



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO ELÉCTRICO Y ESTRUCTURAL  
DE LA PEROVSKITA COMPLEJA



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

ORLANDO VALDEZ RAMÍREZ



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNAM

DIRECTOR DE TESIS:  
DR. DAVID ENRIQUE RUIZ TREJO

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.

## Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno  
Valdez  
Ramírez  
Orlando  
01 (735) 3 57 68 54  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
402039158
2. Datos del tutor  
Dr  
Riuz  
Trejo  
David Enrique
3. Datos del sinodal 1  
Dr  
Betancourt  
Reyes  
José Israel
4. Datos del sinodal 2  
Dra  
Aburto  
Espina  
Andrea Luisa
5. Datos del sinodal 3  
Dr  
de la Mora y Palomar  
Askinasy  
Pablo
6. Datos del sinodal 4  
Dr  
Morales  
Leal  
Francisco
7. Datos del trabajo escrito  
Estudio eléctrico y estructural de la perovskita compleja  $Ba_3Ca(1+x)Nb(2-x)O(9-d)$   
63 p  
2010

*A mi familia*

## *Agradecimientos a...*

**Mis padres** *por todo el apoyo, en todos los aspectos, en los que se puede apoyar a una persona.*

**Mi esposa e hijo**, que sólo con su presencia son una motivación.

**Dr. Enrique Ruiz Trejo** por su enorme colaboración, empeño y eterna disposición. Sin su asesoría, consejos y orientación, este trabajo no sería posible. También agradezco la amistad que me ha brindado y que valoro mucho.

**La banda** de los laboratorios F-103 y F-104, siempre tuvieron tiempo para mis dudas.

**Francisco Gómez García** por el refinamiento Rietveld realizado a mi muestra BCN0 y por todas las molestias.

**Dr. Marco A. Camacho**, llevó a cabo la espectroscopía Raman en las instalaciones de la Universidad Autónoma del Estado de México a la cual también agradezco.

**Salomé Quintero**, por la preparación de las muestras sinterizadas a 1200 °C.

**Sinodales:** Dr. Israel Betancourt, Dra. Andrea Aburto, Dr. Francisco Morales y Dr. Pablo de la Mora, por la revisión de tesis.

**Facultad de Química** por permitirme realizar este trabajo en sus instalaciones.

**USAI**, donde se llevaron a cabo las pruebas de Rayos-X.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Resumen . . . . .	3
1.2. Objetivo . . . . .	3
1.2.1. Objetivos particulares . . . . .	3
<b>2. Conceptos y antecedentes</b>	<b>5</b>
2.1. Estructura en cristales . . . . .	5
2.1.1. Celdas unitarias y simetría . . . . .	5
2.1.2. Tipos de sólidos y defectos . . . . .	8
2.1.3. La estructura perovskita . . . . .	10
2.2. Conducción iónica . . . . .	12
2.3. HTPCs: Conductores protónicos de alta temperatura . . . . .	13
2.3.1. Generación de portadores protónicos en HTPCs . . . . .	14
2.3.2. Aplicaciones de HTPCs . . . . .	16
<b>3. Desarrollo y técnicas experimentales</b>	<b>20</b>
3.1. Síntesis . . . . .	20
3.1.1. Método convencional de estado sólido . . . . .	20
3.2. Caracterización estructural . . . . .	22

3.2.1.	Difracción de rayos X . . . . .	22
3.2.2.	Aspectos técnicos, difracción de rayos X . . . . .	24
3.2.3.	Espectroscopía Raman . . . . .	24
3.2.4.	Aspectos técnicos, espectroscopía Raman . . . . .	27
3.3.	Método de medición eléctrica . . . . .	27
3.3.1.	Método de cuatro puntas en DC para medir resistencia- conductividad eléctrica . . . . .	27
3.3.2.	Aspectos técnicos, medición eléctrica . . . . .	30
<b>4.</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>36</b>
4.1.	Síntesis de las muestras . . . . .	36
4.2.	Caracterización estructural . . . . .	37
4.2.1.	Difracción de rayos X . . . . .	37
4.2.2.	Raman . . . . .	42
4.3.	Caracterización eléctrica . . . . .	44
<b>5.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>59</b>

# Índice de figuras

1.1. Gráfica de Arrhenius para varios conductores . . . . .	2
2.1. Celda unitaria, parámetros y ángulos . . . . .	5
2.2. Estructura cúbica simple (CS). . . . .	7
2.3. Estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC). . . . .	7
2.4. Estructura cúbica centrada en la cara (FCC). . . . .	8
2.5. Defecto Schottky . . . . .	9
2.6. Defecto Frenkel . . . . .	9
2.7. Estructura de la perovskita simple . . . . .	11
2.8. Estructura de la perovskita compleja BCN . . . . .	12
2.9. Funcionamiento de una celda de combustible . . . . .	17
3.1. Dispersión de rayos X de un conjunto de planos paralelos . . . . .	23
3.2. Excitación del espectro Raman . . . . .	25
3.3. Espectro Raman para CCl <sub>4</sub> . . . . .	26
3.4. $R_{total} = R_{alambre} + R_{objetivo} + R_{alambre}$ . . . . .	28
3.5. $R_{objetivo} = \frac{\text{lectura del voltímetro}}{\text{lectura del amperímetro}}$ . . . . .	28
3.6. $R'_{objetivo} = \frac{\text{lectura del voltímetro}}{\text{lectura del amperímetro}}$ . . . . .	29
3.7. $R_{objetivo}$ . . . . .	29

3.8. Muestra BCN20 con los electrodos de platino. . . . .	31
3.9. Diagrama método de 4 puntas en d.c. . . . .	32
3.10. Equipo de medición de 4 puntas. . . . .	33
3.11. Pendientes obtenidas de la muestra BCN20 en una atmósfera seca, para diferentes temperaturas. . . . .	34
3.12. Comportamiento de la resistencia en función de la tempera- tura para la muestra BCN20. . . . .	35
3.13. Gráfico de Arrhenius en su forma logarítmica para BCN20, la pendiente representa la energía de activación. . . . .	35
4.1. Muestras sinterizadas 1450 °C . . . . .	36
4.2. Difractograma de muestras sinterizadas a 1450 °C . . . . .	37
4.3. Difractograma de muestras sinterizadas a 1200 °C . . . . .	38
4.4. Refinamiento Rietveld para la muestra BCN0 . . . . .	39
4.5. Parámetro de celda en función de la cantidad de dopante . . .	40
4.6. Espectroscopía Raman para las muestras sinterizadas a 1450 °C . . . . .	42
4.7. Espectros Raman para BMT y BCN0 . . . . .	43
4.8. Energía de acivación ( $E_a$ ) para la muestra BCN10 en aire seco	45
4.9. $E_a$ para BCN10 en aire húmedo $P_{H_2O} = 1.38 \times 10^{-2} \text{ atm}$ . . . .	46
4.10. $E_a$ para BCN10 en aire húmedo $P_{H_2O} = 1.91 \times 10^{-2} \text{ atm}$ . . . .	46
4.11. Comportamineto eléctrico de la muestra BCN10 en distintas $P_{H_2O}$ . . . . .	47
4.12. $E_a$ para BCN15 en aire seco. . . . .	48
4.13. $E_a$ para BCN15 en aire húmedo $P_{H_2O} = 1.91 \times 10^{-2} \text{ atm}$ . . . .	49
4.14. Comportamineto eléctrico de la muestra BCN15 en distintas $P_{H_2O}$ . . . . .	49
4.15. $E_a$ para BCN18 en seco. . . . .	51

4.16. $E_a$ para BCN18 en aire húmedo $P_{H_2O} = 1.91 \times 10^{-2} \text{atm}$ . . . . .	51
4.17. Comportamiento eléctrico de la muestra BCN18 en distintas $P_{H_2O}$ . . . . .	52
4.18. $E_a$ para BCN20 en aire seco. . . . .	53
4.19. $E_a$ para BCN20 en aire húmedo $P_{H_2O} = 1.91 \times 10^{-2} \text{atm}$ . . . . .	53
4.20. Comportamiento eléctrico de la muestra BCN20 en distintas $P_{H_2O}$ . . . . .	54
4.21. $E_a$ vs $x$ . . . . .	55
4.22. Gráfico de Arrhenius de todas las muestras . . . . .	58

# Índice de tablas

2.1. Fracción del átomo perteneciente a la celda unitaria de acuerdo a su posición en ésta. . . . .	6
2.2. Formación de compuestos no-estequiométricos . . . . .	10
3.1. Presión parcial de agua en función de la temperatura . . . . .	31
4.1. Parámetro de celda para BCN0 . . . . .	41
4.2. Energías de activación para la muestra BCN10 . . . . .	47
4.3. Energías de activación para la muestra BCN15 . . . . .	50
4.4. Energías de activación para la muestra BCN18 . . . . .	52
4.5. Energías de activación para la muestra BCN20 . . . . .	54

# Capítulo 1

## Introducción

La producción energética, desde el siglo XIX hasta nuestros días, ha estado marcada por una dependencia fundamentalmente de recursos petrolíferos. Las alarmas sobre la escasez mundial de éstos y los perjudiciales efectos secundarios en el medio ambiente, derivados de su uso, han despertado un gran interés a nivel mundial por conseguir otras fuentes de energía de carácter renovable y respetuosas con el ambiente.

Muchas tecnologías han sido propuestas, sobre todo para la generación de energía estacionaria, esto es para consumo eléctrico en el mismo lugar que se produce o para la distribución dentro de las redes eléctricas para suministro a los hogares y empresas. Algunas de estas tecnologías de generación energética para estos usos son la eólica, la fotovoltaica, las celdas de combustible, etc.

En la actualidad las celdas de combustible han llamado el interés de científicos alrededor del mundo por el enorme potencial tecnológico que tienen estos dispositivos. Las celdas de combustible se conforman de diversas partes y se clasifican de varias maneras, como más adelante brevemente se detalla en este trabajo. El electrolito es una parte fundamental de las celdas, las SOFC's (celdas combustibles de óxido sólido) contienen, como su nombre lo dice, un electrolito sólido basado en óxidos y con altas temperaturas de operación.

El estudio y caracterización de compuestos que funcionan como electrolitos es una parte esencial para el mejoramiento en el desempeño de este tipo de dispositivos.

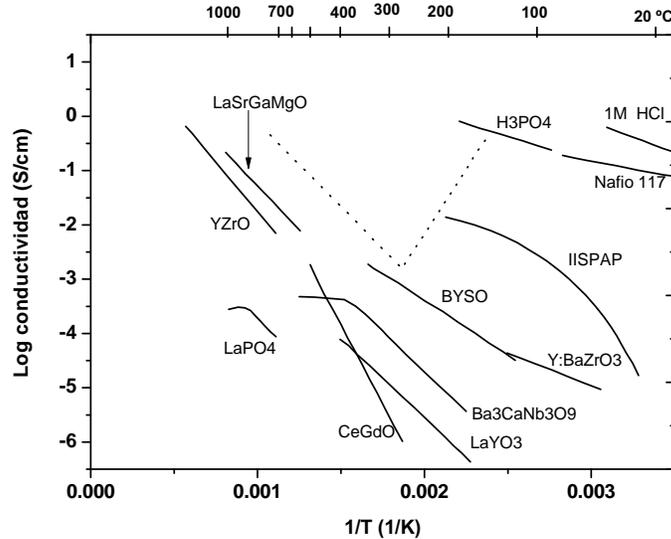


Figura 1.1: Gráfica de Arrhenius para varios conductores [1].

En la figura 1.1 se muestra la conductividad que presentan algunos compuestos basados en óxidos y otro tipo de compuestos. Los portadores de carga responsables de la conductividad son iones de oxígeno para unos y especies protonadas para otros, por supuesto también puede existir la contribución electrónica tipo p y n.

El compuesto  $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$  etiquetado como BCN0, ha sido estudiado por varios investigadores [2, 3, 4]; particularmente se han enfocado sobre el compuesto con estequiometría  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$  para  $x=0.18$  (BCN18), debido a que presenta conductividad protónica. Muchas técnicas y pruebas experimentales se han realizado sobre este compuesto para caracterizarlo eléctricamente, olvidándose quizá, de otras estequiometrías (diferentes valores de  $x$ ).

En este sentido, el trabajo realizado aquí, va orientado principalmente a visualizar el comportamiento eléctrico del compuesto  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$  para otros valores de  $x$  (0.10, 0.15 y 0.20), incluyendo, claro, el compuesto BCN18.

## 1.1. Resumen

La serie de la perovskita compleja  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.18, 0.20$  y  $0.25$ ), se ha sinterizado, las técnicas de caracterización estructural, Difracción de Rayos X (XRD) y espectroscopía Raman muestran una estructura cúbica (ordenamiento 1:1) e indicios de una estructura hexagonal en pequeños microdominios de muestras dopadas (muestras con estequiometría para  $x > 0$ ).

El parámetro de red del compuesto base  $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$  encontrado, tiene un valor  $8.368 \pm 0.002 \text{ \AA}$  y se incrementa en tamaño de forma creciente y lineal con la cantidad de dopante, figura 4.1.

El estudio eléctrico se hizo en atmósferas húmedas y secas, en un intervalo de temperatura de  $500\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Las energías de activación calculadas, en promedio  $0.89 \text{ eV}$  y  $0.45 \text{ eV}$ , son asociados a vacancias de oxígeno y portadores protónicos respectivamente, estos últimos se dan en atmósferas húmedas y en temperaturas por debajo de los  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . La muestra con estequiometría  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9-\delta}$  (BCN18) es la que presenta una mayor conductividad protónica.

## 1.2. Objetivo

*Sintetizar y caracterizar tanto estructural como eléctricamente la perovskita compleja  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$ , observando el efecto que tiene el exceso de calcio en dicha perovskita*

### 1.2.1. Objetivos particulares

- Sintetizar muestras de la serie de la perovskita  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$  con  $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.18, 0.20, 0.25$ .
- Caracterizar estructuralmente las muestras con la técnica de difracción de rayos X y espectroscopía Raman.
- Estudiar el comportamiento eléctrico de las muestras con el método de cuatro puntas en corriente directa a altas temperaturas ( $500\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para las perovskitas con estequiometría  $x = 0.10, 0.15, 0.18, 0.20$ .

- Obtener las energías de activación del proceso de transporte eléctrico mediante gráficos de Arrhenius.
- Determinar la muestra que presente una mayor conductividad eléctrica.

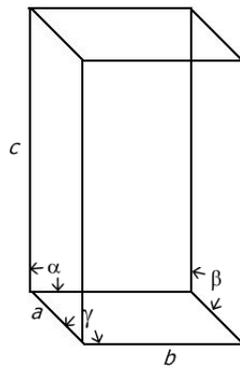
## Capítulo 2

# Conceptos y antecedentes

### 2.1. Estructura en cristales

#### 2.1.1. Celdas unitarias y simetría

Una celda unitaria tridimensional es descrita como un pequeño volumen definido por seis caras. Cada cara es un paralelogramo y hay tres pares idénticos [5]. El material completo esta compuesto por la traslación a lo largo de los ejes de la celda unitaria por un número entero de longitudes de los ejes.



**Figura 2.1:** Celda unitaria, parámetros y ángulos

**Tabla 2.1:** *Fracción del átomo perteneciente a la celda unitaria de acuerdo a su posición en ésta.*

Posición del átomo	Fracción en la red
Esquina	1/8
Arista	1/4
Cara	1/2
Dentro de celda	1

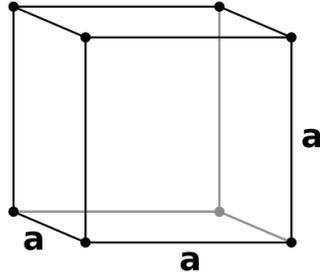
Para una celda unitaria tridimensional, las longitudes (parámetros de celda) y ángulos son convencionalmente dados por los símbolos  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , y son definidos como en la figura 2.1, los átomos de las celdas unitarias comparten cantidades fraccionales de acuerdo a la posición del átomo en la celda, dadas en la tabla 2.1.

Siete sistemas de cristales son obtenidos por las diferentes combinaciones posibles de parámetros de celda y ángulos. Uno de ellos y el que nos interesa en este trabajo, es el sistema cúbico.

