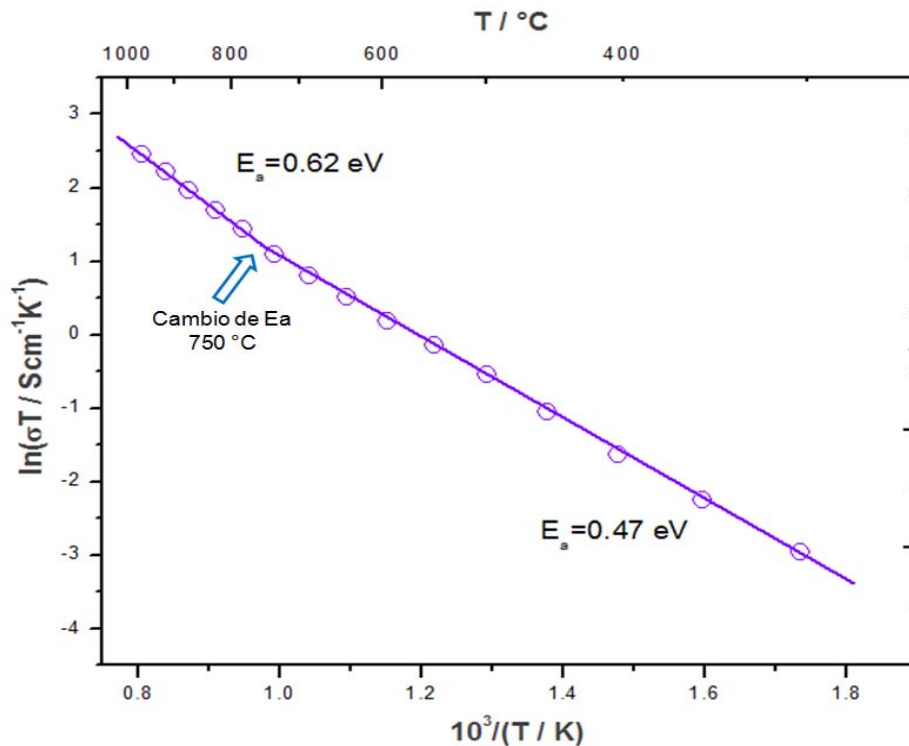


Figura 60. Gráfico de Arrhenius de $\text{Ce}_{0.925}\text{Y}_{0.075}\text{Nb}_3\text{O}_9$ obtenido por van der Pauw.

Resultados y Discusión

En analogía con los dos gráficos anteriores, éste también muestra un cambio en la pendiente. El cambio se encuentra a 750 °C, temperatura superior a la de los dos gráficos con menor porcentaje de dopante.

6.5.1.4 Comparación de los gráficos de van der Pauw

Tras comparar los tres gráficos obtenidos por la técnica de van der Pauw para los $Ce_xY_{1-x}Nb_3O_9$ (con $x = 0.975, 0.95$ y 0.925) se puede ver claramente el comportamiento eléctrico de los materiales al variar el porcentaje de itrio en las muestras.

En la figura 61 se observa que la muestra con 5% de itrio presenta mayor conductividad que aquella con 2.5%. Por otro lado la muestra con 7.5% presenta conductividad menor que las dos anteriores.

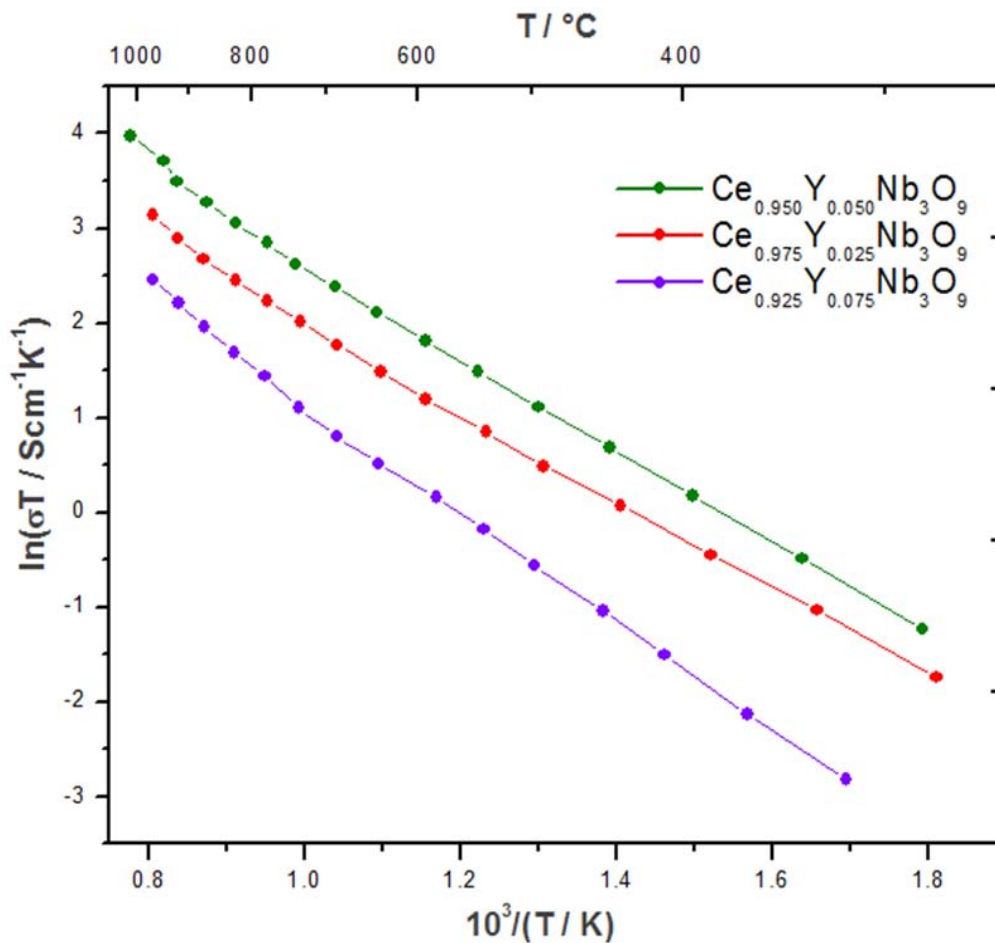


Figura 61. Comparación del comportamiento eléctrico de los $Ce_xY_{1-x}Nb_3O_9$ determinado por la técnica de van der Pauw.

Resultados y Discusión

Este comportamiento podría deberse a que al aumentar la concentración de dopante se aumenta la cantidad de portadores de carga, cualesquiera que sean. Sin embargo, al llegar a cierto límite esto deja de ocurrir y la conductividad es menor comparada con la de las otras dos muestras, esto se revisará más adelante.

6.5.2 Técnica de 4 puntas

Los resultados de la caracterización eléctrica por la técnica de 4 puntas se encuentran divididos de acuerdo a cada compuesto.

6.5.2.1 $\text{Ce}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Nb}_3\text{O}_9$

Tras observar que los materiales presentan valores aceptables de conductividad a 300 °C se decidió disminuir aún más el límite inferior de temperatura hasta los 200 °C. El obtener valores a temperaturas inferiores nos permite definir con mayor precisión el comportamiento eléctrico de las muestras.

Para la muestra con 2.5% de itrio se obtuvieron los gráficos de Arrhenius en atmósferas de aire seco, nitrógeno y oxígeno.

6.5.2.1.1 Conductividad en atmósfera de aire seco (grado 0)

En la figura 62 se presenta el gráfico de Arrhenius para la muestra con 2.5% de itrio en atmósfera de aire seco por la técnica de 4 puntas.

En la parte superior derecha se anexa una gráfica que presenta las rectas de V contra i con las cuales se construyeron las líneas de conductividad.

En esta figura se puede observar que los valores de conductividad, incluso a 200 °C, son perfectamente medibles y continúan respondiendo de acuerdo a la ley de Ohm.

Existe un cambio en la pendiente a una temperatura de 735 °C. La variación representa una diferencia de 0.1 eV en la energía de activación del proceso de conducción entre la sección de baja y la de alta temperatura. La flecha azul en el gráfico muestra el punto de cambio en la pendiente.

