

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**Obtención y Caracterización de
Materiales Electrocerámicos
Nanoestructurados**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E
INGENIERIA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A
JAIME SANTOYO SALAZAR**

Tutor: Dr. José Álvaro Chávez Carvayar





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.

☞ Agradecimientos ☞

A mis padres y a mis hermanos por su entrega, inspiración, cariño, paciencia y amor.

Al amor que ilumina mi alma, llena mi vida de ilusión y siempre esta conmigo, Marel.

Para mi Asesor el Dr. José A. Chávez Carvayar por su tiempo, apoyo, confianza y completa atención durante mis estudios de doctorado.

Al gran apoyo técnico: I.Q. Leticia Baños López, Q. Carmen Vázquez Ramos & Ing. Carlos Flores Morales.

A la guía y consejos de mi comité tutorial durante cada semestre: Dr. Alfonso Hunosta Tera y Dra. Martha Elena Sosa Torres.

A los sinodales: Dra. Ma. Elena Villafuerte Castrejón, Dr. José Reyes Gasga, Dra. Elizabeth Chavira Martínez, Dr. Enrique Ruiz Trejo y Dr. Jesús Arenas Alatorre. Por compartir sus conocimientos, por sus comentarios y su gran aporte para que este trabajo quedara terminado.

Agradezco infinitamente al Instituto de Investigaciones en Materiales y en especial al Departamento de Metálicos y Cerámicos por brindarme el honor, la oportunidad y la confianza; de crecer profesionalmente y como ser humano día a día con ustedes.

Un especial agradecimiento por su apoyo, colaboración, buenos consejos, amistad y confianza incondicional para Dra. Cristina Piña Barba, Mtra. María A. Castellanos Román, Dr. Gonzalo González, Dr. Gabriel Torre Villaseñor, Dr. Jesús Tartaj Salvador y Dr. Israel Betancourt Reyes.

A la atención total de Rosario Santibáñez siempre entregada con cariño a su trabajo en el Departamento de Metálicos y Cerámicos.

A mis amigos y al gran equipo que formamos: Carlos Flores Morales, Rubén Vilchis Morales, Enrique Martínez Sánchez, Antonio Eduardo Caballero, Pilar Gutiérrez Amador, Cecilia Suárez, Miguel Ángel Canseco, Gerardo Cedillo, Lázaro Huerta, Josefina Arellano, Rocío Nava, Javier Arreguín, Adriana Tejeda, Nelly Medina, Reyna Quintero, Citlali Román, Socorro Valdez, Herlinda Montiel, Ángel Sánchez y muchos, muchos más en la interminable lista.

Al soporte financiero del CONACYT, DGEP-UNAM, PAEP y Beca IIM-UNAM.



Introducción

- I. Planteamiento del problema a resolver
- II. Objetivo

1. Materiales nanoestructurados

- 1.1. Introducción
- 1.2. Nanotecnología
- 1.3. Factores a considerar en el procesamiento de cerámicas Nanoestructuradas
- 1.4. Síntesis de materiales cerámicos nanoestructurados

2. Electrolito sólido a base de circonia

- 2.1. Introducción
- 2.2. Celdas de combustible de óxidos sólidos
- 2.3. Características del electrolito
- 2.4. Estructura de la circonia
- 2.5. Propiedades de la circonia estabilizada con itria-YSZ
- 2.6. Conductividad iónica en la circonia