### Sistema Cúbico

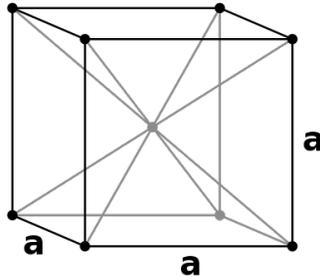
El sistema cúbico posee tres sistemas cristalinos.

**Estructura cúbica simple (CS).** La apariencia de un “cubo sencillo” de la celda unitaria es la base del nombre de esta estructura tridimensional (figura 2.2), la estructura CS tiene 1 átomo por celda unitaria. Este ordenamiento frecuentemente es simbolizado como “AA...”, las letras hacen referencia al orden de repetición de las capas, empezando con la capa inferior.



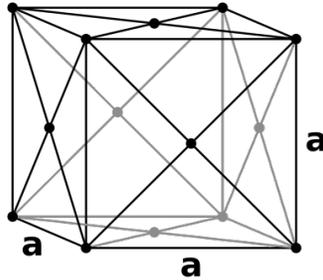
**Figura 2.2:** Estructura cúbica simple (CS).

**Estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC).** La estructura BCC tiene 8 átomos en las esquinas y uno en el centro de la celda unitaria, en total contiene 2 átomos. Este ordenamiento se simboliza como “ABA...”, la primera capa del arreglo es repetido en todas direcciones, la segunda capa se posiciona entre los espacios de que forman las primeras capas.



**Figura 2.3:** Estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC).

**Estructura cúbica centrada en la cara (FCC).** La celda unitaria FCC tiene ocho átomos situados en las esquinas y uno en cada cara del cubo. Los átomos de las caras son compartidos con una celda unitaria adyacente, por lo que cada celda unitaria contiene  $\frac{1}{2}$  átomo por cara. Entonces la estructura FCC tiene en total 4 átomos por celda unitaria.



**Figura 2.4:** Estructura cúbica centrada en la cara (FCC).

### 2.1.2. Tipos de sólidos y defectos

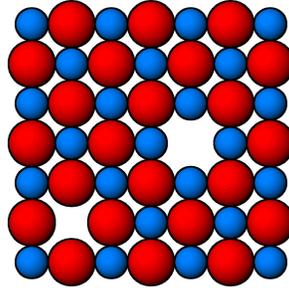
En estado sólido, todos los materiales pueden ser clasificados en dos grupos; cristalinos: ordenamiento de largo alcance ( $> 10^3$  moléculas); no-cristalino (amorfo): partículas sin ordenamiento de largo alcance ( $100\text{Å}$ ).

En el estado cristalino, el ordenamiento atómico regular persiste sobre distancias las cuales son muy grandes en comparación con las distancias interatómicas. Sin embargo, aún en el más perfecto de los cristales existen algunas fallas pequeñas y aleatorias, estas imperfecciones son una característica general de los materiales en estado sólido.

#### Tipos de defectos

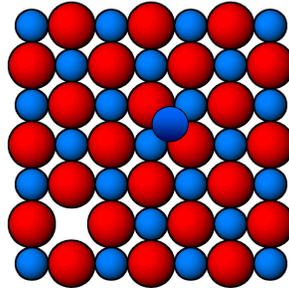
En términos generales los defectos pueden ser clasificados en dos tipos: intrínsecos y extrínsecos. Los defectos intrínsecos no afectan la estequiometría del compuesto y frecuentemente estos defectos no afectan la simetría del ordenamiento de largo alcance del cristal.

**Defecto Schottky** En este tipo de defecto puntual, para mantener la carga neutralmente, igual número de cationes y aniones son removidos de la red cristalina, formando vacancias. Una vacancia de anión tiene una carga neta positiva y está rodeada por cationes cargados positivamente, por el contrario, una vacancia de catión tiene una carga neta negativa y esta rodeada por aniones cargados negativamente [5].



**Figura 2.5:** Defecto Schottky

**Defecto Frenkel** Este defecto involucra el movimiento de un ión a un sitio intersticial. Un sitio intersticial es un espacio en la red, el cual no es un sitio normal de la misma. En el caso de un cristal iónico, los cationes son más pequeños que los aniones; por lo que son predominantes los defectos Frenkel de los cationes. Este tipo de defectos dan movilidad iónica al sólido [5].



**Figura 2.6:** Defecto Frenkel

**Defectos extrínsecos** En materiales no-estequiométricos, los defectos puntuales Schottky o Frenkel ocurren pero considerando lo siguiente:

- Vacancias de aniones y cationes no se forman en pares.
- Vacancias e intersticios no se forman en pares.
- Iones dopantes adicionales pueden ser insertados en la estructura.

Hay cuatro formas diferentes en las cuales los compuestos no-estequiométricos pueden ser formados de un compuesto AB, estas formas son oxidación

y reducción de un catión metálico, introducción de vacancias o introducción de intersticios [5].

**Tabla 2.2:** *Formación de compuestos no-estequiométricos*

Oxidación A		Reducción A	
Exceso aniones $AB_{1+x}$	Vacancias cation $A_{1-x}B$	Exceso cationes $A_{1+x}B$	Vacancias anion $AB_{1-x}$

En la tabla 2.2 se muestra la manera en que se pueden formar estos compuestos no-estequiométricos.

### 2.1.3. La estructura perovskita

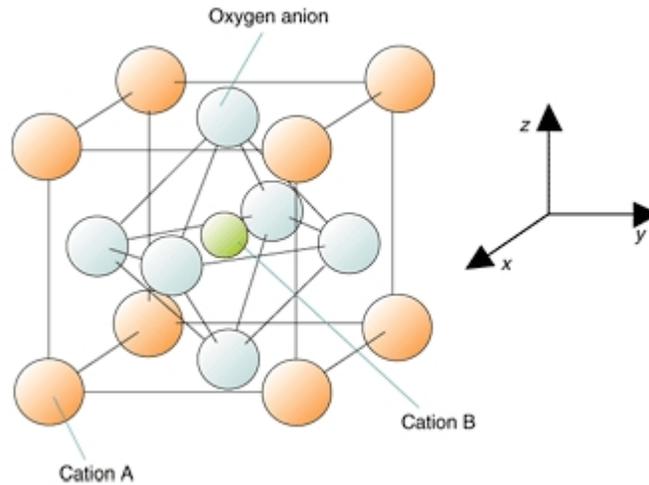
El mineral  $CaTiO_3$  fue descubierto en las montes Urales por el geólogo Gustav Rose en 1839 y se le da el nombre de perovskita en honor a el eminente mineralógico ruso Count Lev Alexevich von Perovski. El nombre de perovskita es ahora usado para referir a cualquier miembro de una gran familia de compuestos que tengan la fórmula  $ABC_3$  y un ordenamiento estructural semejante a la figura 2.7. Las perovskitas  $MgSiO_3$  y  $FeSiO_3$  son los compuestos más abundantes en la corteza terrestre.

Los compuestos con la fórmula  $ABO_3$ , con O = oxígeno y B = ion metálico de transición, son una subclase de los óxidos metálicos de transición pertenecientes a la familia de las perovskitas.

Las perovskitas tipo óxido son extremadamente interesantes debido a la enorme variedad de fenómenos que exhiben en estado sólido. Estos materiales incluyen aislantes, metales, semiconductores y superconductores [6].

#### Perovskita simple

La estructura para este tipo de perovskitas, es una estructura con cinco átomos por celda unitaria. La constante de red,  $2a$ , es cercana a  $4 \text{ \AA}$  para muchas de las perovskitas tipo óxido.



**Figura 2.7:** Estructura de la perovskita simple

La figura 2.7 muestra el arreglo de los átomos en la celda unitaria de las perovskitas simples.

### Perovskita compleja para BCN

La estructura tipo perovskita compleja para el sistema  $\text{Ba}_3\text{Ca}_1\text{Nb}_2\text{O}_9$  referido como BCN0; está formada de dos diferentes tipos de octaedros que comparten esquinas, los octaedros claros contienen Nb en el centro y oxígenos en las esquinas, mientras que los octaedros oscuros contienen un promedio de  $\text{Ca}_{\frac{2}{3}}\text{Nb}_{\frac{1}{3}}$  en el centro y oxígeno en las esquinas.

Cada octaedro de  $\text{Ca}_{\frac{2}{3}}\text{Nb}_{\frac{1}{3}}\text{O}_6$  comparte esquinas con seis octaedros de  $\text{NbO}_6$  (color claro) y viceversa, como se aprecia en la figura 2.8.

Esta fase cúbica basada sobre el grupo espacial  $Fm-3m$  para el compuesto  $\text{Ba}_3\text{Ca}_1\text{Nb}_2\text{O}_9$  fue encontrada mediante técnicas de simulación atomística [7].

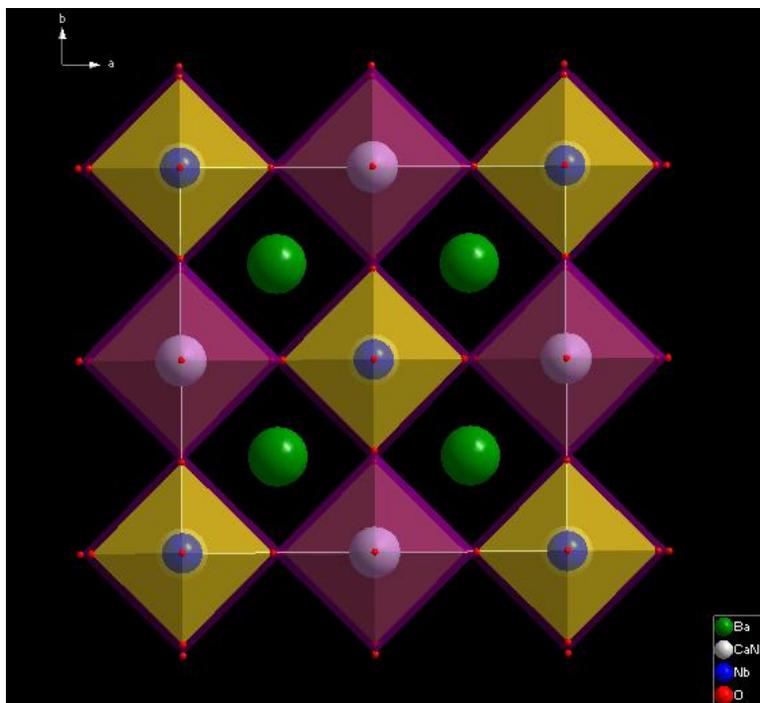


Figura 2.8: Estructura de la perovskita compleja BCN

## 2.2. Conducción iónica

La conducción iónica se da cuando en algún compuesto que presenta conductividad eléctrica y donde los principales portadores de carga son iones, cationes si los portadores tienen carga positiva y aniones si tienen carga negativa.

El proceso del “paso” de iones a través de un determinado compuesto, es muy importante para establecer las relaciones entre las propiedades de la conductividad. La ecuación (2.1) es llamada la ecuación de Fick para un flujo unidimensional y representa la difusión de iones a través del material [8].

$$J = -D \frac{d\phi}{dx} \quad (2.1)$$

donde  $J$  es el flujo de partículas que cruzan un área en un determinado tiempo,  $D$  es la constante de difusión y es intrínseca a cada compuesto y partícula,  $\phi$  es la concentración de partículas. Debido a que en la conductividad iónica la difusión se presenta en una trayectoria paralela al campo

eléctrico externo, el movimiento de las especies cargadas es unidimensional.

El coeficiente de difusión está en función de la temperatura y es activado térmicamente de acuerdo con la ecuación (2.2).

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

donde  $E_a$ ,  $k_B$ ,  $T$  y  $D_0$  son la energía de activación del proceso, la constante de Boltzmann, la temperatura y una constante (dependiente del material), respectivamente. Por otro lado, la conductividad eléctrica para un portador de carga está relacionada con el coeficiente de difusión mediante la ecuación de Nernst-Einstein, (ecuación (2.3)) [9].

$$\sigma_i = z_i \phi_i \mu_i e = \frac{(z_i e)^2 \phi_i D_i}{k_B T} \quad (2.3)$$

donde  $\sigma_i$  es la conductividad de la especie  $i$ ,  $z_i$  es la carga del portador,  $e$  es la carga del electrón y  $\mu$  es la movilidad del portador.

La ecuación (2.4) es resultado de la combinación de las ecuaciones (2.2) y (2.3). Del lado derecho de dicha ecuación,  $A$  es una constante en donde están agrupados el valor de carga del electrón y  $D_0$ . Si el material es dopado, se puede conocer el valor de  $\phi$  y el valor de carga del portador.

$$\sigma_i = \left(\frac{(z_i e)^2 \phi_i}{k_B T}\right) D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

A partir de un gráfico tipo Arrhenius, en forma logarítmica, es posible determinar, a través de la pendiente de la recta, la energía de activación del proceso de conductividad, ecuación (2.5).

$$\ln(\sigma T) = -\left(\frac{E_a}{k_B}\right) \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (2.5)$$

### 2.3. HTPCs: Conductores protónicos de alta temperatura

Un conductor protónico básicamente es un electrolito en el cual el portador de carga principal es un protón o una especie protonada. Los conductores

protónicos de altas temperaturas (HTPCs) son materiales sólidos, generalmente cerámicas ya que estos materiales pueden resistir altas temperaturas de trabajo.

Los HTPCs son materiales relativamente nuevos, en 1978 Iwahara y Takahashi [10] descubrieron conductividad protónica en algunos óxidos con estructura tipo perovskita.

Los compuestos base de estas perovskitas tienen la fórmula común  $ABO_3$ , en la cual A es un ion divalente y B un ion tetravalente. Conductores protónicos típicos con estructura tipo perovskita son los compuestos  $SrCeO_3$  dopado con Yb y  $BaCeO_3$  dopado con Y.

Hace más de una década, se encontró alta conductividad protónica en perovskitas complejas, éstas tienen como fórmula común el tipo  $A_2(B'B'')O_6$  y  $A_3(B'B'')O_9$ , donde A es un ion divalente (alcalino térreo como Ca, Sr, Ba, etc) en ambos grupos; en el primer grupo B' y B'' son iones tetravalente y pentavalente, respectivamente; en el segundo grupo B' y B'' son iones divalentes y pentavalentes, respectivamente. Un HTPCs con estructura tipo perovskita compleja y que es objeto de estudio en este trabajo es  $Ba_3CaNb_2O_9$ .

### 2.3.1. Generación de portadores protónicos en HTPCs

Tanto las perovskitas simples como las perovskitas complejas por sí mismas no presentan conducción protónica, ésta se da en presencia de vacancias de oxígeno en las perovskitas y en atmósferas de hidrógeno.

Las vacancias de oxígeno son generadas en perovskitas simples ( $ABO_3$ ) al sustituir parcialmente el ión B por un ión dopante de menor valencia B' como  $AB_{1-x}B'_xO_{3-\delta}$ . En perovskitas complejas del tipo  $A_3(B'B'')O_9$  las vacancias de oxígeno se generan cuando los iones pentavalentes B'' son sustituidos por iones divalentes B' en la forma  $A_3B'_{1+x}B''_{2-x}O_{9-\delta}$ .

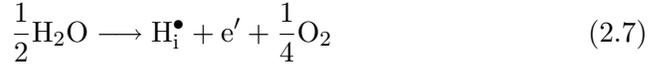
Ahora, si la conducción protónica ocurre en atmósferas ricas en hidrógeno, la siguiente reacción debería ser suficiente para describir la generación de protones en la red cristalina, en notación de Kroger-Vink<sup>1</sup> [11]:

<sup>1</sup>Notación estándar usada para la descripción de defectos en compuestos iónicos. Son tres las características de un defecto que pueden ser especificadas por ésta notación.

- El símbolo principal indica el átomo que actualmente ocupa el sitio en la red cristalina; para denotar vacancias se usa la letra V, pero para evitar confusiones con el



En la ausencia de hidrógeno gaseoso, los protones pueden ser producidos por la oxidación del vapor de agua atmosférico como sigue:

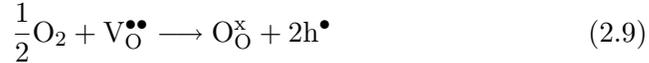


Sin embargo, las reacciones anteriores producen electrones y protones en igual número. La conducción protónica originada de esas reacciones debería coexistir con la conducción electrónica tipo n.