Resultados y Discusión

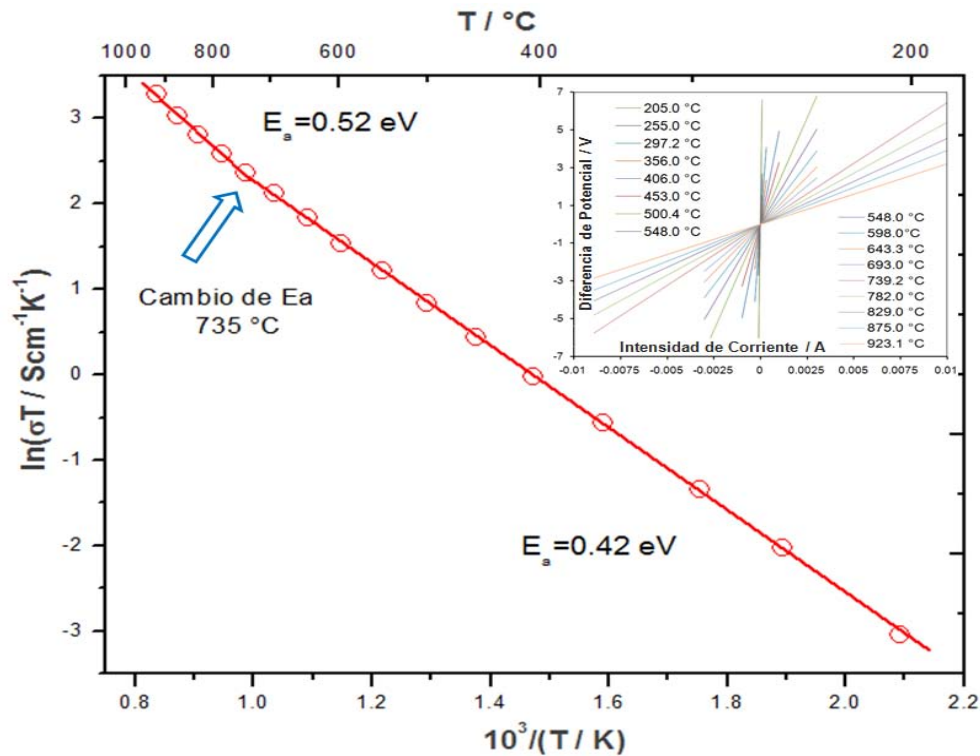


Figura 62. Gráfico de Arrhenius de $\text{Ce}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Nb}_3\text{O}_9$ obtenido por 4 puntas en atmósfera de aire seco.

6.5.2.1.2 Conductividad en atmósfera de nitrógeno (grado 5.0)

La figura 63 muestra el gráfico de $\ln \sigma T$ contra $\frac{10^3}{T}$ para el mismo material en atmósfera de nitrógeno. Como se puede notar, la temperatura inicial se disminuyó una vez más llegando hasta los 100°C . Como en todas las líneas de conductividad anteriores, las mediciones se realizaron cada 50°C con un tiempo de equilibrio de 2 horas. A partir de 200°C esta gráfica es prácticamente idéntica a la de la figura 62, tanto los valores de energía de activación como el punto de cambio en la pendiente se pueden considerar iguales en ambos casos. Sin embargo, resaltan los dos puntos sin tendencia que aparecen por debajo de esta temperatura.

El cambio en la pendiente se encuentra en 730°C y de nuevo la variación representa una diferencia de 0.1 eV en la energía de activación entre la sección de baja y alta temperatura.

Resultados y Discusión

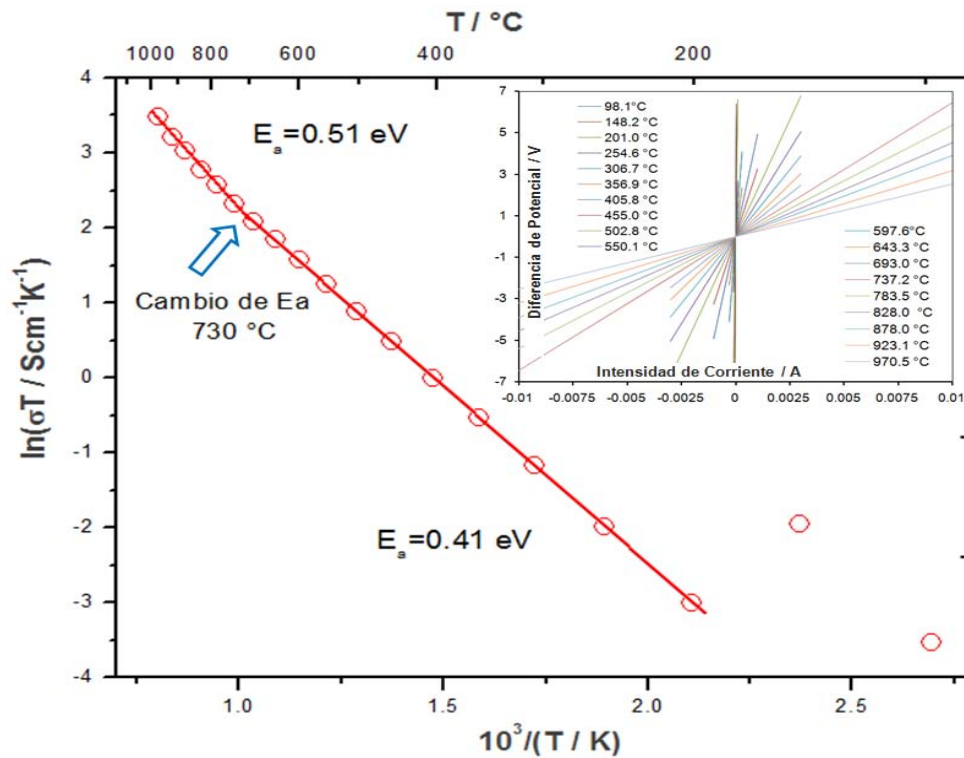


Figura 63. Gráfico de Arrhenius de $\text{Ce}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Nb}_3\text{O}_9$ obtenido por 4 puntas en atmósfera de nitrógeno.

En un principio estos puntos que no ajustan se consideraron como errores, ya fuera en las lecturas de voltaje e intensidad de corriente o en los cálculos al graficar. Tras verificar que todo estaba correcto se procedió a obtener puntos intermedios en el intervalo de 100 a $200 \text{ }^\circ\text{C}$

6.5.2.1.3 Conductividad en atmósfera de oxígeno (grado 2.6)

La figura 64 muestra el gráfico de Arrhenius para $\text{Ce}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Nb}_3\text{O}_9$ ahora en atmósfera de oxígeno. Se puede apreciar que al obtener más puntos para el intervalo de 100 a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ se define otra sección con mayor conductividad.

Resultados y Discusión

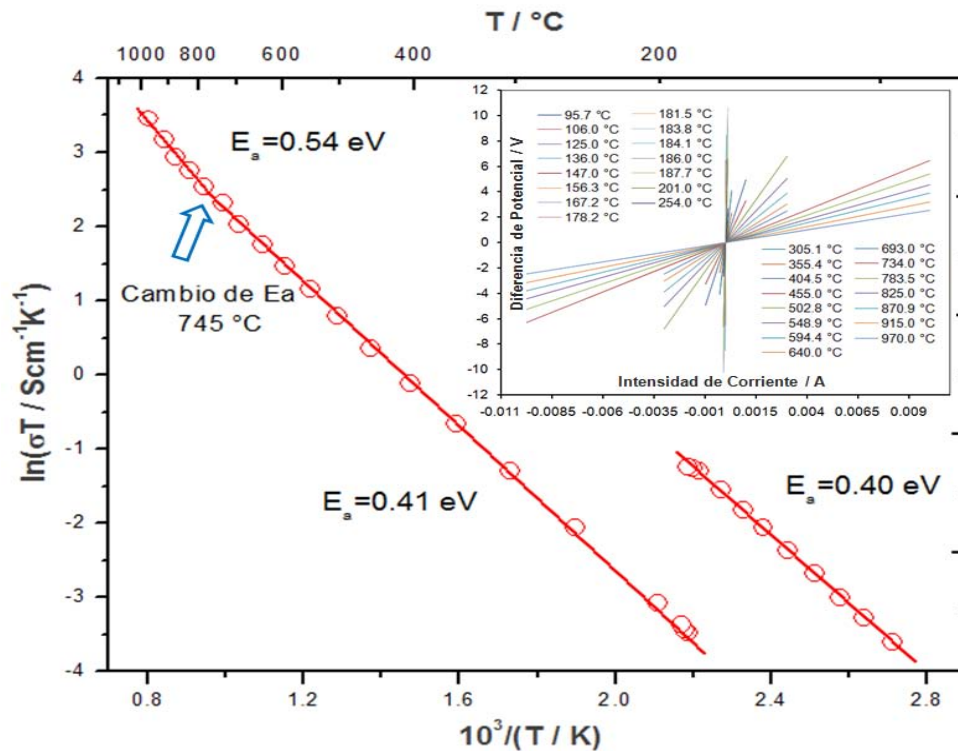


Figura 64. Gráfico de Arrhenius de $\text{Ce}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Nb}_3\text{O}_9$ obtenido por 4 puntas en atmósfera de oxígeno.

Al comparar los valores de conductividad de la nueva sección con aquellos de la anterior ya conocida, encontramos que existe una diferencia de casi un orden de magnitud entre ellos. A una temperatura de $183.8 \text{ }^\circ\text{C}$ la conductividad es de 0.06308 Sm^{-1} mientras que a una temperatura tan sólo $0.4 \text{ }^\circ\text{C}$ mayor ($184.1 \text{ }^\circ\text{C}$) la conductividad cae hasta 0.00679 Sm^{-1} .

Resulta importante destacar que tanto la sección de alta (antes de $183.8 \text{ }^\circ\text{C}$) como la de baja conductividad (después de $184.1 \text{ }^\circ\text{C}$) presentan prácticamente el mismo valor de pendiente y, por lo tanto, de energía de activación. Esto apunta a que de alguna manera el mecanismo de transporte cambia pero muy probablemente el portador de carga es el mismo.

La figura 65 presenta un acercamiento de la zona en la que ocurre el cambio. Se puede ver que los puntos de mayor conductividad pierden la tendencia y comienzan a flexionarse antes de la caída de conductividad.

Resultados y Discusión

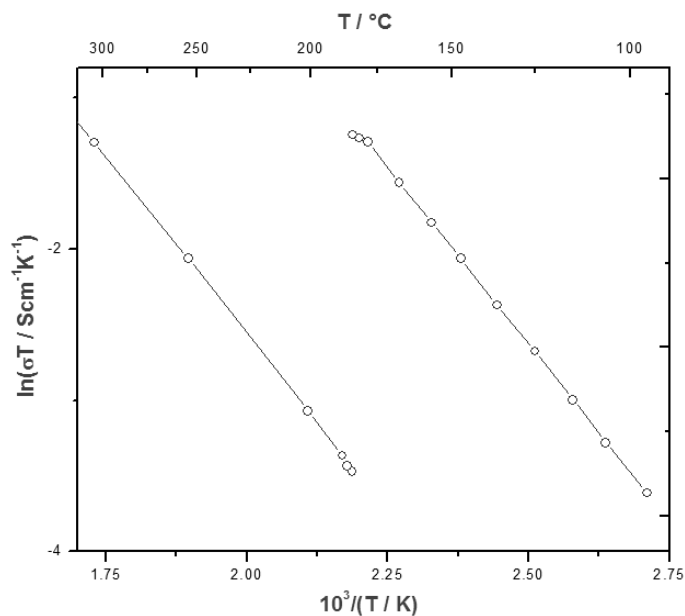


Figura 65. Acercamiento en la zona de cambio en la conductividad.

6.5.2.1.4 Comparación de los gráficos de $\text{Ce}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Nb}_3\text{O}_9$ de 4 Puntas

En la figura 66 se comparan las mediciones obtenidas por la técnica de 4 puntas con tal de observar si existe algún efecto sobre el comportamiento eléctrico de $\text{Ce}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Nb}_3\text{O}_9$ al cambiar de atmósfera.

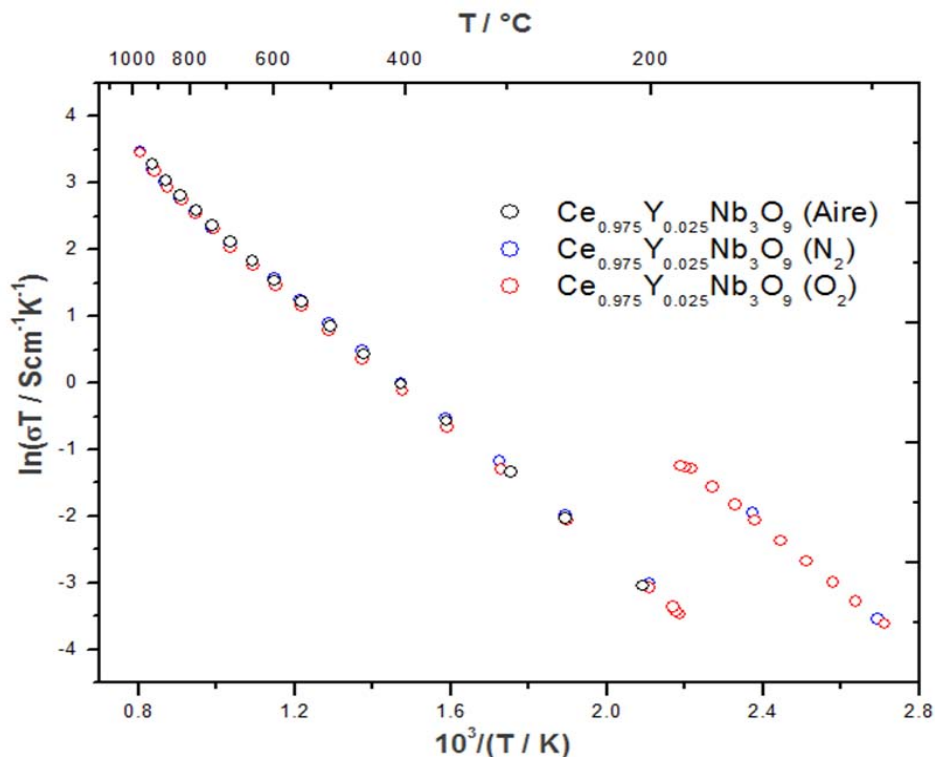


Figura 66. Comparación del comportamiento eléctrico de $\text{Ce}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Nb}_3\text{O}_9$ determinado por la técnica de 4 puntas al cambiar de atmósfera.

Resultados y Discusión

A la escala a la que se presentan los datos resulta imposible encontrar diferencia alguna entre las 3 gráficas. En la figura 67 se muestra el mismo gráfico pero los datos se representan con líneas delgadas.

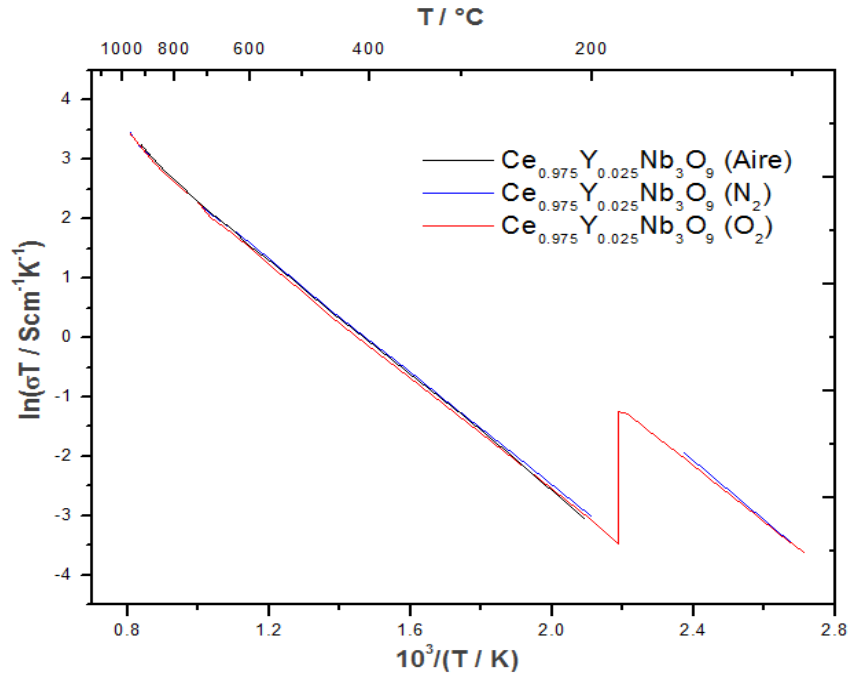


Figura 67. Representación con líneas de la figura 66.

Si se hacen acercamientos a las zonas de alta y baja temperatura se puede observar una ligera diferencia entre las líneas.

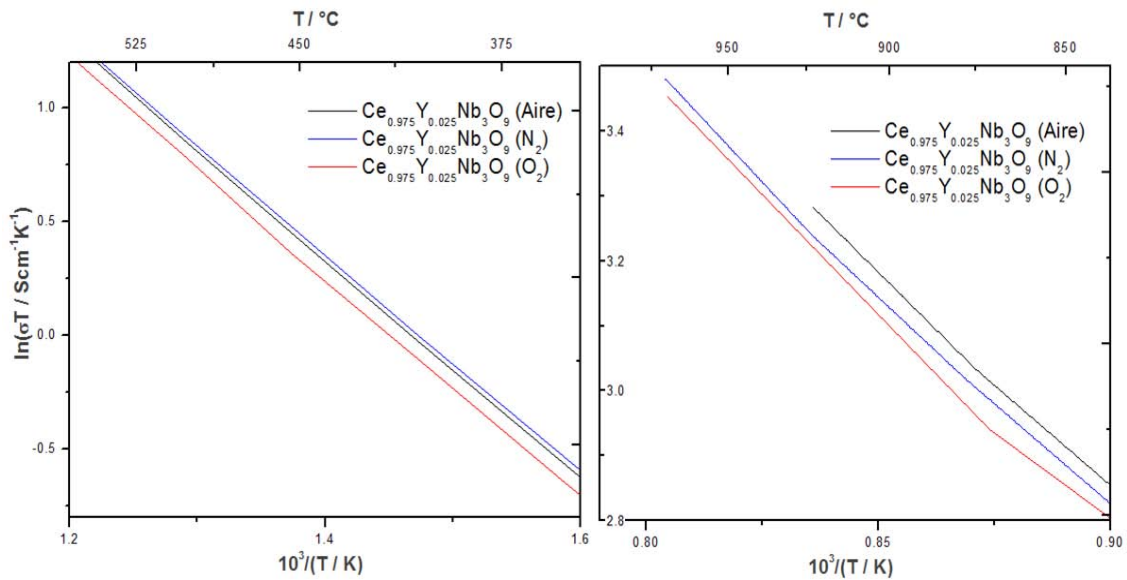


Figura 68. Comparación del comportamiento eléctrico de $\text{Ce}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Nb}_3\text{O}_9$ al variar de atmósfera. Acercamientos en intervalo de baja (Izquierda) y alta temperatura (Derecha).

Resultados y Discusión

A pesar de que las variaciones son mínimas, determinando de qué manera se ve afectado el comportamiento eléctrico al variar la atmósfera, se pueden inferir algunos aspectos acerca del mecanismo de conducción del material. En la figura 68 se muestra un acercamiento a la zona de baja temperatura (izquierda) y otro a la zona de alta temperatura (derecha).