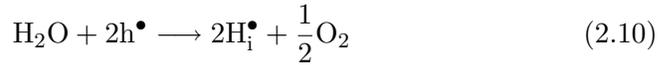
Debido precisamente a la presencia de vacancias de oxígeno los protones pueden ser generados sin el acompañamiento de los electrones. Estas vacancias reaccionan con el el agua de la atmósfera de la siguiente manera:



Si hay oxígeno presente, la disolución del oxígeno produce hoyos que compiten con las vacancias de oxígeno disponibles:



De igual manera, al momento de preparar las perovskitas pueden aparecer defectos en la red cristalina de dicha perovskita, si estos defectos son hoyos, el vapor de agua de la atmósfera puede reaccionar con estos defectos:



Las vacancias también pueden reaccionar con el agua, generando iones  $\text{OH}^-$  con una carga neta positiva. La ecuación (2.11) describe este proceso.




---

elemento vanadio en ocasiones se usa el símbolo  $\{\square\}$ .

- El subíndice revela el sitio en la red cristalina que ocupa el defecto, muestra el elemento que generalmente ocupa ese sitio o en el caso de un defecto intersticial se denota con la letra  $i$ .
- El superíndice muestra la carga del defecto relativa a la red cristalina perfecta. La carga positiva se denota por el símbolo  $\{\bullet\}$ , la carga negativa una comilla  $\{'\}$  y un sitio neutro se denota por la letra  $\{x\}$ .

En las reacciones anteriores,  $V_O^{\bullet\bullet}$ ,  $O_O^x$ ,  $H_i^\bullet$ ,  $h^\bullet$ ,  $e'$  y  $(OH_O^\bullet)$  son vacancias de oxígeno, iones de oxígeno en el sitio normal de la red, protones, hoyos, electrones e hidroxilos en sitios de oxígeno respectivamente.

Las ecuaciones (2.8), (2.9), (2.10) y (2.11) describen satisfactoriamente la generación de protones y hoyos en HTPCs [12].

### 2.3.2. Aplicaciones de HTPCs

**Sensores electroquímicos.** Muchos sensores que dependen sobre reacciones ácido/base tienen un conductor protónico como un separador. Un sensor basado en óxidos con conductividad protónica han sido sugeridos como detectores de humedad, del alcanos (metano, etano, propano), para alcoholes como el etanol y aún de  $CO_2$  [13].

**Reactores electroquímicos.** Ya se estan probando el uso de separadores conductores protónicos a bombas electroquímicas de hidrógeno dentro o fuera de algún reactor, influenciando o controlando las reacciones de hidrogenación o dehidrogenación.

**Celdas de combustible.** Debido a la actual gravedad de la contaminación, en naciones industrializadas se han intensificado actividades en el desarrollo de celdas de combustible. Estas celdas, dada su importancia y gran potencial, se describen brevemente a continuación.

#### Celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de reactivos (combustible y oxidante) directamente en energía eléctrica.

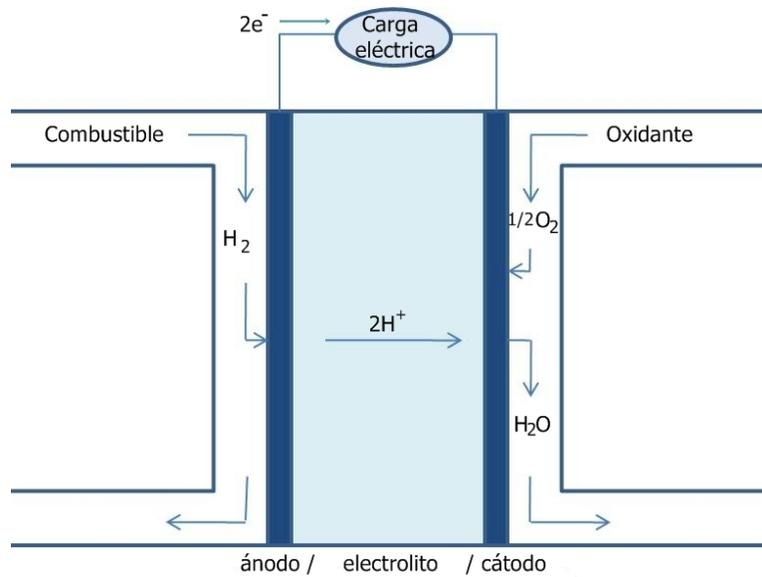
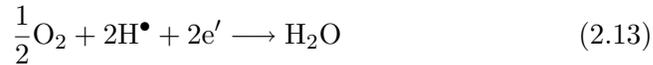
**Funcionamiento de una celda de combustible.** Esta formada de tres componentes principales, un electrodo a donde llega el combustible (ánodo), un electrodo oxidante (cátodo) y un electrolito entre los electrodos. La figura 2.9 ilustra el principio operacional básico de una celda de combustible.

El combustible (comunmente hidrógeno molecular, aunque también puede ser  $CH_4$  u otro tipo de combustible dependiendo del tipo celda) es alimentado a uno de los electrodos, frecuentemente el ánodo, entonces el hidrógeno

reacciona electroquímicamente en el ánodo de la siguiente manera:



El hidrógeno es oxidado en la interface del ánodo/electrolito en ion hidrógeno o protón  $\text{H}^\bullet$  y cede un electron  $e'$ . Los protones migran a través del electrolito, mientras que los electrones son forzados a ser transferidos a través de un circuito externo, tanto los protones como los electrones llegan al otro electrodo (cátodo). En el cátodo los protones y electrones reaccionan con el oxígeno alimentado de un flujo externo de gas, formando agua:



**Figura 2.9:** Funcionamiento de una celda de combustible

Así, el oxígeno es reducido en agua en el cátodo al combinarse con  $\text{H}^\bullet$  y  $e'$ , los electrones viajan a través del circuito eléctrico externo haciendo trabajo sobre una carga eléctrica, constituyendo la salida de energía útil desde la celda de combustible.

Una cantidad de calor también es generado debido a las reacciones electroquímicas ocurridas en el ánodo y el cátodo, también debido a la migración

de los protones a través del electrolito y los electrones transportándose en la porción sólida de los electrodos y el circuito externo. Como resultado la reacción total de la celda puede ser obtenida por la suma de las dos reacciones anteriores:



donde W es la energía eléctrica útil de la celda de combustible, aunque las reacciones en los electrodos puede ser muy diferente en diferentes tipos de celdas de combustible, la reacción total de la celda permanece exactamente como en la ecuación (2.14).

**Clasificación de las celdas de combustible.** Pueden ser clasificadas en una gran variedad de formas, dependiendo del criterio usado.

Como la elección del electrolito define las propiedades de la celda de combustible, es habitual que las celdas de combustible sean principalmente nombradas por la naturaleza de su electrolito usado [14].

- Una solución alcalina (normalmente hidróxido de potasio o KOH) en agua, entonces esta es referida como una celda de combustible alcalina (AFC, por sus siglas en inglés)
- Si el electrolito usado es una ácido fosfórico, entonces ésta es referida como una celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC). (Otros tipos de ácidos, tal como el ácido sulfúrico, ha sido intentado como electrolito y se investiga sobre éste para tener todas las características deseables)
- Una membrana sólida conductora de protones, ésta celda es llamada como una celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC)
- Si la celda tiene una sal carbonatada fundida, entonces es llamada como celda de combustible de carbonato fundido (MCFC)
- Un cerámico conductor de iones de óxido sólido, es llamado como celda de combustible de óxido sólido (SOFC)

**Celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs).** Las celdas de combustible de óxido sólido tienen temperaturas de operación (alrededor de 1000°C). Las altas temperaturas son para asegurar la adecuada conductividad iónica para los componentes de la celda. En el presente, la mayoría de

los electrolitos de las SOFCs son conductores iónicos de oxígeno, sin embargo es posible obtener electrolitos conductores protónicos (ver apartado 2.3 página 14).

Debido a las altas temperaturas de operación, la cinética electroquímica en los electrodos se produce suficientemente rápido sin la necesidad de metales nobles como catalizadores y con baja activación de polarización; tienen una mejor capacidad para tolerar la presencia de impurezas en el gas reactivo; finalmente, proveen un mejor sistema que armonizan con otros componentes y procesos, tales como el proceso de gasificación de carbón para procesar el combustible primario; esto proporciona un calor que es liberado y puede ser útil para aplicaciones de co-generación y ciclos de fondo, utilizando vapor convencional o turbinas de gas para generar potencia eléctrica adicional.

## Capítulo 3

# Desarrollo y técnicas experimentales

### 3.1. Síntesis

#### 3.1.1. Método convencional de estado sólido

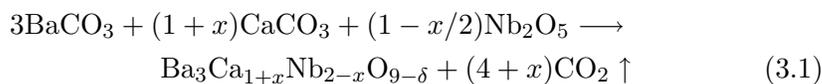
La preparación o síntesis de materiales en estado sólido es muy diferente de la síntesis de moléculas discretas. Las propiedades de los sistemas moleculares pueden ser alterados por reacción en solución, se pueden adicionar o remover grupos de partículas y los productos pueden ser purificados por recristalización. La síntesis y alteración de los sólidos es muy diferente y frecuentemente la purificación post-síntesis no es posible debido a la baja solubilidad de las fases presentes.

Existen diversas formas y métodos de sintetizar materiales, cada método produce resultados diferentes y se seleccionan de acuerdo con las características de los componentes iniciales y de lo que deseamos o esperamos de ese método en particular.

El método utilizado en este trabajo es el *método convencional de estado sólido*, el cual consiste principalmente por la reacción de una mezcla de componentes en la correcta proporción molar a elevadas temperaturas sobre un largo periodo de tiempo [5].

## Proceso de síntesis de las muestras

Para la síntesis de la perovskita compleja  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$  se parte de los compuestos  $\text{BaCO}_3$  (99.98 %, Aldrich Chemical Company),  $\text{CaCO}_3$  (Reactivo analítico, Mallinckrodt) y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.9 %, Strem Chemical), estos son previamente secados durante 2 horas a  $300^\circ\text{C}$ . La reacción nominal es la siguiente:



Después se determina la estequiometría adecuada para preparar 3 gramos de dicha perovskita con diferentes valores de  $x$ . Una vez obtenidos y medidos los pesos correspondientes de cada compuesto, se mezclan y muelen en un mortero de ágata, utilizando un poco de acetona. La molienda de los compuestos debe hacerse aplicando una presión considerable para que los granos queden mezclados uniformemente, este proceso dura aproximadamente 30 minutos. Posteriormente se secan durante 2 horas a una temperatura de  $300^\circ\text{C}$ .

Con la ayuda de una pastilladora con diámetro de  $13\text{ mm}$ . y una prensa hidráulica, se hacen las muestras con la mezcla resultante aplicando una fuerza de 7 toneladas. Las pastillas se introducen en la mufla a una temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  durante 12 horas. Después de esto, se sacan las pastillas y se vuelven a moler, pero ahora sin usar acetona, y una vez que está la mezcla uniforme se vuelven a hacer las pastillas y se colocan en la mufla a una temperatura de  $1450^\circ\text{C}$  durante 24 horas.

El primer tratamiento térmico es con el fin de eliminar los carbonatos e iniciar la reacción, de esta manera se impide la función de los carbonatos como fundente.

Para una mejor identificación y comodidad, las muestras se han etiquetado de la siguiente manera: para el compuesto con una estequiometría  $x=0$  tenemos BCN0,  $x=0.05$  tenemos BCN5,  $x=0.10$  tenemos BCN10... y para  $x=0.25$  tenemos BCN25.

## 3.2. Caracterización estructural

La completa caracterización de un nuevo material es una parte esencial de cualquier investigación, no sólo de las propiedades físicas y químicas, tales como sus propiedades magnéticas o su reactividad, sino también su estructura. Típicamente la estructura de un material sólido gobierna sus propiedades observadas; copiando y modelando esas características estructurales podemos llegar al desarrollo de nuevos materiales.

### 3.2.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es el método más ampliamente usado y el menos ambiguo por la determinación precisa de las posiciones de átomos en sólidos. La información espectroscópica (NMR, IR y espectrometría de masa), a menudo suficiente para materiales orgánicos, no da un completo panorama para materiales inorgánicos, debido a la mayor diversidad estructural en términos de números de coordinación y geometrías.

#### Generación de rayos X

Si un haz de electrones incide sobre un metal, éste expulsará electrones (electrones cercanos al núcleo) desde los niveles cerrados de energía hacia otros niveles de energía de algunos de los átomos del metal. Una vez que las vacancias han sido creadas, los electrones de niveles de energía superiores decaerán a esos orbitales, la diferencia en energía entre estos niveles es entonces emitida como un rayo X de energía muy bien definida ( $\Delta E = h\nu$ , donde  $\Delta E$  es la diferencia de energía,  $\nu$  es la frecuencia de la radiación emitida y  $h$  es la constante de Planck).

#### Principios de difracción de rayos X

Cuando un haz de rayos X actúa sobre un material, éste es dispersado en varias direcciones por la interacción de los electrones con el haz. Si la longitud de onda de los rayos X es comparable a la separación entre los átomos, entonces tiene lugar una interferencia. Para un arreglo ordenado de centros dispersores (tales como átomos o iones en un sólido cristalino), la interferencia constructiva y destructiva puede ocurrir. Las longitudes de onda de



En la figura 3.1, se observa un haz de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  que inciden en un ángulo  $\theta$ , sobre un conjunto de planos con espaciado  $d$ . El rayo incidente sobre el segundo plano recorre una distancia  $AB + BC$  más allá que el rayo incidente sobre el primer plano. Estos dos rayos estarán en fase solamente si

$$AB + BC = n\lambda \quad (3.2)$$

en donde  $n$  es un número entero. De la misma figura se ve que

$$AB = BC = d \sin \theta \quad (3.3)$$

Por consiguiente,

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.4)$$

La ecuación (3.4) es la conocida *ley de Bragg*, en honor al físico británico William Lawrence Bragg. La interpretación de los diagramas de difracción de los rayos X es más fácil con frecuencia en términos de la ley de Bragg, puesto que sólo se necesita un ángulo medido.

### 3.2.2. Aspectos técnicos, difracción de rayos X

La caracterización estructural mediante la difracción de rayos X, se realizó a través de un difractómetro D-5000 con tubo de radiación Cu  $K\alpha$ , con una longitud de onda  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  y un monocromador de níquel. Las reflexiones obtenidas fueron en un intervalo de  $10^\circ$  a  $60^\circ$  en  $2\theta$ , con un tamaño de paso de  $1.6^\circ$  durante un minuto. Los datos obtenidos se analizaron y compararon con la base de datos del software Match.

### 3.2.3. Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico, mediante espectros vibracionales, permitiendo así su identificación.

La espectroscopía Raman puede ser descrita simplemente como la interacción inelástica de la luz con un material. Cuando la luz, luz láser en un caso experimental, incide sobre un objeto, parte de esta luz es transmitida, otra parte reflejada, pero la mayor parte de la luz es dispersada. Mucha de la luz

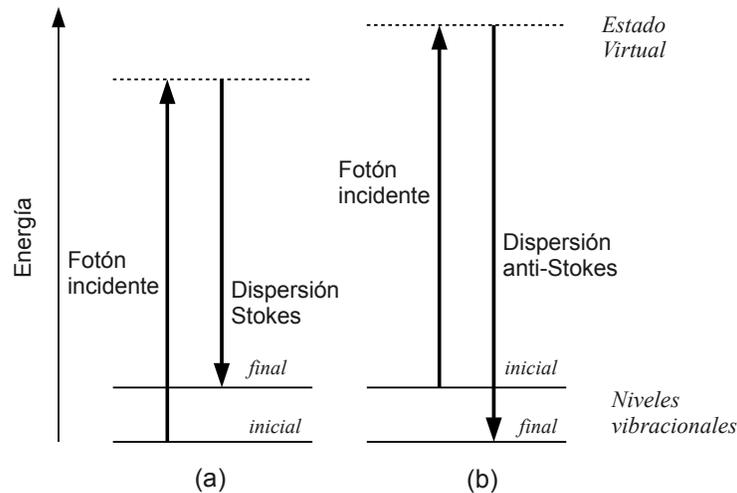
dispersada es dispersada elásticamente. Esta dispersión es llamada dispersión Rayleigh y la luz dispersada tiene la misma energía y frecuencia que la luz incidente.