Tanto en el intervalo de baja como en el de alta temperatura la conductividad del material es ligeramente menor en atmósfera de oxígeno.

Como las diferencias son mínimas al cambiar de atmósfera, se decidió obtener las mediciones eléctricas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_3\text{O}_9$ y $\text{Ce}_{0.925}\text{Y}_{0.075}\text{Nb}_3\text{O}_9$ solamente en atmósfera de aire seco.

6.5.2.2 $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_3\text{O}_9$

La figura 69 muestra el comportamiento eléctrico del material con 5% de itrio. Como se puede observar, de nuevo aparece una sección de alta conductividad. Lo primero a destacar es que la caída en la conductividad ocurre a una temperatura mayor que en el compuesto con 2.5% de dopante. A 196.9 °C la conductividad es de 0.12215 Sm^{-1} mientras que a una temperatura 23.1 °C mayor (220 °C) la conductividad cae hasta 0.02026 Sm^{-1} .

No menos importante resulta la existencia de un punto en 92 °C que ajusta perfectamente con la sección de baja conductividad (después de 220 °C). Tal parece entonces, que existen dos cambios abruptos en la conductividad, uno entre 92 y 103.6 °C, en que aumenta la conductividad de 0.00087 a 0.01372 Sm^{-1} y otro entre 196.9 y 220 °C en que disminuye de 0.12215 a 0.02026 Sm^{-1} .

Resultados y Discusión

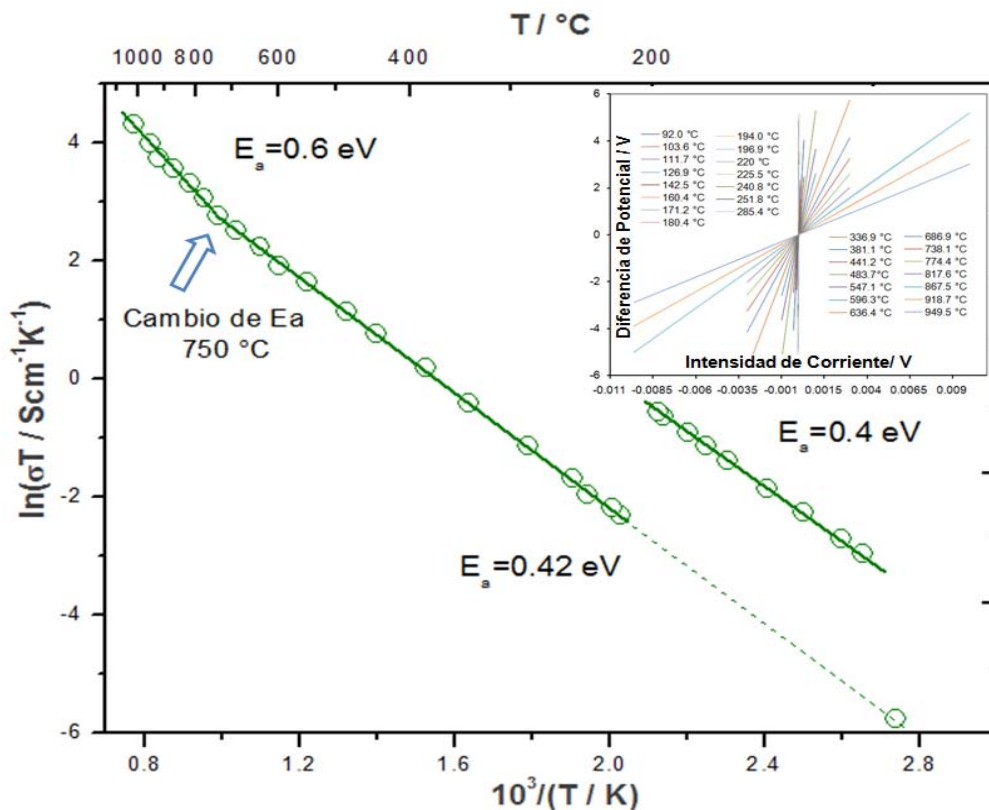


Figura 69. Gráfico de Arrhenius de $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_3\text{O}_9$ obtenido por 4 puntas en atmósfera de aire seco.

De nuevo se puede observar un cambio en la pendiente del gráfico en 750°C pero la variación ahora representa un cambio de 0.18 eV en la energía de activación involucrada al proceso de conducción.

Cabe mencionar que al considerar el punto en 92°C , resultó mejor el ajuste lineal de los datos de 220 a 750°C .

6.5.2.3 $\text{Ce}_{0.925}\text{Y}_{0.075}\text{Nb}_3\text{O}_9$

En la figura 70 se definen claramente los dos cambios abruptos en la conductividad, ambos tienen lugar a temperaturas mayores que los encontrados en los compuestos con menor porcentaje de itrio.

Resultados y Discusión

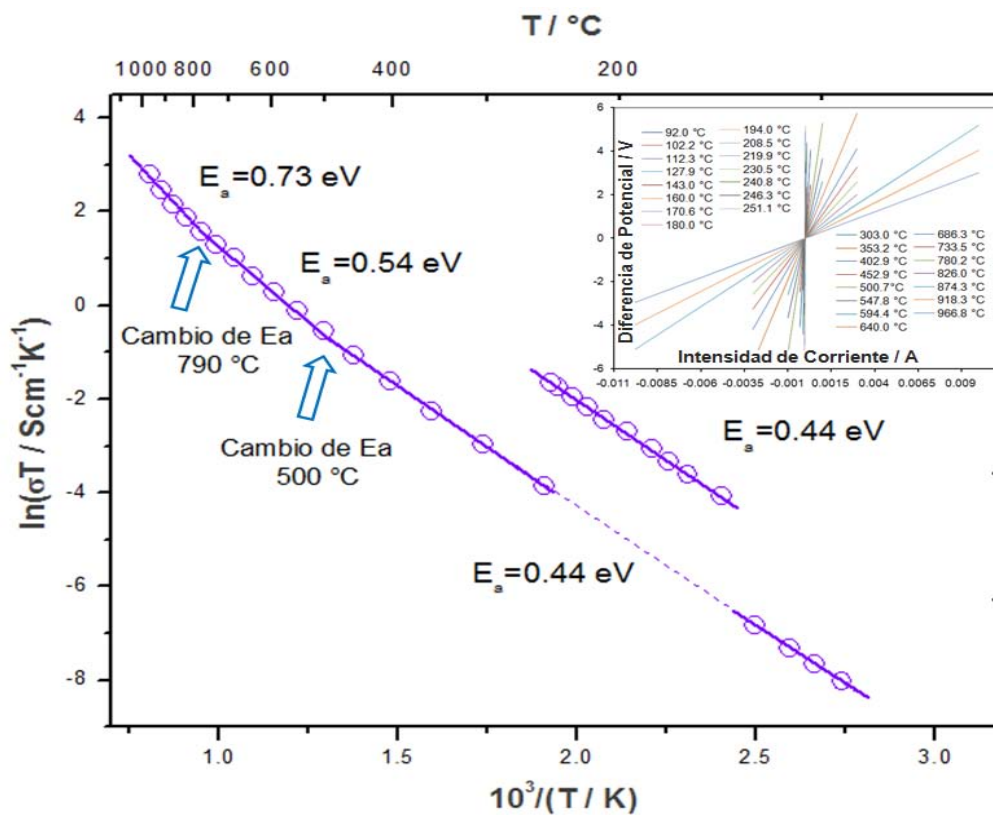


Figura 70. Gráfico de Arrhenius de $\text{Ce}_{0.925}\text{Y}_{0.075}\text{Nb}_3\text{O}_9$ obtenido por 4 puntas en atmósfera de aire seco.

El primer cambio ocurre entre 127.9 y $143 \text{ }^\circ\text{C}$ en que aumenta la conductividad de 0.00027 a 0.00411 Sm^{-1} y otro entre 246.3 y $251.1 \text{ }^\circ\text{C}$ en que disminuye de 0.03711 a 0.00399 Sm^{-1} .

Al igual que en los compuestos anteriores, las energías de activación son iguales entre las secciones de alta y baja conductividad. Para este material, el mejor ajuste de los datos se obtiene considerando igual pendiente para los puntos antes del salto y después de la caída en la conductividad.

Para la zona de alta temperatura fue preciso considerar dos cambios en la pendiente, uno a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y otro a $790 \text{ }^\circ\text{C}$. De no ser así los datos se presentarían muy dispersos de la línea de ajuste.

6.5.2.4 Comparación de los gráficos de 4 puntas

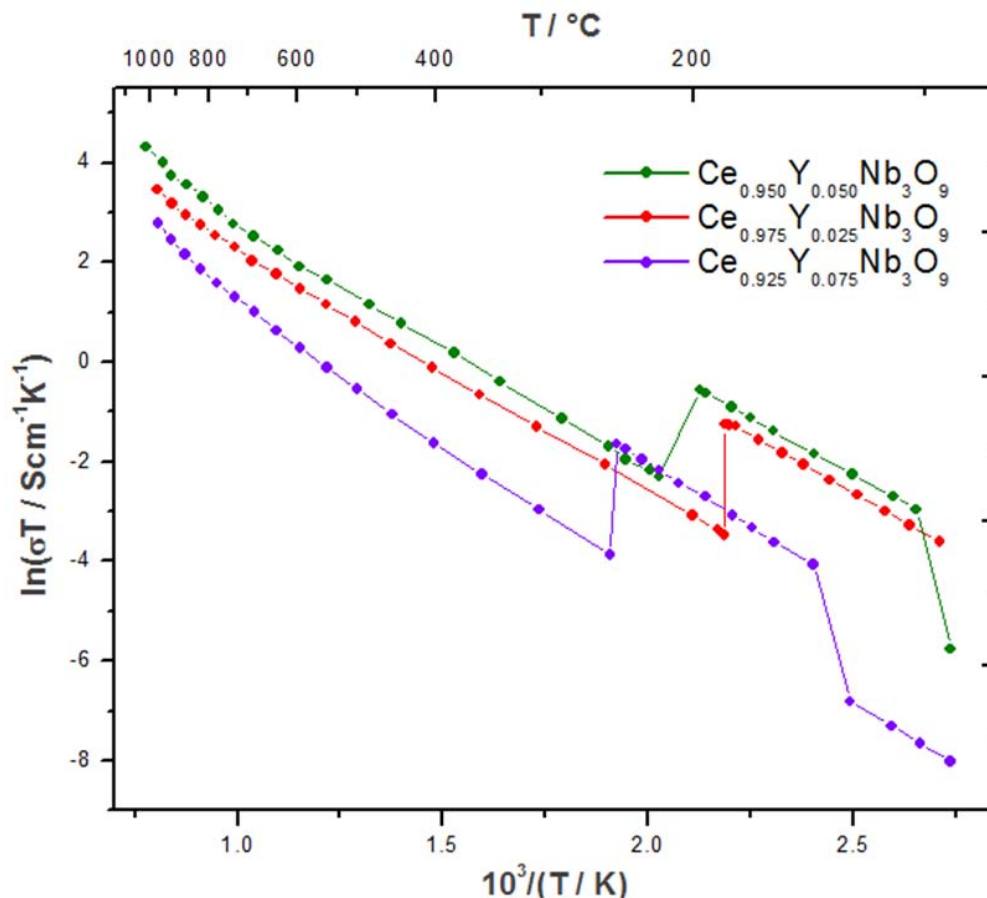


Figura 71. Comparación del comportamiento eléctrico de los $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_9$ determinado por la técnica de 4 puntas.

Los cambios abruptos en la conductividad se consideran a partir de este momento como cambios de fase, tomando las secciones de baja conductividad como *fase de baja conductividad* al igual que las secciones de alta conductividad como *fase de alta conductividad*.

En esta imagen se observa que el comportamiento eléctrico de los materiales a partir de 300°C es el mismo que el determinado por la técnica de van der Pauw.

Se ve claramente como la fase de alta conductividad está presente a mayores temperaturas al aumentar la cantidad de itrio en la muestra, esto ocurre aun cuando la conductividad total de $\text{Ce}_{0.925}\text{Y}_{0.075}\text{Nb}_3\text{O}_9$ en todo el intervalo de trabajo es menor que la de los otros dos compuestos.

Resultados y Discusión

En la tabla 7 se muestran los intervalos de temperatura y sus respectivas energías de activación.

% itrio	Intervalo de temperatura / °C	E _a / eV
2.5	100 - 183.8	0.40
	183.8 - 745	0.41
	745 - 1000	0.54
5.0	103.6 - 196.9	0.40
	220 - 750	0.42
	750 - 1000	0.60
7.5	143 - 246.3	0.44
	100 -127.9 y 251 - 500	0.44
	500 - 790	0.54
	790 - 1000	0.73

Tabla 7. Energías de activación en los diferentes intervalos de temperatura.

Los cuadros blancos en la tabla representan las fases de alta conductividad, los gris claro las fases de baja conductividad y baja temperatura y los gris oscuro las secciones de alta temperatura.

Con tal de obtener más argumentos para explicar el comportamiento eléctrico de los $Ce_xY_{1-x}Nb_3O_9$ se realizaron algunos experimentos de análisis térmico, rayos X y espectroscopía Raman.

6.6 Análisis térmico

La figura 72 muestra los resultados tanto del análisis termogravimétrico como del análisis térmico diferencial.

Resultados y Discusión

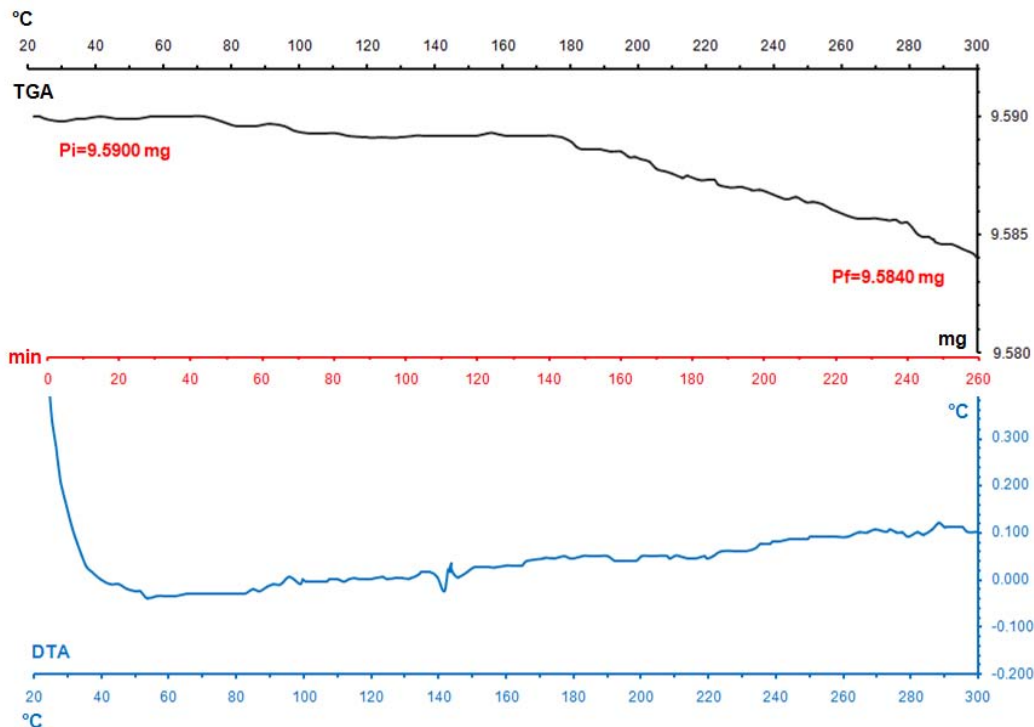


Figura 72. TGA (Arriba) y DTA (Abajo) para la muestra con 2.5% de dopante.

En el gráfico DTA no se observa nada relevante. En aquel correspondiente a TGA la masa es prácticamente constante hasta alrededor de 180 °C mientras que por arriba de esta temperatura el compuesto comienza a perder masa de manera notable. Hay que recordar que el cambio de fase de la muestra con 2.5% de itrio se encuentra entre 183.8 y 184.1 °C.

6.7 Caracterización estructural de $\text{Ce}_{0.925}\text{Y}_{0.075}\text{Nb}_3\text{O}_9$ templado a 200 y 400 °C

Para indagar más sobre las diferencias que existen entre las fases de alta y baja conductividad se obtuvieron los difractogramas de una muestra templada a diferentes temperaturas.

Como las señales obtenidas en todo el patrón son esencialmente las mismas, la figura 73 sólo muestra la comparación del mismo segmento usado en el análisis de la sección 6.3.

Resultados y Discusión

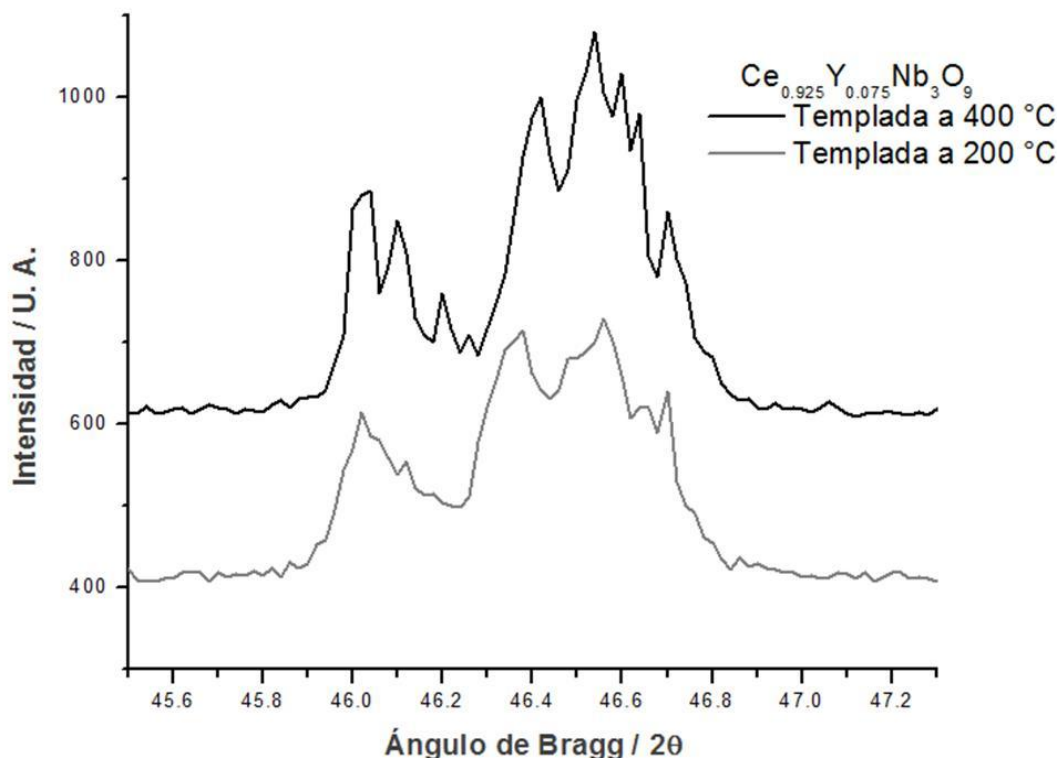


Figura 73. Comparación de un segmento del patrón de difracción de $\text{Ce}_{0.925}\text{Y}_{0.075}\text{Nb}_3\text{O}_9$ templado a dos temperaturas diferentes.