La pequeña porción de luz que es dispersada inelásticamente tiene una mayor o menor frecuencia y por lo tanto una energía diferente a la de la luz incidente. Esta luz dispersada inelásticamente conforma el espectro Raman, ésta es una porción muy pequeña de la luz total dispersada y son necesarios instrumentos muy precisos para detectarla.

El cambio en la frecuencia de la luz es debido a las interacciones de los fotones de la luz con la vibración y rotación de la moléculas en el material estudiado.

### Excitación del espectro Raman

Cuando la interacción entre los fotones y moléculas del material cambian la frecuencia de los fotones dispersados a una frecuencia superior, correspondiente a una energía final menor, entonces es un proceso anti-Stokes; si el cambio es a una frecuencia menor o energía final mayor es llamado un proceso Stokes [16].



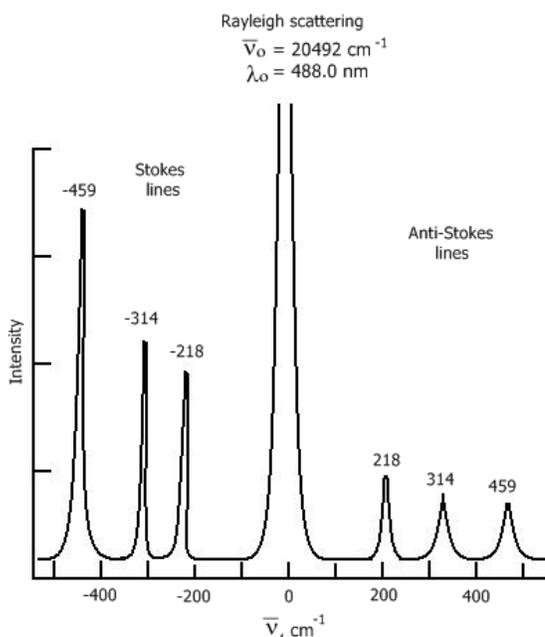
**Figura 3.2:** (a) Dispersión Stokes. El nivel energético final es mayor al inicial. (b) Dispersión anti-Stokes. El nivel energético final es menor al inicial.

La figura 3.2 muestra la energía de los niveles vibracionales, el proceso anti-Stokes no ocurre tan frecuentemente como el proceso Stokes, porque el nivel vibracional inicial de la molécula en el proceso anti-Stokes es en un estado excitado y no un estado base como en el proceso Stokes.

El espectro Raman representa la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado  $\nu$ . El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en  $\text{cm}^{-1}$ .

$$\nu = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (3.5)$$

Como se observa en la figura 3.3, el espectro Raman para el  $\text{CCl}_4$  está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh.



**Figura 3.3:** Espectro Raman para  $\text{CCl}_4$

Es importante resaltar que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente  $\nu_0$  es independiente de esta última y por ello

suele tomarse como abcisa para representar los espectros Raman de este desplazamiento, situando el centro de la banda Rayleigh como origen del eje. Así, en el eje de abcisas en realidad aparecerá la diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación del láser, normalizada respecto a la velocidad de la luz.

$$v = \frac{\nu - \nu_0}{c} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (3.6)$$

En ocasiones, debido a la naturaleza química del material que se analiza, unido al efecto Raman se produce un efecto de fluorescencia (fenómeno de absorción de luz) que puede llegar a enmascarar las bandas Raman; en estos casos, podría resultar de interés medir el espectro anti-Stokes ya que a estas frecuencias, aunque el efecto Raman es más débil, también lo es el efecto de la fluorescencia y pueden aparecer bandas Raman en la parte anti-Stokes del espectro, que se encuentran enmascaradas en la parte Stokes [17].

### 3.2.4. Aspectos técnicos, espectroscopía Raman

El estudio de espectroscopía Raman se realizó con el sistema microRaman Jobin-Yvon-Horiba, modelo LABRAM(HR800). Con un espectrógrafo de alta resolución, 800 mm de longitud focal. Microscopio marca Olympus modelo BX-41. Como fuente de excitación se utilizó un láser de He-Ne de 20 mW de potencia, con una emisión de longitud de onda de 632.8 nm y una cámara CCD de 1224 x 256 pixeles como detector.

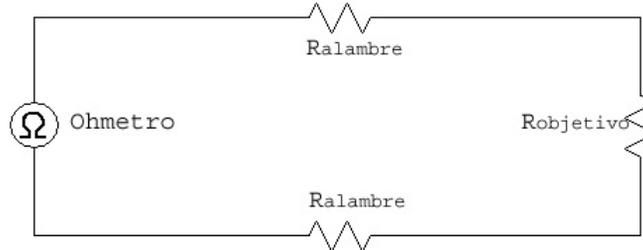
El estudio Raman se realizó en las instalaciones de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México bajo la supervisión del Dr. Marco A. Camacho López.

## 3.3. Método de medición eléctrica

### 3.3.1. Método de cuatro puntas en DC para medir resistencia-conductividad eléctrica

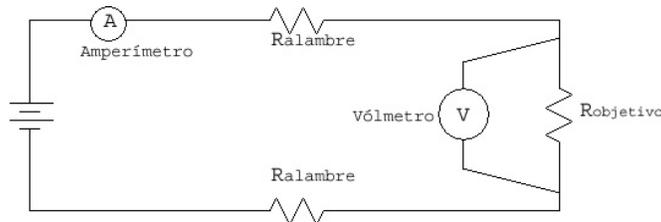
Imaginemos que queremos medir una resistencia de algún componente localizado a una distancia significativamente lejos del ohmetro. Tal escenario debería ser una problema, debido a que el ohmetro medirá la resistencia total del circuito, la cual incluye la resistencia de los alambres ( $R_{alambre}$ )

conectados al ohmetro y al componente deseado ( $R_{objetivo}$ ) como se muestra en la figura 3.4.



**Figura 3.4:**  $R_{total} = R_{alambre} + R_{objetivo} + R_{alambre}$

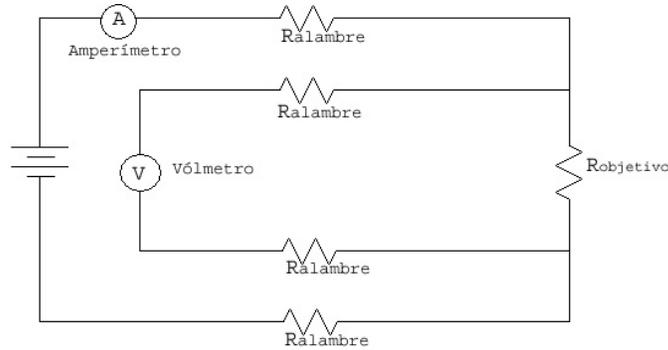
Usualmente, la resistencia del alambre es muy pequeña (sólo unos pocos ohms por varios de metros, dependiendo principalmente del ancho del alambre), pero si la conexión de los alambres es muy larga, y/o la componente a ser medida tiene una resistencia muy pequeña, el error de medición introducido por la resistencia de los alambres será significativa.



**Figura 3.5:**  $R_{objetivo} = \frac{\text{lectura del voltímetro}}{\text{lectura del amperímetro}}$

Un método de medición de la resistencia objetivo en una situación como ésta, involucra el uso de un voltímetro y un amperímetro, figura 3.5. Conocemos de la ley de Ohm (relación lineal) que la resistencia es igual al voltaje dividido por la corriente ( $R = V/I$ ). Así deberíamos ser capaces de determinar la resistencia del componente objetivo si medimos la corriente que va a través de ésta y la caída de potencial.

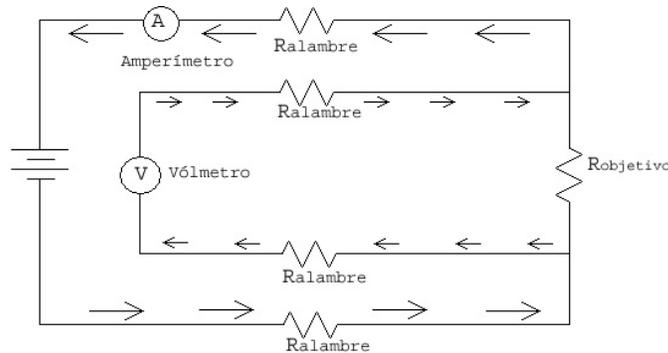
La corriente es la misma en todo los puntos en el circuito, debido a las resistencias en serie, ya que el voltímetro tiene una resistencia muy grande. Estamos midiendo sólo la caída de potencial en la resistencia objetivo (y no las resistencias de los alambres), aunque, la resistencia calculada es solamente una aproximación de la resistencia objetivo.



**Figura 3.6:**  $R'_{objetivo} = \frac{\text{lectura del voltímetro}}{\text{lectura del amperímetro}}$

La meta es medir esta resistencia objetivo desde una cierta distancia, así que nuestro voltímetro debe ser localizado en algún lugar cerca del amperímetro, conectado a los lados de la resistencia objetivo por otro par de alambres que presentan también resistencia, figura 3.6.

En primera instancia parece que hemos perdido alguna ventaja en la medición de la resistencia de esta forma, porque el voltímetro ahora mide el voltaje a través de un par de alambres largos, introduciendo alteraciones en la medición de la resistencia objetivo nuevamente, figura 3.7. Sin embargo a una mayor inspección, es visto que nada está perdido del todo, porque los alambres de los voltímetros llevan corrientes minúsculas.



**Figura 3.7:**  $R_{objetivo}$

Así, debido a esas largas longitudes, conectando al voltímetro con la resistencia objetivo, caerán cantidades insignificantes de voltaje, resultando en la lectura del voltímetro una medición que es muy cercana a la real.

Cualquier caída de voltaje en los alambres portadores de corriente principales no será medido por el voltímetro, por lo que no será un factor en el cálculo de la resistencia deseada. La precisión de la medición puede ser mejorada aún más si la corriente del voltímetro se mantiene a un mínimo.

Este método de medición el cual evita errores causados por la resistencia de alambres es llamado *método de 4 puntas*.

Una vez que se obtiene la resistencia objetivo, en nuestro caso de la muestra deseada, podemos obtener la conductividad debido a que la resistencia está ligada a ésta mediante la ecuación (3.7).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{AR} \quad (3.7)$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad,  $\rho$  es la resistividad,  $l$  la distancia entre los electrodos del vólmetro,  $A$  es el área transversal y  $R$  es la resistencia. La medición de resistencia de la muestra se hace bajo distintas condiciones físicas y químicas, éstas son temperatura, atmósfera y presión parcial de agua. Con estas diferentes mediciones de resistencia para una misma muestra y con ayuda de la ecuación de Arrhenius en su forma logarítmica, ecuación (3.8), podemos encontrar la energía de activación de los portadores de carga en la muestra en función de la temperatura.

$$\ln(\sigma T) = - \left( \frac{E_a}{K_B} \right) \left( \frac{1}{T} \right) + \ln A \quad (3.8)$$

Con  $E_a$  energía de activación,  $K_B$  constante de Boltzmann,  $T$  temperatura y  $\ln A$  constante. Con la energía de activación podemos tener una idea de que tipo de portadores son los responsables de la conductividad en la muestra.

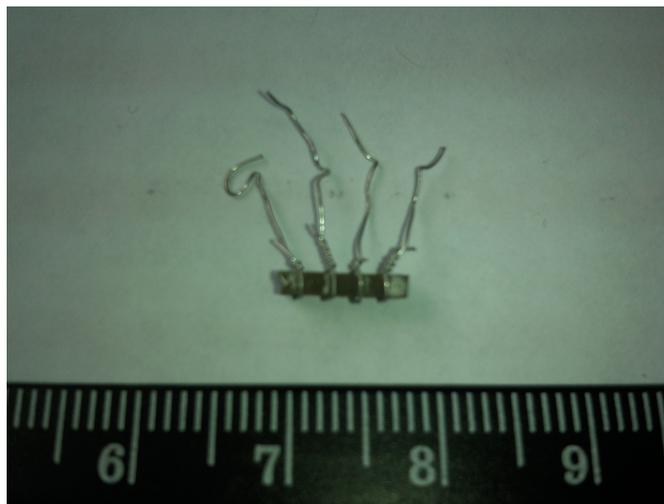
### 3.3.2. Aspectos técnicos, medición eléctrica

La caracterización eléctrica se hizo mediante la técnica de cuatro puntas, en un intervalo de temperaturas de 500 °C a 1000 °C aproximadamente; en atmósferas de aire seco (grado cero) y aire húmedo (presión parcial de vapor de agua  $P_{H_2O} = 1.91 \times 10^{-2} atm$ ). La temperatura se midió con un termopar tipo K, los datos de voltaje y corriente se obtuvieron con un multímetro Agilent 34401A y una fuente Lake Shore 120 respectivamente.

**Tabla 3.1:** Presión parcial de agua en función de la temperatura

Temperatura (°C)	Presión parcial agua (atm)
10	$1.21 \times 10^{-2}$
11	$1.30 \times 10^{-2}$
12	$1.38 \times 10^{-2}$
13	$1.48 \times 10^{-2}$
14	$1.58 \times 10^{-2}$
15	$1.68 \times 10^{-2}$
16	$1.79 \times 10^{-2}$
17	$1.91 \times 10^{-2}$
18	$2.04 \times 10^{-2}$
19	$2.17 \times 10^{-2}$
20	$2.31 \times 10^{-2}$

Para lograr la presión parcial de agua deseada en la atmósfera de aire, el aire seco se hizo pasar por un humidificador con una membrana permeable y agua desionizada a 17 °C, ver figura 3.9. La presión parcial de agua en relación a la temperatura, se tomó en base a los valores reportados en Handbook of Chemistry and Physics [18]. La tabla 3.1 muestra algunos de estos valores.

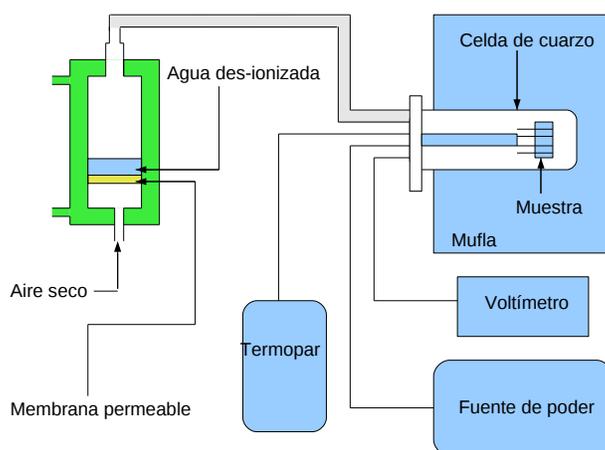


**Figura 3.8:** Muestra BCN20 con los electrodos de platino.

Las muestras sinterizadas (pastillas) fueron cortadas transversalmente para obtener una barra de la pastilla, a la cual se le hicieron cuatro amarres como electrodos, estos electrodos son de platino, ya que este material presenta buena conductividad a altas temperaturas. Se usa pintura de platino para recubrir los puntos de contacto entre los electrodos y la muestra. En la figura 3.8 se presenta la barra de la muestra ya preparada para la medición eléctrica.

Por los electrodos externos se aplica la corriente eléctrica y con los electrodos internos se mide la diferencia de potencial generada. Las corrientes eléctricas aplicadas están en el intervalo de  $-3\text{ mA}$  a  $3\text{ mA}$ .

La barra de la muestra ya preparada, es introducida en una celda de cuarzo para controlar la atmósfera con la que se desea trabajar. La figura 3.9 y 3.10 muestran el dispositivo completo para la realización de las mediciones eléctricas.