Es importante mencionar que los picos que se observan para la muestra de $\text{Ce}_{0.925}\text{Y}_{0.075}\text{Nb}_3\text{O}_9$ templada a 400 °C y aquella sin templar (figura 49) son los mismos aunque las intensidades sean un tanto diferentes. Con esto se comprueba que la estructura cristalina a largo alcance en la fase de baja conductividad es la misma antes y después de la aparición de la fase de alta conductividad.

Por otro lado, al existir una diferencia ligera pero clara entre los segmentos de la figura 73, se hace evidente que la simetría estructural del compuesto es diferente entre ambas fases.

6.8 Espectroscopía Raman

Por último, la figura 74 presenta los resultados de espectroscopía Raman.

En 450 y de 800 a 1050 cm^{-1} se observan señales diferentes, si bien no se puede atribuir mayor o menor simetría a cada fase, al igual que en la sección anterior, se confirma la desigualdad estructural entre ambas.

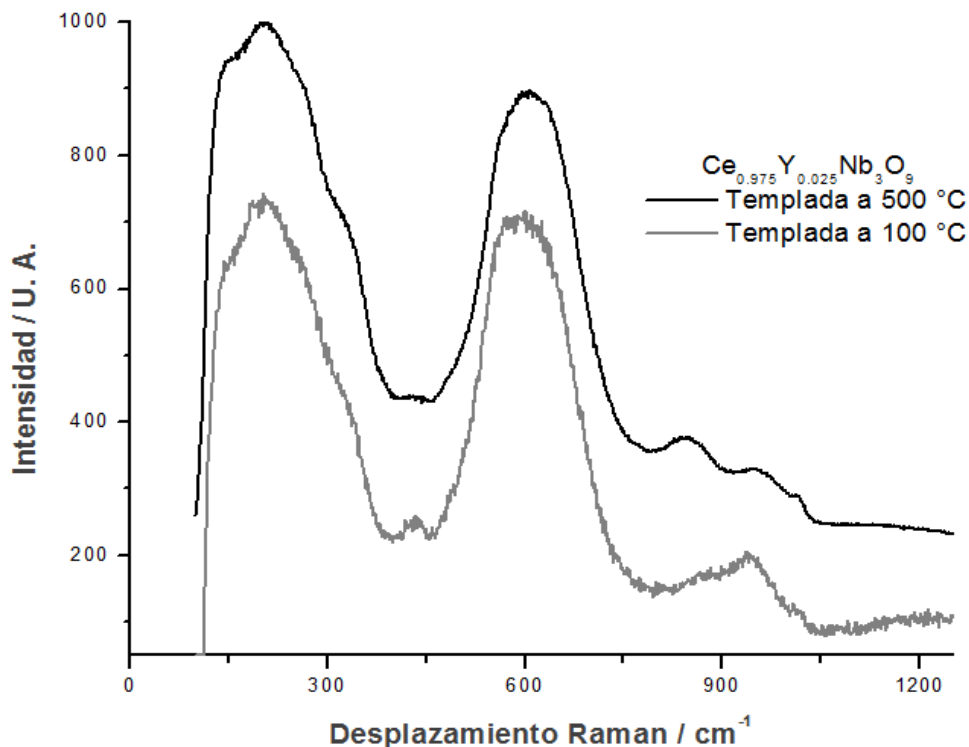


Figura 74. Comparación de los espectros de Raman de $\text{Ce}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Nb}_3\text{O}_9$ templado a dos temperaturas diferentes.

6.9 Discusión general del comportamiento eléctrico de los $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_9$

En primer lugar es necesario considerar dos cuestiones:

- a) Que el comportamiento eléctrico de todos los miembros de la familia conformada por LnNb_3O_9 (con $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ y Nd), $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_9$ (con $x=0.975, 0.950$ y 0.925) y $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955}$ no puede ser explicado considerando a las vacancias de oxígeno como principal (o único) portador de carga a bajas temperaturas (hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$ más o menos).
- b) Que tampoco puede ser explicado considerando principalmente (o únicamente) el movimiento de cationes (véase las secciones 4.1 y 4.2).

Con tal de respaldar la afirmación hecha en a) se presenta una comparación entre la conductividad del compuesto CeNb_3O_9 , el mismo dopado con 1% de magnesio y el mismo con 2.5% de itrio.

Resultados y Discusión

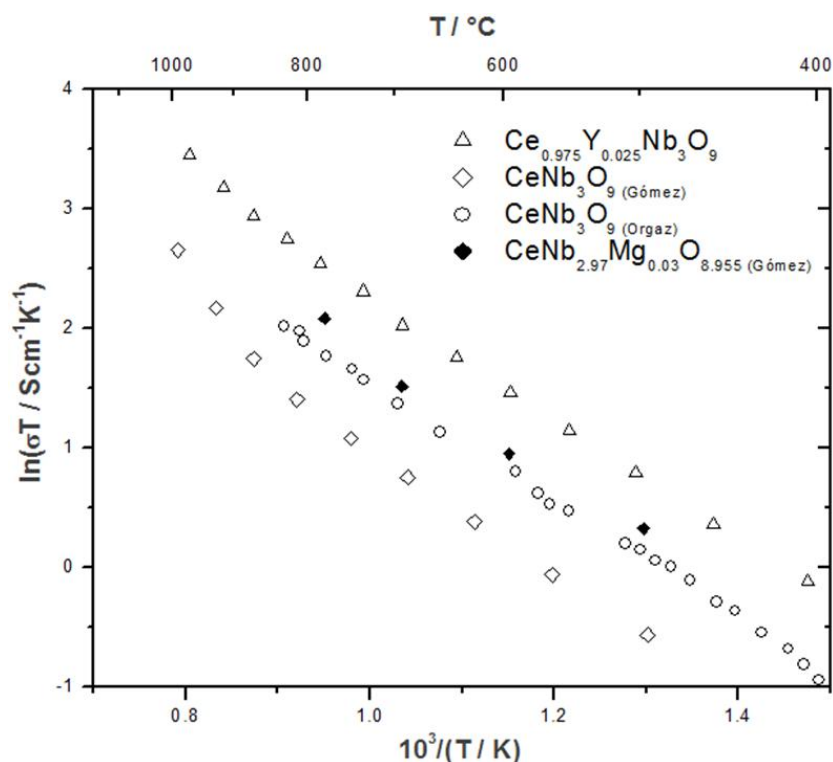


Figura 75. Comparación de la conductividad de CeNb_3O_9 y los dopados con magnesio e itrio.

Como se mencionó en la sección 4.5 de este trabajo, las pastillas que Gómez usó presentaban color café y una conductividad menor que la usadas por Orgaz, aunque este último no menciona el color de sus pastillas, por los resultados obtenidos es muy probable que eran más oscuras.

Al sustituir un porcentaje de cerio por itrio en CeNb_3O_9 se esperaba que la cantidad de Ce^{3+} disponible para el autodopaje se reduciría y por lo tanto, las vacancias de oxígeno y la conductividad del material también (véase sección 4.4). En el gráfico se puede ver que la conductividad del compuesto dopado con itrio es mayor a la de las dos series relativas al compuesto puro. Además el problema se complica cuando consideramos que la conductividad para el compuesto con 5% es aun mayor que la de aquel con 2.5% de itrio (véase figura 71). Como la conductividad del material no sigue el comportamiento esperado, es claro que una explicación solamente referida a vacancias de oxígeno sería insuficiente.

Otro aspecto a favor de la afirmación a). Si bien la mayor conductividad de CeNb_3O_9 comparada con el resto de la serie LnNb_3O_9 (con $x = \text{La}, \text{Pr}$ y Nd) queda

Resultados y Discusión

explicada considerando la formación de vacancias de oxígeno, no se puede explicar satisfactoriamente por qué los compuestos con La, Pr y Nd tienen valores relativamente altos de conductividad. A una temperatura cercana a 500 K estos compuestos tienen igual conductividad que CaF_2 , 10^{-3} Sm^{-1} .

En contraparte, usando nuevamente la figura 75 se puede apoyar la afirmación b). El hecho de que al intercambiar átomos de magnesio por niobio aumente la conductividad de CeNb_3O_9 prueba tanto la existencia de vacancias de oxígeno como su repercusión en la conductividad del material. Esto no puede ser justificado si se considera que la conductividad de estos materiales sólo depende de conductividad catiónica.