**Figura 3.9:** Diagrama del dispositivo usado para el método de cuatro puntas en d.c.



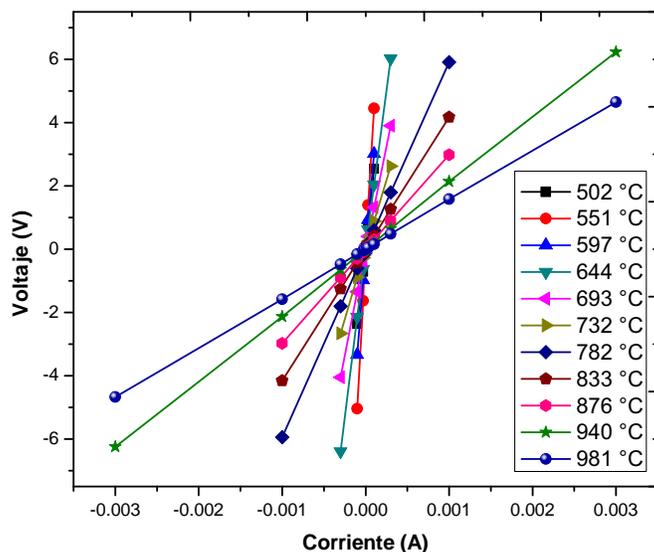
**Figura 3.10:** *Equipo de medición para el método de cuatro puntas del Laboratorio de Materiales de Alta Temperatura, FQ.*

### **Medición de la resistencia y obtención de la energía de activación.**

Para obtener el valor de la resistencia de la muestra, una vez montado el dispositivo (ver figuras 3.9 y 3.10), se aplican varios valores de corriente en el intervalo  $-3 \text{ mA} - 3 \text{ mA}$  y se mide el voltaje para cada valor de corriente. Lo anterior se hace para una temperatura en particular y se vuelve a realizar para otras temperaturas en el intervalo de  $(500 - 1000 \text{ }^\circ\text{C})$ .

Los puntos de corriente y voltaje obtenidos para cada temperatura, presentan una tendencia lineal, por lo que se puede asignar una pendiente que corresponde a la resistencia.

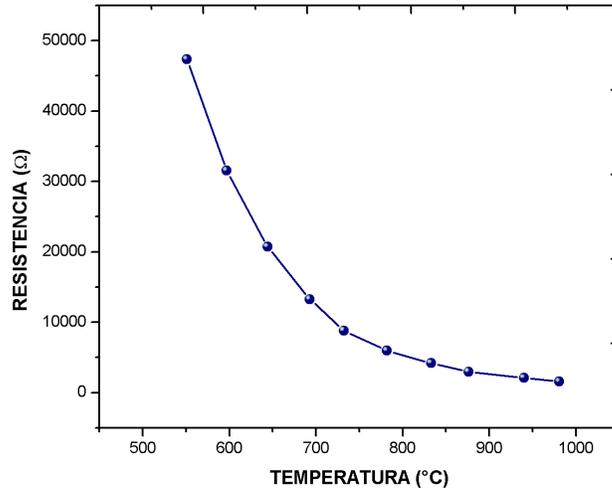
La figura 3.11 corresponde a datos obtenidos de la muestra BCN20 en una atmósfera seca, se observan las diferentes rectas, que pertenecen a diferentes temperaturas.



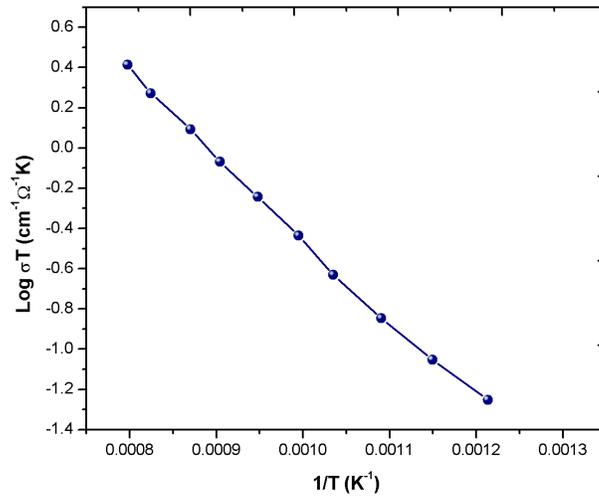
**Figura 3.11:** Pendientes obtenidas de la muestra BCN20 en una atmósfera seca, para diferentes temperaturas.

Con las medidas de las dimensiones de la barra de la muestra obtenidas previamente y con los valores de resistencia, es posible obtener la conductividad mediante la ecuación (3.7) y con la ecuación de Arrhenius en su forma logarítmica (ecuación (3.8)) podemos obtener la energía de activación del mecanismo de conducción.

En la figura 3.12 se observa el comportamiento de la resistencia de la muestra (BCN20) en función de la temperatura, existe un decaimiento exponencial, por lo que se aplica la función logaritmo para rectificar este comportamiento, entonces la pendiente de esta recta será la energía de activación (ver figura 3.13 y ecuación (3.8)).



**Figura 3.12:** Comportamiento de la resistencia en función de la temperatura para la muestra BCN20.



**Figura 3.13:** Gráfico de Arrhenius en su forma logarítmica para BCN20, la pendiente representa la energía de activación.

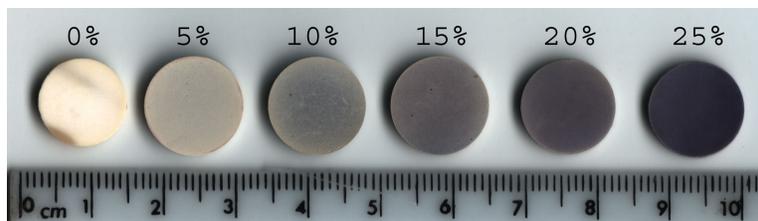
## Capítulo 4

# Resultados y discusión

### 4.1. Síntesis de las muestras

La síntesis de las muestras  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$ , con  $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.18, 0.20, 0.25$ , se realizó mediante el método convencional de estado sólido bajo las condiciones que se describen en el apartado 3.1.1 en la página 21.

En la figura 4.1 se presentan las muestras ya sinterizadas a  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ , el grado de dopante es creciente de izquierda a derecha, empezando en 0% hasta 25%.



**Figura 4.1:** Muestras sinterizadas a  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ , se observa una tonalidad púrpura con el contenido creciente de Ca,  $x$ .

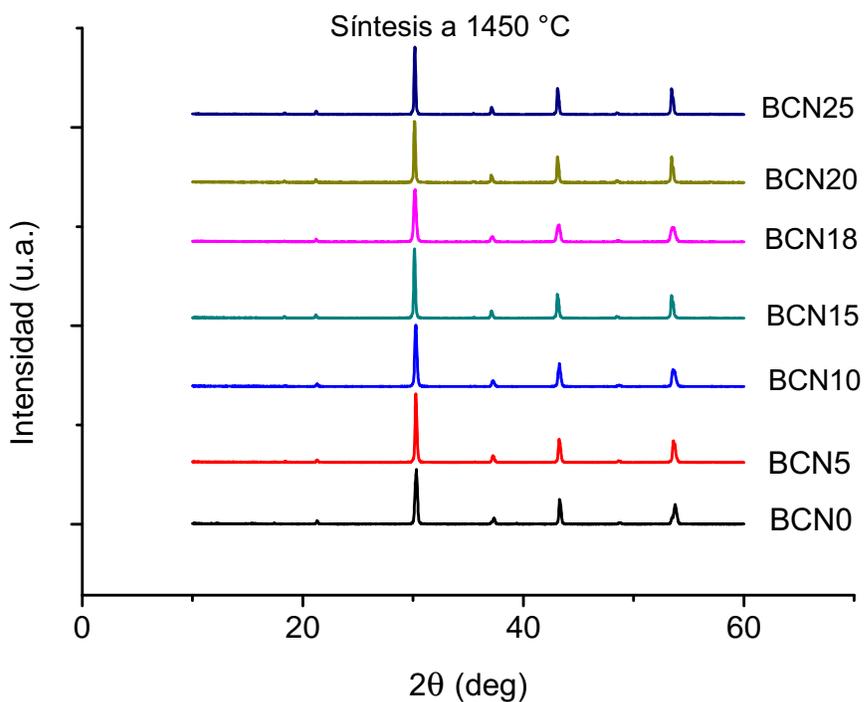
En dicha figura se aprecia una coloración púrpura de las muestras, ésta es más intensa en la medida que el porcentaje de dopante aumenta. Esto se debe a la reducción de una fracción de los iones Niobio que pasan de  $\text{Nb}(5^+)$  a  $\text{Nb}(4^+)$ . Sin embargo, en la serie sinterizada a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  tienen un color blanquecino, esto puede deberse a que a esta temperatura, la transición del

niobio  $5^+$  a  $4^+$  no es muy favorecida [19].

## 4.2. Caracterización estructural

### 4.2.1. Difracción de rayos X

Los resultados arrojados por esta técnica se presentan en las figuras 4.2 y 4.3. En la figura 4.2 se observa el difractograma de muestras sinterizadas a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  y en la figura 4.3 a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

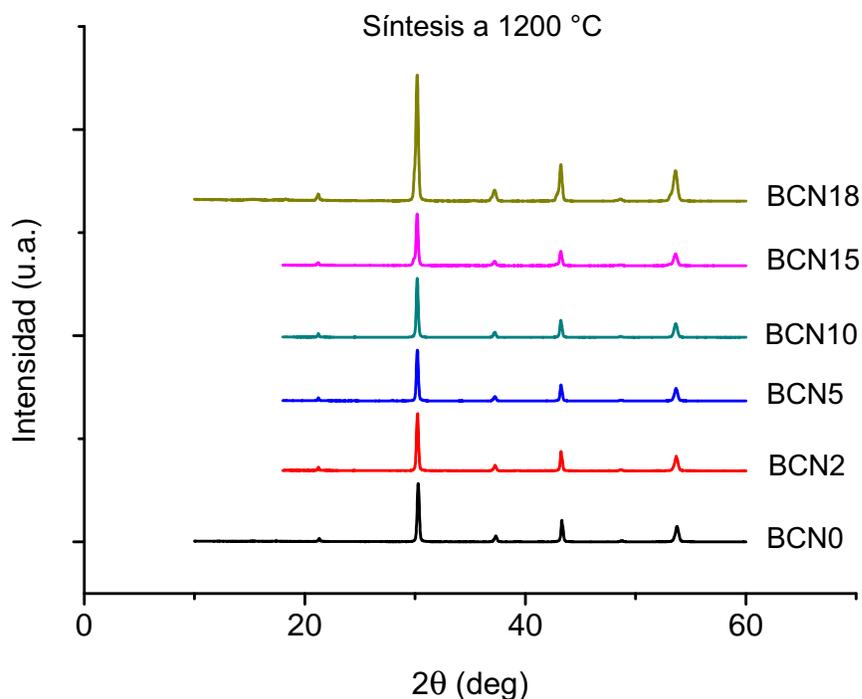


**Figura 4.2:** Difractograma de muestras sinterizadas a  $1450\text{ }^\circ\text{C}$

Tanto en el difractograma con temperatura de síntesis de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  como en el de  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  se observan reflexiones en los mismo ángulos y con intensidades muy parecidas en todas las muestras con diferentes porcentajes de dopante.

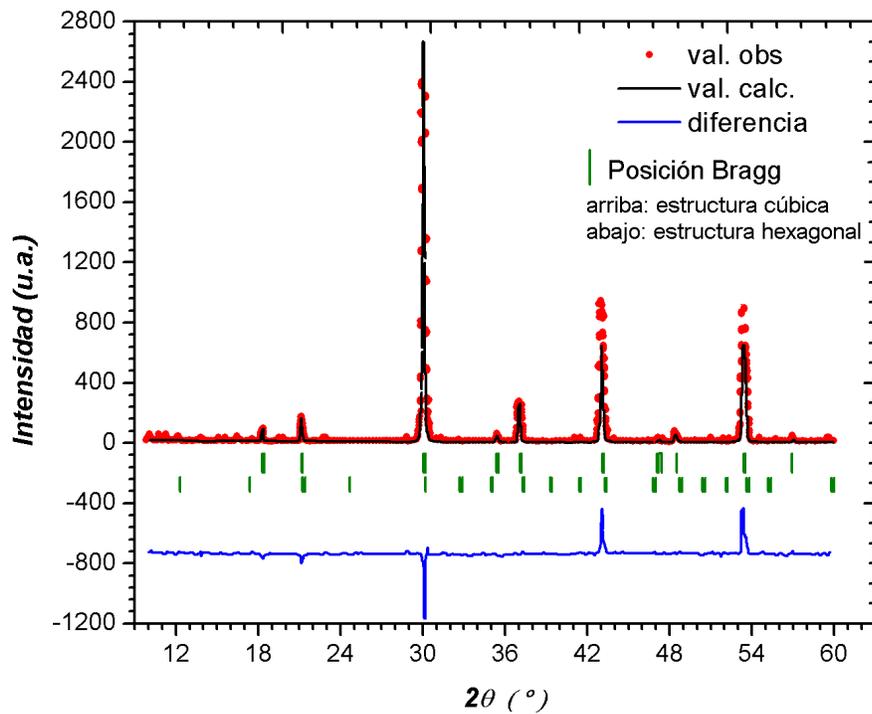
Como una primera aproximación, los datos obtenidos de XRD han sido

procesados en el programa MATCH y las reflexiones corresponden a una estructura cúbica del compuesto de la perovskita  $\text{Ba}_3\text{Ca}_1\text{Nb}_2\text{O}_9$ .



**Figura 4.3:** Difractograma de muestras sinterizadas a 1200 °C

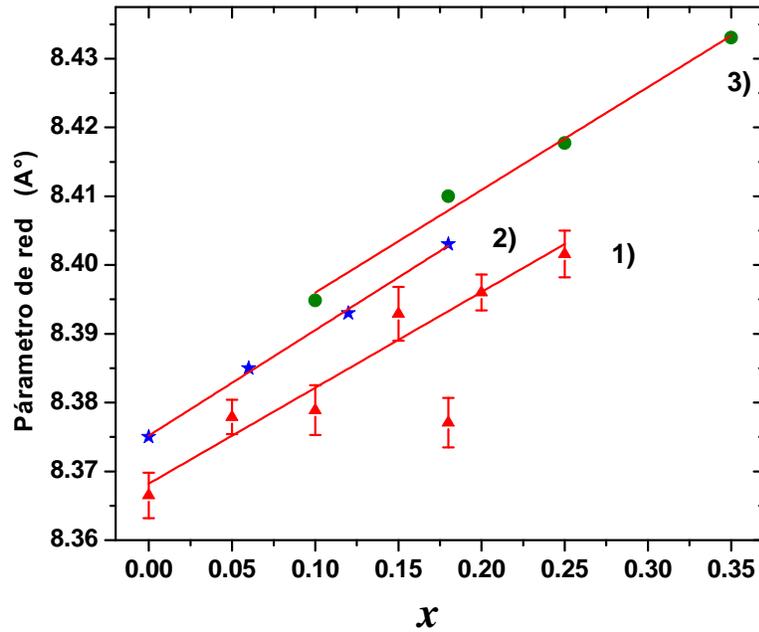
Por otro lado, en la figura 4.4 [20], se presenta el difractograma del compuesto BCN0 con un refinamiento por Rietveld. En tal figura se muestra el patrón observado y el patrón calculado por Rietveld y la diferencia de estos dos datos. También aparecen dos filas de pequeñas líneas verticales, la fila superior corresponde a los ángulos de reflexión para una estructura cúbica y la fila inferior corresponde a los ángulos de reflexión para una estructura hexagonal. El software utilizado para el refinamiento fue Fullprof 4.0 con interfaz gráfica WinPLOTR versión de marzo 2009, diseñado por J. Rodríguez-Carvajal.



**Figura 4.4:** Refinamiento Rietveld para la muestra BCN0

Comparando estos resultados con los difractogramas obtenidos, notamos en primer lugar que los ángulos en los que se dan las reflexiones son idénticos, y en segundo, que estos ángulos corresponden a trazas de una estructura cúbica, sin algún indicio notable de la presencia de la fase hexagonal como se ha encontrado frecuentemente en otras perovskitas complejas. Por lo tanto, en lo que respecta a un ordenamiento de largo alcance, se confirma la presencia de una estructura cúbica.

Con los datos obtenidos de las pruebas de difracción de rayos X, es posible obtener los parámetros de celda de cada una de las muestras.