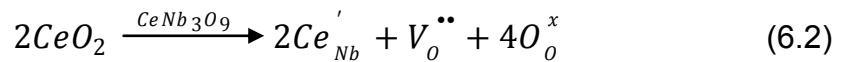
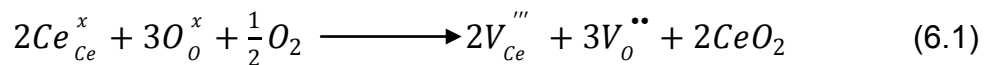
Propuesta:

A fin de entender el mecanismo por el cual se lleva a cabo la conducción en esta familia de compuestos se realiza la siguiente propuesta.

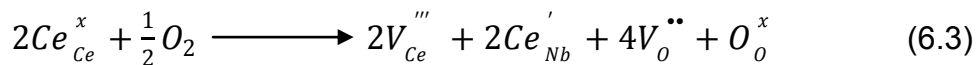
En el caso de los integrantes con fórmula $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_9$ se piensa que la conductividad depende del balance de 4 factores:

- *Las vacancias de oxígeno generadas por autodopaje:*

De acuerdo con Gómez la reacción de autodopaje se lleva a cabo por medio de dos reacciones. Primero un átomo de cerio (Ce^{3+}) se oxida a Ce^{4+} y luego ocupa un sitio de niobio. Dichas reacciones se presentan en las ecuaciones a continuación.



Sumando 6.1 y 6.2 se obtiene una ecuación que describe el proceso de autodopaje en la muestra.



Textualmente Gómez menciona: “Esta ecuación establece que la cantidad de cerio es proporcional a la cantidad de vacancias de oxígeno que se forman en la

Resultados y Discusión

reacción, si disminuimos la cantidad de cerio es natural que disminuyan las vacancias de oxígeno”.

Lo anterior no es forzosamente cierto por el simple hecho de que no todos los átomos de cerio en la estructura pasan a Ce^{4+} durante el sinterizado. Es claro que debe existir un límite en la cantidad de Ce^{3+} que puede oxidarse. Resulta posible que en los compuestos con 2.5 y 5% de itrio, en los que la conductividad no se ve afectada, la cantidad de Ce que ocupa sitios de niobio no varíe con respecto a la existente en $CeNb_3O_9$. Si los Ce'_{Nb} no varían, entonces la cantidad generada de $V_o^{..}$ tampoco lo hará.

- *La conductividad catiónica:*

Los materiales estudiados para la posible aplicación en baterías muestran alta conductividad catiónica debida al movimiento de iones litio. En esta línea se han estudiado electrolitos sólidos con estructura perovskita del tipo ABO_3 que presentan valores de energía de activación de 0.33 eV para $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ y 0.46 eV para $Li_{0.33}Nd_{0.56}Li_{0.33}TiO_3$ [53]. Para otros compuestos con la misma estructura pero con fórmula $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ se reportan energías de activación de 0.37 eV por debajo de 400 °C en un caso [54] y 0.40 eV de 220 a 400 °C en otro [55].

Lo anterior hace pensar que el tamaño del litio no es muy diferente al del itrio, 0.92 Å para Li^+ y 1.019 Å para Y^{3+} , ambos con número de coordinación de 8 [45]. También que el itrio se encuentra en una estructura deficiente de cationes A del tipo $A_{1/3}BO_3$ mientras que el litio en una ABO_3 . Por estas razones la conductividad catiónica debida a Y^{3+} no debería descartarse del todo.

Considerando (como se mencionó en el análisis del autodopaje) que no existe disminución en la cantidad de vacancias de oxígeno generadas durante el sinterizado de la muestra con 5% de itrio y el hecho de que existen más cationes Y^{3+} (con menor tamaño y mayor movilidad comparados con Ce^{3+}) se puede encontrar una explicación del por qué $Ce_{0.95}Y_{0.05}Nb_3O_9$ presenta mayor conductividad que su similar con 2.5% de dopante.

Resultados y Discusión

Bajo el mismo supuesto de que existe una contribución de tipo catiónica a la conductividad total, se puede entender también el mayor valor de conductividad del compuesto con 2.5 % de itrio comparado con el CeNb_3O_9 .

- *La simetría estructural del compuesto:*

El compuesto con 7.5% de dopante presenta un valor de conductividad incluso menor que el compuesto sin dopar. En la figura 76 se muestra esta comparación.

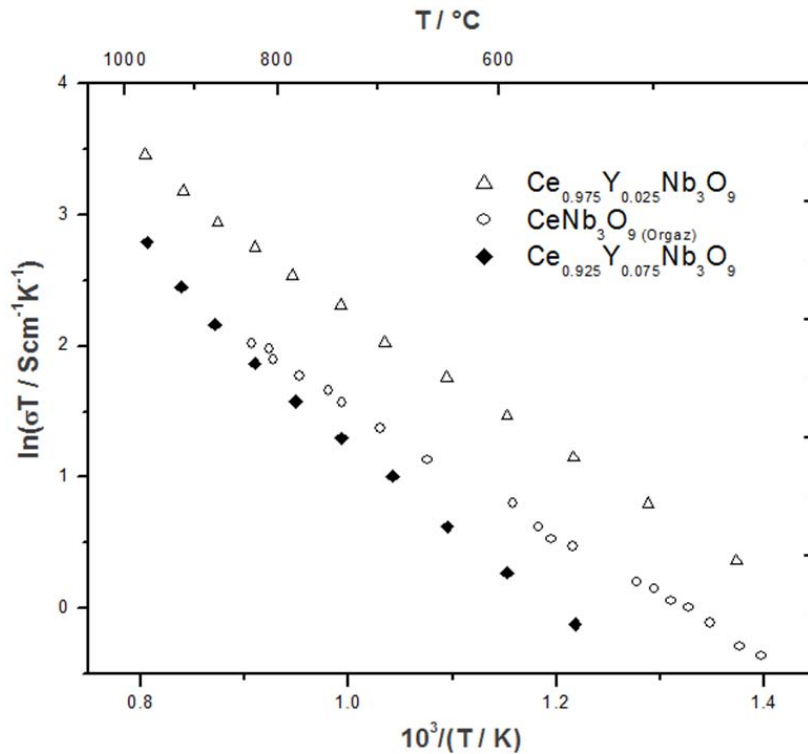


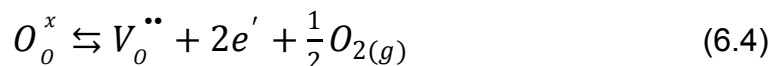
Figura 76. Comparación de la conductividad de CeNb_3O_9 y los dopados 2.5 y 7.5% de itrio.

Como primera aproximación se puede atribuir la drástica disminución en la conductividad en el caso de $\text{Ce}_{0.925}\text{Y}_{0.075}\text{Nb}_3\text{O}_9$ a la baja simetría interna del material (comparada con la de sus similares con menor porcentaje de itrio) (Véase sección 6.3). Además es posible que a esta concentración de dopante ya exista una disminución en la cantidad de vacancias de oxígeno generadas por el autodopaje. Entonces, una cantidad menor de V_o^{**} y una disminución en la movilidad catiónica merman la conductividad del compuesto con 7.5% de Y hasta ser menor que la de CeNb_3O_9 .

Resultados y Discusión

- *Conductividad tipo n:*

Lo que se puede destacar del análisis térmico es que la muestra analizada pierde masa al aumentar la temperatura. Si la masa se pierde en forma de O_2 (que en realidad es lo único que puede perderse), se estarían creando vacancias de oxígeno y generando conductividad de tipo n (de electrones). Estos resultados concuerdan con lo obtenido por George y Virkar (sección 4.2). Este proceso queda representado por la ecuación 6.4.



Acorde con lo anterior, en la figura 68 se comprueba que en todo el intervalo de temperatura la conductividad del material es menor en atmósfera oxidante.

Respecto a la conductividad a altas temperaturas se considera que la contribución electrónica comienza a hacerse más importante al aumentar la temperatura.

Aunque no hay mucho que decir acerca de por qué ocurre el cambio de fase, lo encontrado en la caracterización por rayos X y espectroscopía Raman también apoya la influencia de la simetría. Las muestras presentan diferentes picos en fase de alta y baja conductividad. Se puede considerar entonces que la variación en la simetría estructural de ambas fases influye en su diferente comportamiento eléctrico.

Para lograr dar validez o rechazar la propuesta anterior sería importante realizar la caracterización eléctrica de un monocristal y obtener la conductividad de los materiales polarizando la muestra. Por un lado, se esperaría que en el monocristal la conductividad fuera mayor en dos ejes debido a la contribución del movimiento de cationes y vacancias de oxígeno, mientras que en el tercer eje la conductividad sería menor pues sólo existiría contribución de vacancias de oxígeno. Por otro lado al polarizar la muestra se encontraría la proporción de conductividad puramente electrónica en la muestra.

7. Conclusiones

Se sintetizó la serie de compuestos $Ce_xY_{1-x}Nb_3O_9$ (con $x=0.975, 0.95$ y 0.925) obteniéndose pastillas con alta densidad y dureza. Se corroboró la obtención de los materiales por la técnica de difracción de rayos X. Usando el método gráfico y de acuerdo con datos de la literatura se determinó que la muestra con 2.5% de itrio presenta estructura monoclinica y que al aumentar la cantidad de dopante el sistema pierde simetría.

Se logró observar la estructura interna del material con 5% de itrio por microscopía de fuerza atómica. Esto se logró tras el pulido a espejo de la superficie de una pastilla y posterior ataque térmico a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ ($50\text{ }^\circ\text{C}$ arriba de la temperatura de sinterizado) por 36 horas.

A pesar de que la diferencia entre las mediciones realizadas por la técnica de van der Pauw y 4 puntas es mínima, los de valores de energía de activación obtenidos son diferentes a altas temperaturas. Resulta necesario reducir el error implicado en la preparación de las muestras para mediciones por van der Pauw.

La caracterización eléctrica, por la técnica de 4 puntas, reveló que existen cambios de fase para los tres compuestos sintetizados. Dichos cambios ocurren a mayor temperatura al aumentar la cantidad de itrio en la composición del material. El intervalo de temperatura en que ocurren los cambios de baja a alta conductividad está entre <100 y $143\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que el rango para los cambios de alta a baja está entre 183 y $251\text{ }^\circ\text{C}$. No hay pérdida de peso en este cambio ni tampoco un intercambio de calor notable en DTA por lo que puede tratarse de una transición de fase de los estados electrónicos.

De acuerdo con todos los resultados presentados a lo largo de este trabajo, se propone que el mecanismo de conducción para $CeNb_3O_9$ (y toda su familia de compuestos: $LnNb_3O_9$ (con $Ln=La, Pr$ y Nd), $Ce_xY_{1-x}Nb_3O_9$ (con $x=0.975, 0.950$ y 0.925) y $CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$) debe considerar un balance entre conductividad por vacancias de oxígeno y conductividad debida al movimiento de cationes A en la zona de baja temperatura (abajo de $850\text{ }^\circ\text{C}$).

Conclusiones

Si bien aún hace falta una extensa investigación en las propiedades (tanto químicas como físicas) de estos materiales, pueden ser considerados como buenos candidatos para futuras aplicaciones en dispositivos electroquímicos. Estos materiales cumplen con características necesarias para ser considerados de buena calidad en una celda de combustible de óxido sólido, tienen alta densidad, presentan altos valores de conductividad iónica, son resistentes al choque térmico y son económicamente procesables.

8. Referencias

- ¹ M. S. Dresselhaus, I. L. Thomas. *Nature* **414**, (2001) 332-337.
- ² G. Brumfiel. *Nature Digest 2* **11**, (2005) 318-320.
- ³ M. H. Key. *Nature* **412**, (2001) 775-776
- ⁴ Truls Norby. *Solid State Ionics* **125**, (1999), 1-11.
- ⁵ N. Bonanos, B. Ellis and M. N. Mahmood. *Solid State Ionics* **44**, (1991), 305-311.
- ⁶ K. Kordesh, G. Simander. Fuel Cell and their Application. VHC, Weinheim, 1996
- ⁷ U. Cano. *Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica*, boletín, Instituto de Investigaciones Eléctricas. Septiembre/Octubre de 1999.
- ⁸ Francisco Alcaine, Pere-Lluís Cobot, Enric Brillas. *Journal of Power Sources* **153**, (2006), 47-60.
- ⁹ K. Kordesch, M. Cifrain. *Alkaline Fuel Cells*, review, 204th Meeting of the Electrochemical Society. Octubre de 2003.
- ¹⁰ I. Yamanaka, T. Hashimoto, K. Otsuka. *Chemical Letters* **31**, (2002), 852-853.
- ¹¹ K. Otsuka, T. Ina, I. Yamanaka. *Applied Catalysis: A General* **247** (2003) 219-229
- ¹² K. Otsuka, K. Ishizuka, I. Yamanaka, M. Hatano. *Journal of Electrochemical Society* **138** (1991) 3176-3182.
- ¹³ K. Rabaey, W. Verstraete. *Trends in Biotechnology* **23** (6) (2005) 291-298
- ¹⁴ B. Logan. *Water Environment Research* **77** (3) (2005) 211
- ¹⁵ B. Logan. *Environmental Science & Technology* **39** (20) 2005) 8077-8082
- ¹⁶ H. Liu, R. Ramnarayanan, B. Logan. *Environmental Science & Technology* **38** (7) (2004) 2281-2285
- ¹⁷ E. Hao Yu, S. Cheng, K. Scott, B. Logan. *Journal Of Power Sources* **171** (2007) 275-281
- ¹⁸ H. Iwahara. *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 9-15
- ¹⁹ B. C. H. Steele. *Solid State ionics* **129** (2000) 95-110

- ²⁰ <http://www.fuelcell.no/index.htm>
- ²¹ J. E. Huheey. Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad. 4a edición. Oxford University Press Harla, México, 1997.
- ²² <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>
- ²³ L. E. Smart, E. A. Moore. Solid State Chemistry. An Introduction. 3a edición. Taylor & Francis Group, New York, 2005
- ²⁴ West Anthony R. Basic Solid State Chemistry. John Wiley & Sons, Great Britain, 1988.
- ²⁵ P. V. Pavplov. Física Del Estado Sólido. Editorial Mir Moscú, México-Rusia, 1987.
- ²⁶ W. D. Callister. Materials Science And Engineering, An Introduction. 4th edition, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- ²⁷ W. F. Smith. Foundations Of Materials Science And Engineering. 2nd edition, McGraw Hill, New York, 1993.
- ²⁸ D. E. Ruiz Trejo. A Study Of Conductivity And Diffusion In Sr-doped LaYO₃. PhD thesis, Imperial College, University Of London, 1998.
- ²⁹ J. B. Goodenough. *Nature* **404** (2000) 821-823.
- ³⁰ F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Lacorre. *Chemistry Of Materials*, **12** (2000) 2575-2580.
- ³¹ Hun-Chieh Chang, Dah-Shyang Tsai, Wen-Hung Chung, Ying-Sheng Huang, Minh-Vien Le. *Solid State Ionics*, **180** (2009) 412-417.
- ³² M. Malys, I. Abrahams, F. Krok, W. Wrobel, J. R. Dygas. *Solid State Ionics*, **179** (2008) 82-87
- ³³ S. Nakayama, H. Aono, Y. Sadaoka. *Chemistry Letters*. (1995) 431.
- ³⁴ J. E. H. Sansom, D. Richings, P. R. Slater. *Solid State Ionics*, **139** (2001) 205.
- ³⁵ J. E. H. Sansom, J. R. Toldchard, P. R. Slater, M. S. Islam. *Solid State Ionics*, **167** (2004) 17-22.
- ³⁶ Yoshiki Iwai, Osamu Kamishima, Naoaki Kuwata. *Solid State Ionics*, **179** (2008) 862-866.
- ³⁷ A. S. Aricó, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascón, W. Van Schalkwijk. *Nature Materials*, **4** (2005) 366-377.

Referencias

- ³⁸ C. M. Lampert. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **76** (2003) 489.
- ³⁹ C. M. Lampert. *Glass Science and Technology*, **75** (2002) 244.
- ⁴⁰ M. Green, K. Pita. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **43** (1996) 393.
- ⁴¹ A. M. George, A. N. Virkar. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **49** (1988) 743-751.
- ⁴² E. Orgaz, A. Huanosta. *Journal of Solid State Chemistry*, **97** (1992) 65-73.
- ⁴³ A. P. Pivovarova, V. I. Strakhov, V.P. Popov, P. A. Tikhonov. *Refractories and Industrial Ceramics*, **43** (2002) 1-2.
- ⁴⁴ D. E. Ruiz Trejo, J. F. Gómez García. Structure and conductivity in CeNb₃O_{9.5}. Resultados por publicar, Facultad de Química UNAM 2009.
- ⁴⁵ <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php>
- ⁴⁶ P. N. Iyer, A. J. Smit. *Acta Crystallographica*, **23** (1967), 740-746.
- ⁴⁷ E. Orgaz, A. Huanosta. *Journal of Solid State Chemistry*, **97** (1992) 65-73.
- ⁴⁸ J. F. Gómez García. Síntesis, estructura y transporte eléctrico de la perovskita deficiente de cationes CeNb₃O₉, dopada con Mg. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 2008.
- ⁴⁹ L. J. van der Pauw. *Phillips Research Reports*, **13** (1958) 1-9.
- ⁵⁰ L. J. van der Pauw. *Phillips Technical Review*, **20** (1959) 220-224.
- ⁵¹ A. Moure, C. Alemany, L. Pardo. *Journal of the European Ceramic Society*, **24** (6) (2004) 1687-1691.
- ⁵² M. C. Reséndiz, J. Castellón. Microscopio de Fuerza Atómica. Encuentro de Investigación en Ingeniería Eléctrica, Marzo 2005, Universidad Autónoma del Estado de México.
- ⁵³ Yasuhiro Harada, Hiroyuki Watanabe, Jun Kuwano, Yasukazu Saito. *Journal of Power Sources*, **81-82** (1999) 777-781.
- ⁵⁴ O. Bohnke, C. Bohnke, J. L. Fourquet. *Solid State Ionics*, **91** (1996) 21-31.
- ⁵⁵ Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, et all. *Solid State Communications*, **86** (1993) 689.