**Figura 4.5:** *Parámetro de celda en función de la cantidad de dopante, 1) datos de este trabajo, 2) y 3) datos de referencia de Schober [22] y Oikawa [21] respectivamente.*

En la figura 4.5 se presenta el parámetro de red en función de  $x$  (cantidad de dopante) para la serie sinterizada a 1450 °C. Observamos que los datos obtenidos mantienen una tendencia creciente casi lineal en el rango de  $x$  estudiado. Este tipo de tendencia ha sido encontrada por otros investigadores como Oikawa [21] y Schober [22], y se aprecia en la figura 4.5.

En la tabla 4.1 se hace la comparación del parámetro de celda obtenido con los datos de las referencias. El parámetro de celda para BCN0 fue obtenido por un ajuste lineal de los datos para las tres series de la figura 4.5. En el ajuste lineal de los datos de este trabajo, no se ha tomado en cuenta el valor de BCN18 ya que está muy alejado de la tendencia lineal.

De la tabla 4.1 se puede ver que entre el parámetro de celda obtenido y los

de las referencias hay un cambio muy pequeño, menor a 0.15%; del mismo modo notamos que las pendientes son muy similares.

**Tabla 4.1:** Variación del parámetro de red ( $a$ ) respecto de  $x$ , donde  $a_0$  es el parámetro de celda para BCN0, obtenido por un ajuste lineal de los datos de cada autor.

Valores de BCN0 y pendientes		
$a_0$ (Å)	$da/dx$ (Å)	Referencia
$8.368 \pm 0.002$	$0.139 \pm 0.0015$	Este trabajo
$8.381 \pm 0.002$	$0.149 \pm 0.009$	Oikawa
$8.3752 \pm 0.0005$	$0.153 \pm 0.005$	Schober

La variación de los valores puede deberse a causas como son los errores instrumentales, un distinto nivel de intercambio de posición de los cationes Ca–Ba [23] y hasta de las condiciones de preparación.

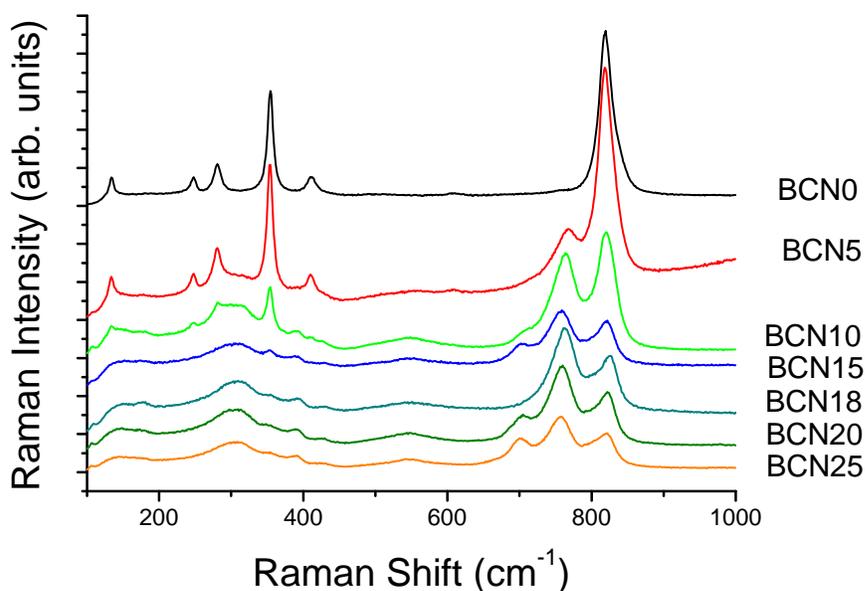
Como se mencionó y se observa en la figura 4.5, el parámetro de celda de la muestra BCN18 cae fuera de la tendencia lineal en el parámetro de celda, aunque el valor es muy cercano a otros reportados para la misma estequiometría. De acuerdo a un estudio realizado por Mono & Schober[24] el parámetro de red aumenta con la incorporación de agua, un análisis Rietveld de neutrones lleva a una conclusión similar dando un valor de 8.4169 Å en muestras secas y 8.4293 Å en muestras húmedas. En contraparte, Lind [25] analizando mediante Rietveld sus datos de difracción de neutrones, encuentran que la muestra seca BCN0 tiene un parámetro de celda de 8.4156 Å, mientras una muestra tratada en vapor de agua tiene un valor de 8.3886 Å, la celda decrece un 0.3%. En mi caso, se puede sugerir que el parámetro de celda para la muestra BCN18 disminuye su tamaño debido a la presencia de agua, como en la situación encontrada por Lind et al [25].

El comportamiento de BCN18 también puede ser asociado a una considerable distorsión debido a la incorporación de agua, llevando a un cambio dramático en la simetría. Estudios estructurales sobre  $\text{Sr}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$  revelan un cambio de simetría cuando la muestra ha incorporado agua [26].

### 4.2.2. Raman

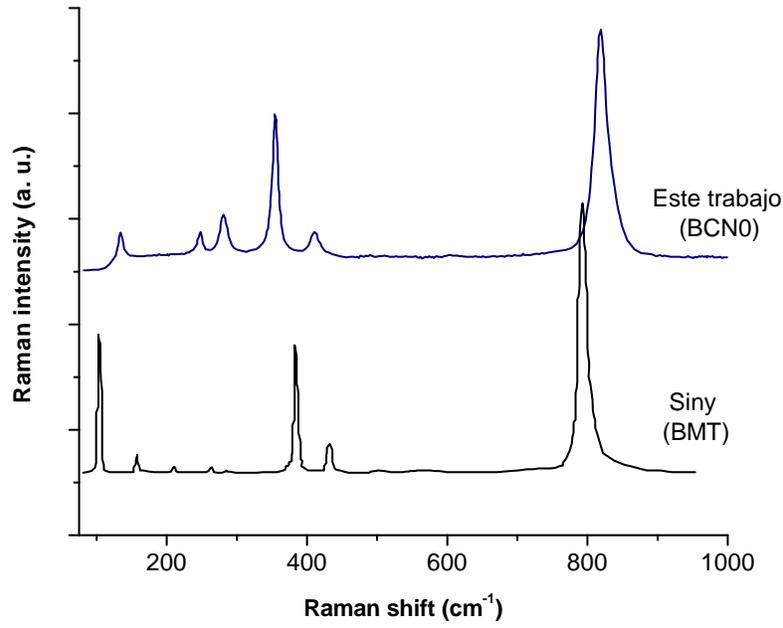
Las pruebas de espectroscopía Raman sólo se hicieron para las muestras sinterizadas a 1450 °C.

En la figura 4.6 observamos los patrones Raman obtenidos. A diferencia de los difractogramas de rayos X, en los que notamos un patrón de difracción constante para todas las muestras y que además este patrón de difracción no se ve afectado con la cantidad de dopante, manteniendo una estructura cúbica (al menos en un ordenamiento de largo alcance); los espectros en Raman son muy sensibles a la cantidad de dopante, lo que se ve reflejado en dichos espectros.



**Figura 4.6:** Espectroscopía Raman para las muestras sinterizadas a 1450 °C

De la figura 4.6 se ve que el compuesto base BCN0 tiene dos picos intensos bien definidos a 825 cm<sup>-1</sup> y 360 cm<sup>-1</sup>, después cuatro señales más débiles 130 cm<sup>-1</sup>, 240 cm<sup>-1</sup>, 280 cm<sup>-1</sup> y 407 cm<sup>-1</sup>. Haciendo una comparación con la literatura, se encuentra que el espectro es muy parecido al de la perovskita compleja Ba<sub>3</sub>MgTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (BMT) estudiado por Siny [27], como se puede apreciar en la figura 4.7.



**Figura 4.7:** Espectros Raman para el compuesto BMT de Siny [27] y BCN0 de este trabajo.

En los estudios de difracción se encontró que la muestra BCN0 tiene una estructura cúbica y algunos investigadores le han asignado el grupo espacial Fm-3m [7]. En principio este grupo espacial tiene cuatro señales en Raman, las líneas extras son tomadas por algunos autores como una prueba de una estructura hexagonal o 2:1 [27]. La existencia de microdominios de corto alcance que tienen un ordenamiento 2:1, indetectables por XRD pero revelados a través de Raman o difracción de electrones [28]; pueden dar lugar a estas líneas extras en el espectro.

Por lo anterior, se puede considerar que algunas áreas tienen una estructura hexagonal de corto alcance. Esta puede ser la razón del porque algunos autores observan características hexagonales y otros estructura cúbica (en largo alcance).

En el caso de BMT, tres picos extras aparecen, en mi caso dos picos a  $240\text{ cm}^{-1}$  y  $280\text{ cm}^{-1}$ . Siny explica que estas señales son características de pe-

rovskitas complejas que no solo tienen dos tipos cationes sino que también una proporción diferente de uno de los sitios B. Esto ha sido interpretado por algunos de que otras perovskitas complejas presentan una fase hexagonal.

El pico a  $825\text{ cm}^{-1}$  se asigna en la literatura casi únicamente al modo de respiración del octaedro de la perovskita compleja BCN0 para ambos tipos de estructura, cúbica y hexagonal [29]. En esta perovskita compleja, los sitios 4b se encuentran ocupados por el Nb o Ca, formando los octaedros  $\text{CaO}_6$  o  $\text{NbO}_6$ ; en los sitios 4a se encuentran únicamente los átomos de Nb, formando los octaedros  $\text{NbO}_6$  (figura 2.8). Como los octaedros de los sitios 4b están rodeados por los octaedros de los sitios 4a y para que este modo de vibración (respiración) se active en Raman, los octaedros tienen que ser diferentes de aquellos por los que está rodeado, esto es porque en una perovskita simple no se presenta este modo de vibración. De acuerdo con esta idea  $\text{CaO}_6$  debería ser el responsable de este modo de vibración observado en el espectro.

En el caso de las muestras dopadas, se observa que todos los picos sufren una fuerte modificación e incluso aparecen nuevas señales. Algo relevante aquí, es que los picos a  $240\text{ cm}^{-1}$  y  $280\text{ cm}^{-1}$  que se han considerado como evidencia de la presencia de una estructura hexagonal, prácticamente desaparecen conforme aumenta el contenido de Ca, lo que esta de acuerdo con el hecho de que un aumento de dopante (calcio) y como consecuencia una disminución de niobio reduce la probabilidad de un ordenamiento 2:1.

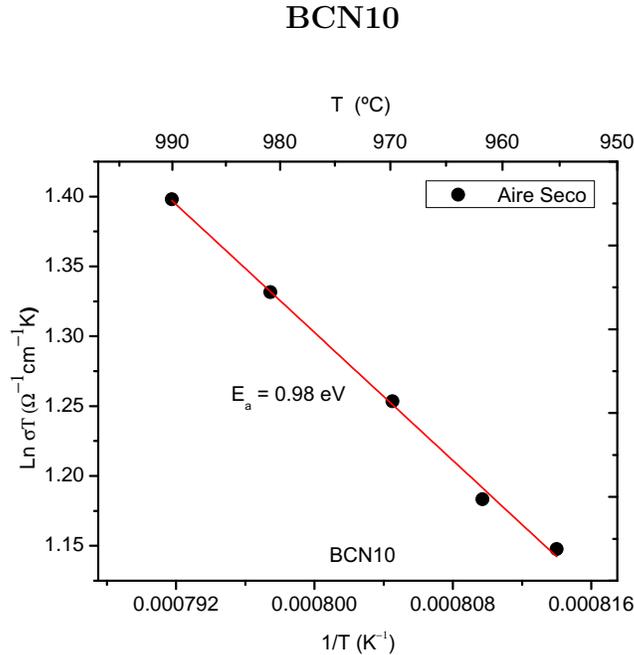
Sin embargo un análisis específico y detallado de la evolución de los picos en el espectro Raman, es una tarea difícil y que no está al alcance de este trabajo, por los diversos fenómenos y especies atómicas que intervienen en el proceso. Con la técnica de espectroscopía Raman se pretende dar un panorama general del comportamiento en los espectros de las muestras en función del exceso de calcio.

### 4.3. Caracterización eléctrica

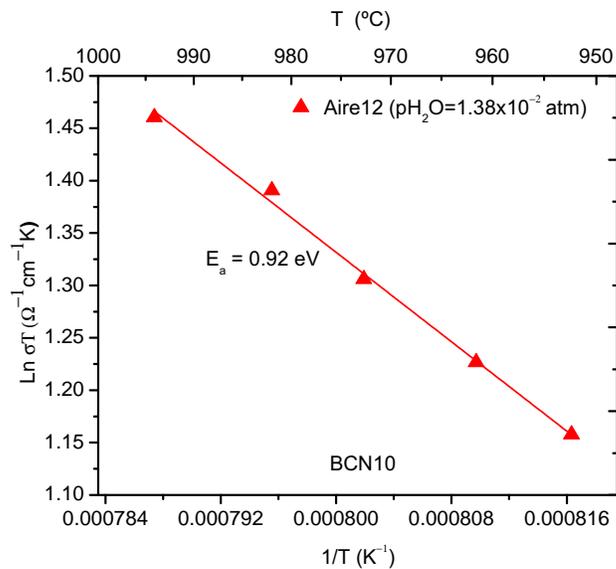
El análisis para la caracterización se hace bajo dos aspectos importantes, la conductividad en función de la temperatura, dado que es un proceso que es activado térmicamente y la conductividad en función de la presencia de vapor de agua en atmósferas de aire ( $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ ).

En las gráficas siguientes, se presenta el comportamiento eléctrico de las

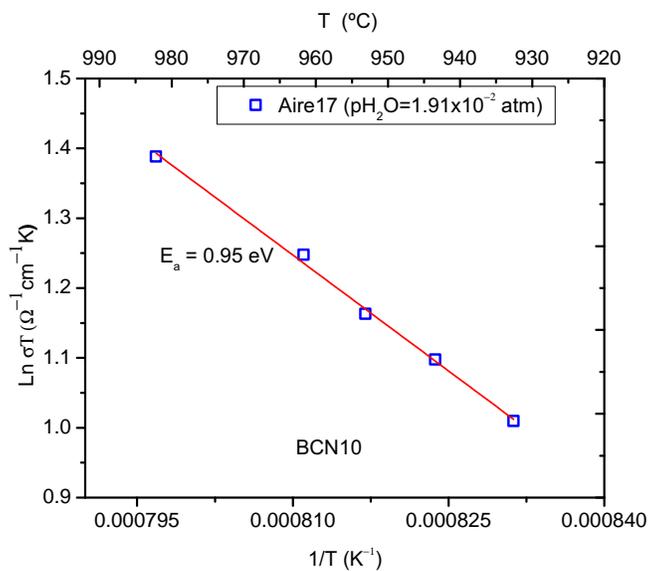
muestras BCN10, BCN15, BCN18 y BCN20 sinterizadas a 1450 °C. En dichas gráficas se observa la energía de activación para regiones en las que se presenta una tendencia lineal de los puntos experimentales.



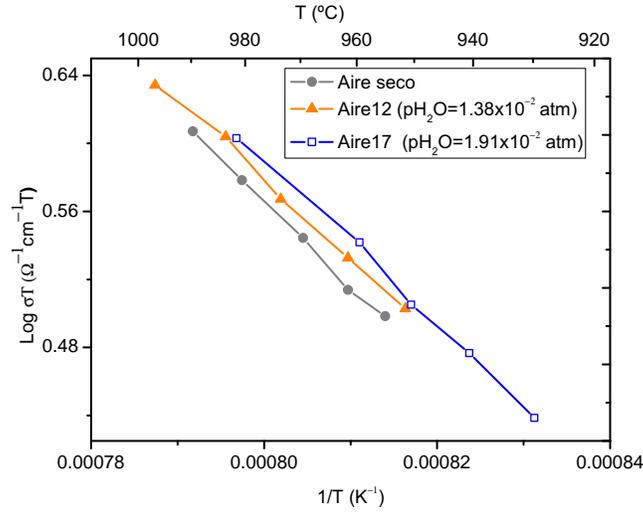
**Figura 4.8:** Gráfico tipo Arrhenius para la muestra BCN10 en una atmósfera de aire seco.



**Figura 4.9:** Gráfico tipo Arrhenius para la muestra BCN10 en una atmósfera de aire con una presión parcial de agua  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.38 \times 10^{-2} \text{ atm}$ .



**Figura 4.10:** Gráfico tipo Arrhenius para la muestra BCN10 en una atmósfera de aire con una presión parcial de agua  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.91 \times 10^{-2} \text{ atm}$ .



**Figura 4.11:** Comportamiento eléctrico de la muestra BCN10 en distintas  $P_{H_2O}$ .

En las figuras 4.8, 4.9 y 4.10, encontramos energías de activación de 0.98, 0.92 y 0.95 eV respectivamente. En la tabla 4.2 se resumen las energías de activación obtenidas para las muestra BCN10 en atmósferas de aire para distintas presiones parciales de agua.

**Tabla 4.2:** Energías de activación para la muestra BCN10

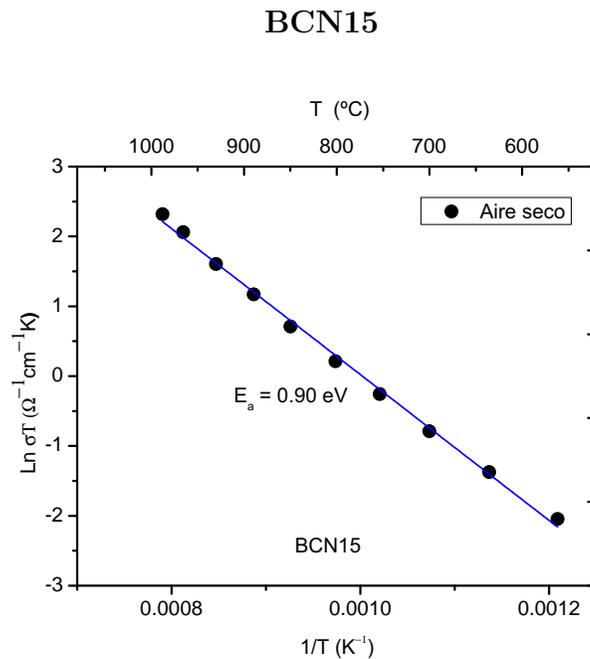
BCN10			
Atmósfera	$P_{H_2O}$ (atm)	Temperatura ( $^{\circ}C$ )	$E_a$ (eV)
Aire	—	950–990	$0.98 \pm 0.027$
	$1.38 \times 10^{-2}$	950–1000	$0.92 \pm 0.030$
	$1.91 \times 10^{-2}$	930–980	$0.95 \pm 0.027$

En la tabla observamos, primero que, el rango de temperatura en el que fueron tomados los puntos experimentales es muy corto (en comparación con las otras muestras, como se verá más adelante), esto se debe a que el dispositivo no se estabilizaba y los valores eran muy erráticos por debajo de los 930  $^{\circ}C$ . El motivo de lo anterior lo relaciono con que, para esta muestra en particular, la resistencia es muy grande para la capacidad del dispositivo electrónico usado.

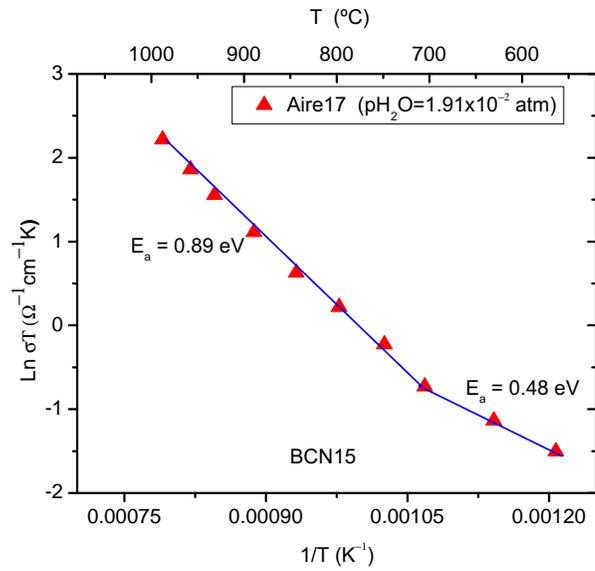
Un segundo aspecto que notamos en la tabla, es que el valor de las energías de activación, para las tres diferentes presiones parciales de agua, es muy parecido entre ellos, en promedio 0.95 eV.

Por último, se observa en la figura 4.11 que la conductividad es ligeramente mayor en condiciones en las que la presión parcial de agua es más alta, esto puede ser confuso, dado que en un rango de temperatura de 500 a 1000 °C, las líneas para cada una de las presiones parciales, prácticamente están una sobre otra, por lo que la presencia de vapor de agua para esta muestra, en este rango de temperatura (930 – 1000 °C) no tiene consecuencias importantes en la conductividad eléctrica.

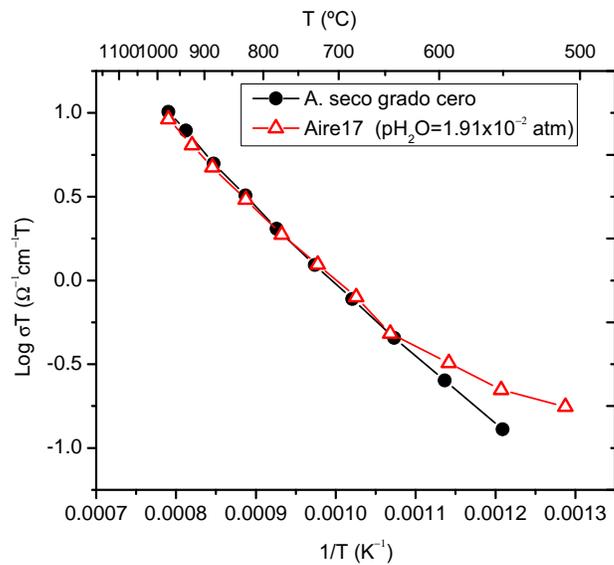
En cuanto a la muestra BCN15, en las figuras 4.12 y 4.13, se observan las energías de activación para las atmósferas con las que se ha trabajado.



**Figura 4.12:** Gráfico tipo Arrhenius para la muestra BCN15 en una atmósfera de aire seco.



**Figura 4.13:** Gráfico tipo Arrhenius para la muestra BCN15 en una atmósfera de aire con una presión parcial de agua  $P_{H_2O} = 1.91 \times 10^{-2} \text{ atm}$ .



**Figura 4.14:** Comportamiento eléctrico de la muestra BCN15 en distintas  $P_{H_2O}$ .

Para la muestra BCN15, vemos de la tabla 4.3 que para una atmósfera de aire sin agua tenemos una sola región que tienen una tendencia lineal, por lo que tenemos una sola energía de activación en el rango de 550 a 1000 °C.

**Tabla 4.3:** Energías de activación para la muestra BCN15

BCN15			
Atmósfera	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (atm)	Temperatura (°C )	E <sub>a</sub> (eV)
Aire	—	550–1000	0.90±0.016
	1.91x10 <sup>-2</sup>	555–670	0.48±0.034
		670–990	0.89±0.015

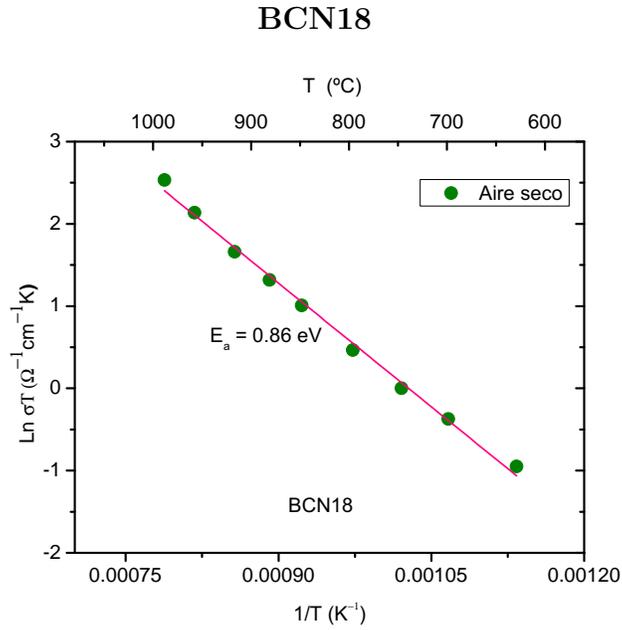
Para una atmósfera con agua, tenemos dos regiones lineales, una a bajas temperaturas alrededor de 550–670 °C y otra en el rango 670–990 °C. La energía de activación para esta última región es muy similar a la energía obtenida en una atmósfera de aire sin agua.

Más adelante se detallará la relación de portadores de carga con los valores de energía de activación encontrados.

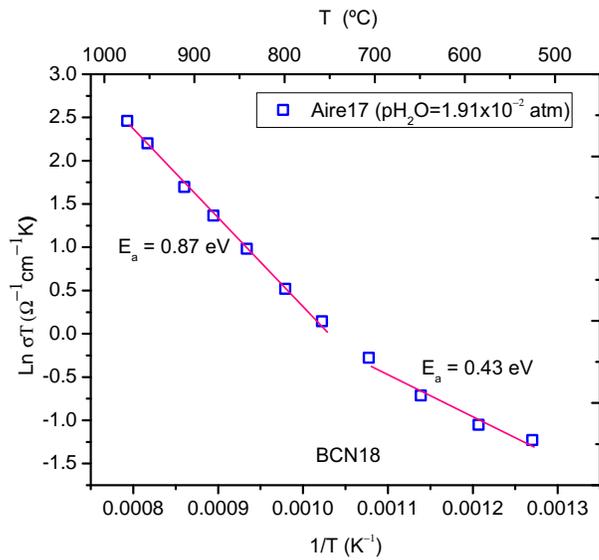
En la figura 4.14 se observa que en la región de mayor temperatura, tanto para la atmósfera de aire seco como la de aire húmedo, no hay un cambio en la dimensión de la conductividad.

En el caso de la muestra BCN18, al igual que para la muestra BCN15, tenemos una sola tendencia lineal para una atmósfera sin agua, la cual corresponde a una sola energía de activación, como se aprecia en la figura 4.15.

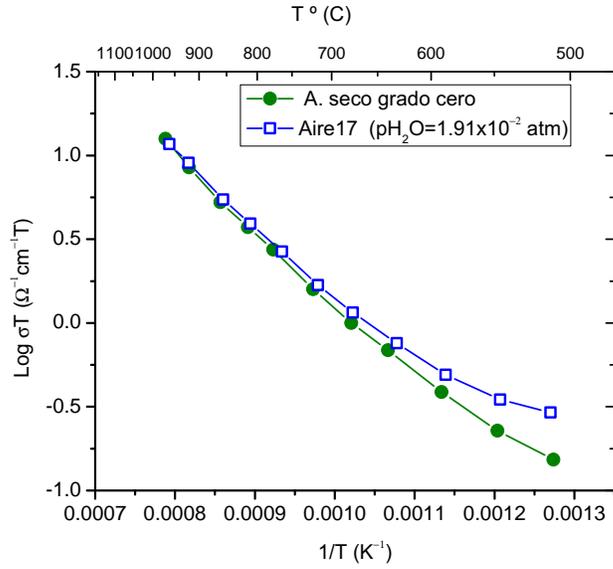
En la figura 4.16, en una atmósfera húmeda, aparecen dos regiones lineales con sus respectivas energías de activación.



**Figura 4.15:** Gráfico tipo Arrhenius para la muestra BCN18 en una atmósfera de aire seco.



**Figura 4.16:** Gráfico tipo Arrhenius para la muestra BCN18 en una atmósfera de aire con una presión parcial de agua  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,91 \times 10^{-2} \text{ atm}$ .



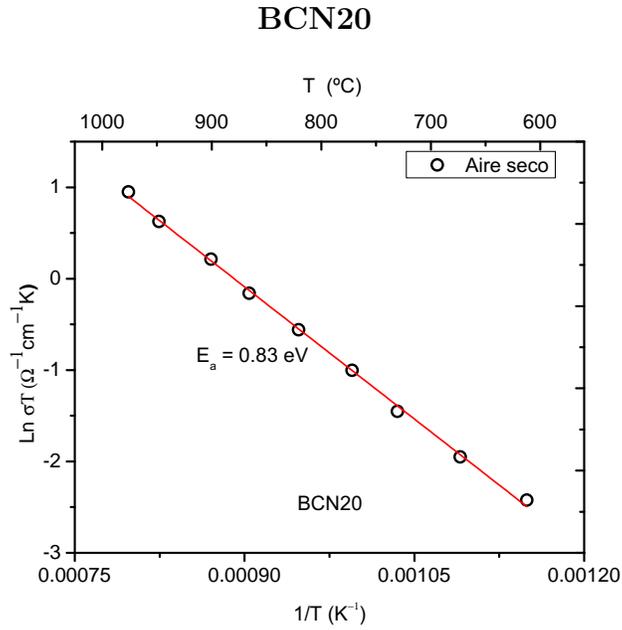
**Figura 4.17:** Comportamiento eléctrico de la muestra BCN18 en distintas  $P_{H_2O}$ .

En la tabla 4.4 el intervalo de temperatura para cada región con su respectiva energía de activación. Es de notar que la energía de activación para la región de alta temperatura coincide en ambas atmósferas.

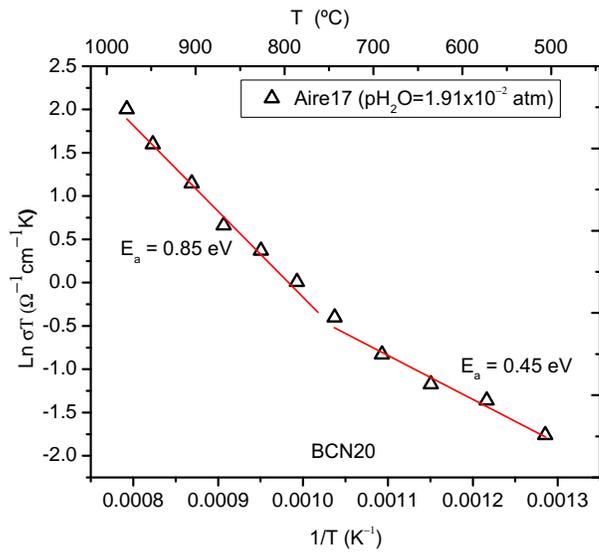
**Tabla 4.4:** Energías de activación para la muestra BCN18

BCN18			
Atmósfera	$P_{H_2O}$ (atm)	Temperatura ( $^{\circ}C$ )	$E_a$ (eV)
Aire	—	610–1000	$0.86 \pm 0.022$
	$1.91 \times 10^{-2}$	510–660	$0.43 \pm 0.051$
		700–990	$0.87 \pm 0.016$

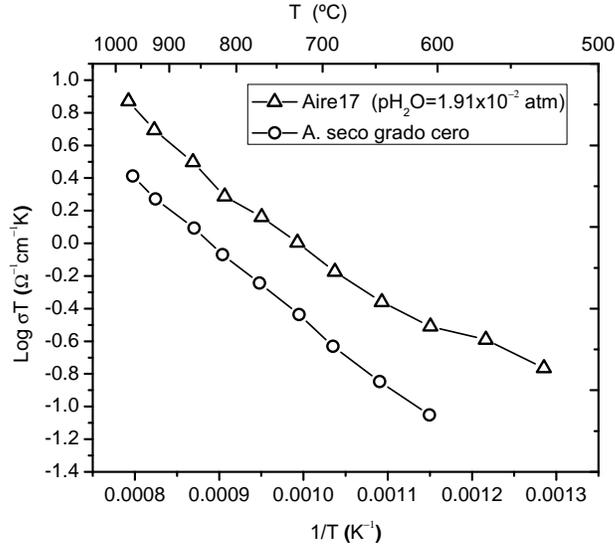
En la figura 4.17, nuevamente se aprecia un comportamiento similar a la muestra BCN15, en donde la conductividad no aumenta ni disminuye en la región de alta temperatura en ambas atmósferas.



**Figura 4.18:** Gráfico tipo Arrhenius para la muestra BCN20 en una atmósfera de aire seco.



**Figura 4.19:** Gráfico tipo Arrhenius para la muestra BCN20 en una atmósfera de aire con una presión parcial de agua  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,91 \times 10^{-2} \text{ atm}$ .



**Figura 4.20:** Comportamiento eléctrico de la muestra BCN20 en distintas  $P_{H_2O}$ .

En la muestra BCN20 tenemos un solo valor para la energía de activación en todo el rango de temperatura medido, (ver tabla 4.5) para una atmósfera seca. Para una atmósfera húmeda aparecen dos regiones, figura 4.19, las energías de activación para esta regiones se presentan en la tabla 4.5.

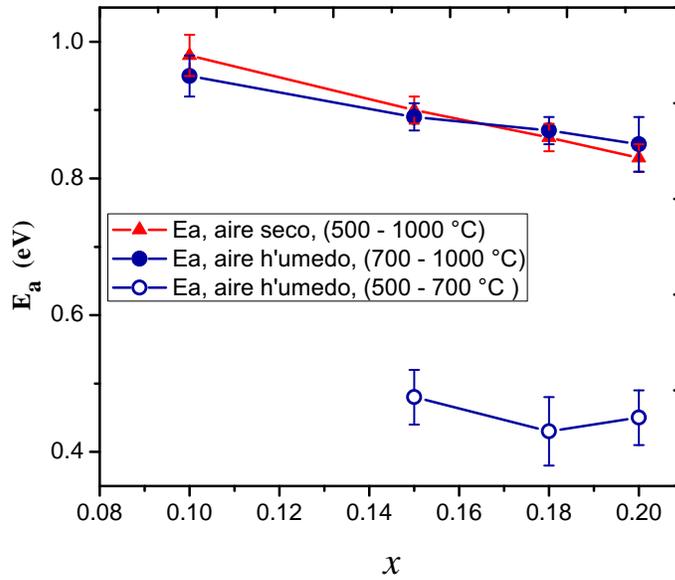
**Tabla 4.5:** Energías de activación para la muestra BCN20

BCN20			
Atmósfera	$P_{H_2O}$ (atm)	Temperatura (°C)	$E_a$ (eV)
Aire	—	600–950	$0.83 \pm 0.015$
	$1.91 \times 10^{-2}$	600–770	$0.45 \pm 0.038$
		830–990	$0.85 \pm 0.043$

Un aspecto importante a resaltar, presenta el comportamiento eléctrico de esta muestra en comparación con las dos anteriores, un incremento en la conductividad ha ocurrido para una atmósfera húmeda en comparación con la atmósfera sin agua, en la región de alta temperatura, figura 4.20. Las posibles razones por las que se da este cambio, se detalla en el siguiente apartado.

## Discusión

De las tablas (4.2–4.5) observamos que las energías de activación en la región de alta temperatura, para atmósferas húmedas y en todo el intervalo experimental de temperatura para atmósferas secas, caen en un rango de 0.83 a 0.98 eV, para las cuatro muestras. La figura 4.21 presenta los valores de las energías de activación para las muestras, en las diferentes atmósferas.



**Figura 4.21:** Energías de activación para cada composición de  $x$ , en atmósferas húmedas y secas, en el intervalo de temperatura de 500–1000°C

Estos valores de energías de activación obtenidos, al ser comparados con energías de activación de compuestos de óxido sólido que presentan una estructura tipo perovskita y en los que se ha encontrado conducción protónica; por medio de prácticas experimentales y de simulaciones computacionales atomísticas, encontramos que energías de activación en el rango 0.81–1.34 eV [7, 30], corresponden a una migración de vacancias de oxígeno.

Dado que los resultados obtenidos y los de las referencias, son muy similares, podemos decir que las especies responsables de la conducción, en estas regiones y en las distintas atmósferas (aire seco y aire húmedo), para las

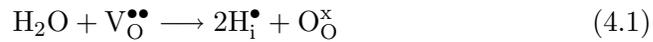
cuatro muestras estudiadas en este trabajo, son vacancias de oxígeno.

En una atmósfera húmeda y en la región de alta temperatura, parece que el agua no tiene efecto en la conducción eléctrica, es decir; los portadores responsables de la conducción en esta región de temperatura, son los mismos que en todo el intervalo de temperatura estudiado (500 – 1000 °C) para una atmósfera seca. Lo anterior, puede deberse a que en la región de alta temperatura para una atmósfera húmeda, pueden existir otro tipo de portadores, pero la concentración de vacancias de oxígeno es mucho mayor, por lo que la conducción es principalmente por este tipo de portadores.

Por otro lado, el análisis para la región de baja temperatura en atmósferas húmedas, es un tanto más complicado. En primer instancia notamos que en esta región hay un cambio de comportamiento en el mecanismo de conducción, por lo que se deduce que la presencia de agua en la atmósfera esta influyendo en el comportamiento eléctrico de las muestras.

Observamos que las muestras BCN15, BCN18 y BCN20 tienen una energía de activación de 0.48, 0.43 y 0.45 eV respectivamente, estos valores claramente difieren de los valores encontrados en la región de alta temperatura.

Haciendo una revisión bibliográfica, encontramos que para compuestos semejantes al estudiado en este trabajo, tales como  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , tienen energías de activación en un rango de 0.43–0.50 eV [30], que pertenecen a una conducción por especies protonadas. Por lo anterior, a nuestras energía de activación encontradas, las asociamos con un proceso de conducción debido a protones para las muestras BCN15, BCN18 y BVN20. De acuerdo a esto y dado que las moléculas de agua presentes en la atmósfera son disociadas y pueden reaccionar a la presencia de las vacancias de oxígeno, la siguiente ecuación describe la generación de protones:

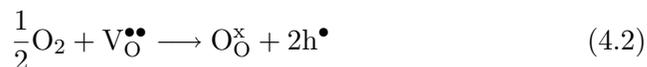


En otras referencias, muestran una energía de activación de 0.54 eV [28] para el compuesto que también se ha estudiado aquí, este es BCN18; y 0.66 eV para el compuesto  $\text{Sr}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9-\delta}$ , que también presenta estructura del tipo perovskita compleja. En el compuesto  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$  también se ha encontrado conductividad protónica con una energía de activación de 0.67 y 0.65 eV para atmósferas con  $\text{D}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  respectivamente, esta variación en la energía de activación, se debe a un efecto isotópico y es una prueba de que el portador de carga es un protón o deuterón y no un  $\text{OH}^-$  [1].

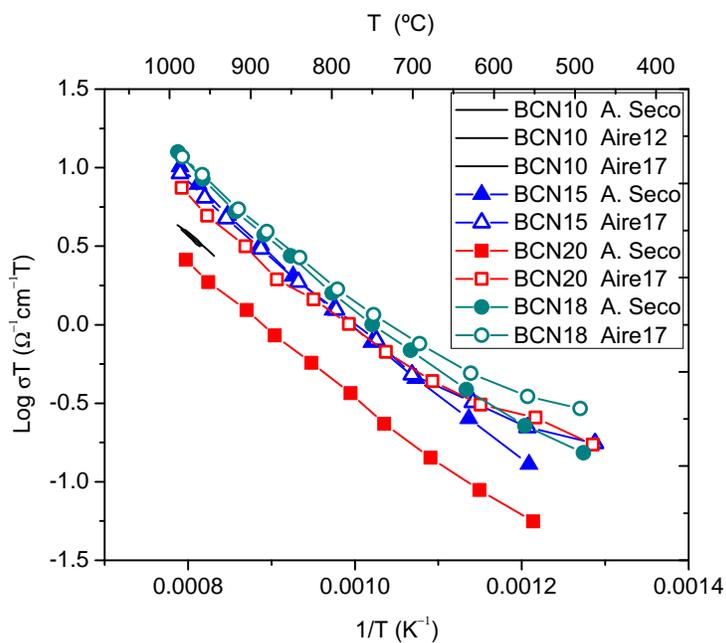
Las energías de activación de todas las muestras aquí presentadas, sólo se han comparado con referencias, principalmente de artículos. Para tener una idea más clara y precisa del tipo de portadores que gobiernan la conducción, en las diferentes regiones de las que se presume hay un cambio en el mecanismo de conducción, es necesario hacer más pruebas para determinar con una mayor exactitud las propiedades de transporte, como son, el uso de  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  con el que se podría apreciar el efecto isotópico de la conductividad, el efecto de la corriente sobre celdas electroquímicas, el coeficiente de difusión el cual puede ser relacionado con la conductividad, y la conductividad contra  $\text{P}_{\text{O}_2}$  para resolver las contribuciones iónicas–electrónicas, entre otras.

En el caso de la muestra BCN20, en la región de altas temperaturas, como mencionamos antes, le hemos asociado la conducción a las vacancias de oxígeno, por el valor de las energías de activación halladas. Notamos que hay un aumento en la conductividad con la presencia de una atmósfera con aire húmedo (ver figura 4.20). Como la concentración de vacancias no cambia considerablemente, entonces este aumento en la conductividad no puede deberse a este tipo de portadores. Por lo que la contribución al incremento en la conductividad debe ser por otro tipo de especies portadoras.

Como se puede ver de la reacción de oxidación, ecuación (4.2), el oxígeno presente en la atmósfera puede reaccionar con las vacancias de oxígeno, generando portadores electrónicos tipo p. Esta puede ser una posible razón que explica esta diferencia en la conductividad. De cualquier modo, falta hacer más pruebas, como las mencionadas anteriormente, para determinar contundentemente que esto es así.



En otro reporte [12] se ha observado que existe una transición en la conductividad, de protones a iones de oxígeno en función de la temperatura. La movilidad de iones de oxígeno es favorecida por temperaturas superiores  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por debajo de estas temperaturas, la conductividad protónica es la que predomina. Por lo que se descarta una contribución a la conductividad por protones en las regiones de alta temperatura.



**Figura 4.22:** Gráfico de Arrhenius de todas las muestras

En la figura 4.22 se muestra el comportamiento eléctrico de las cuatro muestras estudiadas en este trabajo. Se presentan en una escala logarítmica base 10, para tener una mejor idea en cuanto a los ordenes de magnitud en que la conductividad es mayor en las diferentes muestras.

Observamos que la muestra que presenta una mayor conductividad debida a especies protonadas, es la muestra BCN18. Las muestras BCN15 y BCN20 practicamente no hay diferencia en cuanto a su magnitud. Para la muestra BCN10, dados los resultados obtenidos, no podemos decir que tipo de portadores son los que predomidan para temperaturas menores a  $930^{\circ}\text{C}$ .

## Capítulo 5

# Conclusiones

- La serie  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$  (BCN) sinterizada a 1450 °C presenta una tonalidad púrpura que es más intensa en proporción a la cantidad de dopante. La reducción del Niobio [ $\text{Nb}(5^+) \rightarrow \text{Nb}(4^+)$ ] es responsable de esta coloración.
- Se confirmó la estructura cúbica de la serie mediante XRD y el método de refinamiento de Rietveld.
- Se encontró un valor de  $8.368 \pm 0.002$  Å para el parámetro de red del compuesto base  $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ .
- Existe una relación lineal entre el valor del parámetro de red de las muestras dopadas y la cantidad de dopante. Con excepción de la muestra BCN18, que sale de la tendencia lineal y que se debe a la incorporación de agua en la estructura de la muestra.
- La técnica de espectroscopía Raman muestra ser más sensible a cambios en la estructura de la serie BCN para muestras dopadas y presenta trazas que han sido asignadas a microdominios de corto alcance con estructura hexagonal.
- En la parte eléctrica, las muestras BCN10, BCN15, BCN18 y BCN20, en todo el rango de temperatura estudiado (500–1000 °C) y en atmósferas de aire seco, se encontraron valores de energías de activación en el intervalo (0.98–0.83 eV) que pertenecen a vacancias de oxígeno, responsables de la conductividad.

- En atmósferas húmedas, en regiones de alta temperatura (700–1000 °C), las energías de activación están en el intervalo de 0.95–0.85 eV, y nuevamente corresponden a vacancias de oxígeno. La presencia de agua no tiene efecto en la conductividad.
- En atmósferas húmedas, en regiones de baja temperatura (500–700 °C), la presencia de agua en la atmósfera tiene un marcado efecto sobre la conductividad, las energías de activación que se encontraron están en 0.43–0.48 eV representan conductividad debido a portadores protónicos.
- La muestra que presenta una mayor conductividad protónica es BCN18, en regiones de temperatura por debajo de 700 °C.

# Bibliografía

- [1] Enrique Ruiz-Trejo: *Conductores protónicos cerámicos para celdas combustibles*. Memorias del XVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Queretaro, Qro. Méxicio, 2001 CIDETEQ. ISBN: 970-18-6479-4.
- [2] Yang Du, A.S. Nowick: *Point defects and protonic conduction in  $A_3B'B''_2 = 9$  compounds*. Materials Research Society. Vol. 369. 1995.
- [3] T. Shimoyama, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, N. Igawa, Y. Ishii. *Solid State Ionics*, 179 (2008) 231–235.
- [4] Wensheng Wang, Anil V. Virkar. *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (1) A92–A97 (2003).
- [5] S. E. Dann: *Reaction and characterization of solids*, Royal Society of Chemistry
- [6] T. Wolfram, S. Ellialtioglu: *Electronic and optical properties of d-band perovskites*. Cambridge University Press, 2006.
- [7] E. Ruiz-Trejo, R. A. De Souza: *Dopant substitution and oxygen migration in the complex perovskite oxide  $Ba_3Ca_1Nb_2O_9$ : A computational study*. *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 1959–1967.
- [8] Richard A. J. Jones. *Soft Condensed Matter*. Oxford University Press, Great Britain, 2002.
- [9] A.F. Sammells, M.V. Mundschau. *Nanoporus Inorganic Membranes: for Chemical Processing*. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA., 2006.
- [10] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda: *Solid State Ionics*, 3–4 (1981) 359–365.

- [11] Yet-Ming Chiang, Dumbar Birnie III, W. David Kingery. *PHYSICAL CERAMICS. Principles for Ceramic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, Inc. USA, 1997.
- [12] N. Bonanos: *Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors*, Solid State Ionics, 53–56 (1992) 967–974.
- [13] K.D. Kreuer: *Protón Conductivity: Materials and Applications*, Chem. Mater. 8 (1996) 610–641.
- [14] X. Li: *Principles of fuel cells*, Ed. Taylor & Francis, 2006.
- [15] Donald E. Sans: *Introducción a la cristalografía* 1978, Editorial Reverté, S.A
- [16] W.H. Weber and R. Merlin. *Raman Scattering in Materials Science*. Springer 2000.
- [17] Douglas A. Skoog, James J. Leary: *Principles of Instrumental Analysis*, Fourth Edition, Saunders College Publishing
- [18] *Handbook of Chemistry and Physics: 73rd Edition (1992–93)*
- [19] Emily Gaul. *Coloring titanium and related metals by electrochemical oxidation*. J. Chem. Educ., 1993, 70(3), pag. 176.
- [20] F. Gómez García. Realizador del refinamiento Rietveld de la muestra BCN0.
- [21] K. Oikawa, T. Kamiyama, S. Ikeda, T. Shishido, S. Yamaguchi. Solid State Ionics 154 (2002) 641–646.
- [22] T. Schober , J. Friedrich. Solid State Ionics 136 (2000) 161–165.
- [23] F. Jiang, S. Kojima, C. Zhao, C. Feng. J. Appl. Phys. 2000, 88(6), 3608–3612.
- [24] T. Mono, T. Schober: *Lattice parameter change in water vapor exposed*. Solid State Ionics 91 (1996) 155–159.
- [25] K. Lind, I. Sosnowska, R. Hempelmann, W. Schifer, K. Knight. Physical Review B 236 (1997) 937–939.

- [26] Irvine JTS, Corcoran DJD, Canales-Vazquez JS  
Source: SOLID STATE IONICS Volume: 152 Special Issue: Part A Sp. Iss. SI Pages: 749-757  
Part: Part A Sp. Iss. SI Published: DEC 2002
- [27] I. G. Siny, R. Tao, R. S. Katiyar, R. Guo, A. S. Bhalla: J. Phys. Chem. Solids 39 (1998) 181–195.
- [28] A.S. Nowick, Yang Du, K.C. Liang: *Some factors that determine proton conductivity in nonstoichiometric complex perovskites*. Solid State Ionics, 125 (1999) 303–311.
- [29] M. Karlsson, A. Matic, P. Gerastegui. *Solid State Ionics*, 176 (2005) 2971.
- [30] K.D. Kreuer, St. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier: *Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications*. Solid State Ionics, 145 (2001) 295–306.