3. Método Experimental

3.1. Introducción

3.2. Síntesis de Circonia estabilizada con Itria–Alumina (YSZ-Al₂O₃)

3.3. Caracterización estructural

3.3.1. Difracción de rayos–X

3.3.2. Microscopia electrónica de transmisión y alta resolución

3.4. Composición

3.4.1. Análisis elemental por discriminación de energía

3.5. Caracterización de tamaño de partícula y morfología

3.5.1. Microscopia electrónica de barrido

3.5.2. Microscopia electrónica de transmisión

3.5.3. Microscopia de fuerza atómica

3.6. Propiedades físicas

3.6.1. Propiedades de transporte por espectroscopia de impedancias

3.7. Propiedades mecánicas

3.7.1. Microdureza

3.8. Propiedades térmicas

3.8.1. Termogravimetría (TGA)

3.9. Densidad

4. Resultados

4.1. Introducción

4.2. Caracterización Estructural de Circonia Estabilizada con Itria–Alúmina

4.2.1. 3% mol YSZ/Al₂O₃, con Estructura Tetragonal, *t*-YSZ/A

4.2.1.1. Difracción de Rayos–X, *t*-YSZ/A

4.2.1.2. Análisis de Rietveld, *t*-YSZ/A

4.2.2. Estructura Cúbica de Ciconia 8% mol YSZ/Al₂O₃, *c*-YSZ/A

4.2.2.1. Difracción de Rayos–X, *c*-YSZ/A

4.2.2.2. Análisis de Rietveld, *c*-YSZ/A

4.3. Análisis morfológico de la circonia estabilizada con itria–alúmina, YSZ/A, por microscopia electrónica de barrido

4.3.1. Morfología para las muestras 3% mol YSZ/Al₂O₃, *t*-YSZ/A

4.3.2. Análisis para las muestras 8% mol YSZ/Al₂O₃, *c*-YSZ/A

4.4. Caracterización estructural de YSZ/A por microscopia electrónica de transmisión y de alta resolución

4.4.1. Resultados para *t*-YSZ/A por TEM

4.4.2. Muestras de *t*-YSZ/A caracterizadas por HRTEM

4.4.3. Nanopartículas de *c*-YSZ/A caracterizadas por TEM

4.4.4. Nanopartículas de *c*-YSZ/A caracterizadas por HRTEM

4.5. Análisis de superficies de YSZ/A por microscopia de fuerza atómica

4.5.1. Nanopartículas de *t*-YSZ/A observas por AFM

4.5.2. Nanopartículas de *c*-YSZ/A observadas por AFM

4.6. Análisis de propiedades de transporte de por espectroscopia de impedancias

4.6.1. Propiedades de transporte de 3mol%YSZ/Al₂O₃-t

4.6.1.1. 3mol%YSZ/Al₂O₃-t con proporciones de 90/10 % en peso

4.6.1.2. 3mol%YSZ/Al₂O₃-t con proporciones de 80/20 % en peso

4.6.2. Propiedades de transporte de 8mol%YSZ/Al₂O₃-c

4.6.2.1. 8mol%YSZ/Al₂O₃-c con proporciones de 90/10 % en peso

4.6.2.2. 8mol%YSZ/Al₂O₃-c con proporciones de 80/20 % en peso

4.7. Análisis térmico YSZ/Al₂O₃

4.7.1 Termogravimetría 3mol%YSZ/Al₂O₃-t

4.7.2. Termogravimetría 8mol%YSZ/Al₂O₃-c

4.8. Pruebas de dureza YSZ/Al₂O₃

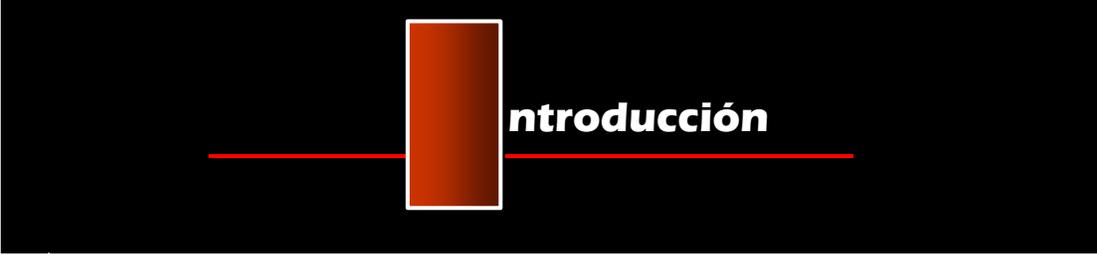
5. Discusión

5.1. Estructura tetragonal 3mol%YSZ/Al₂O₃-t

5.2. Estructura cúbica 8mol%YSZ/Al₂O₃-c

6. Conclusiones

Referencias



Introducción

Durante los últimos años, los materiales electrocerámicos han permitido un importante desarrollo en la elaboración de dispositivos como sensores piezoeléctricos, sensores de oxígeno, celdas de combustible de óxido sólido y transductores, en los cuales la estabilidad estructural en condiciones extremas de temperatura y presión son de vital importancia para proporcionar una buena funcionalidad de esta clase de dispositivos.

Un problema que presentan en la actualidad los materiales electrocerámicos es que algunas de sus propiedades están sujetas a modificaciones por inestabilidad en su estructura con la temperatura afectando su resistencia mecánica y sus propiedades de transporte debido a la distribución no homogénea de los compuestos formando subproductos. Algunas de estas deficiencias se asocian principalmente a la forma de elaborar los materiales empleando técnicas convencionales como estado sólido, requiriendo grandes cantidades de energía para conseguir estabilizar sus estructuras. Técnicas suaves como co-precipitación y sol-gel para sintetizar materiales cerámicos son unas de las mejores alternativas para disminuir estos problemas, permitiendo la obtención tamaño de partícula nanométrico, una distribución homogénea de los compuestos, síntesis con temperaturas relativamente bajas y conformación de nuevos materiales.

El tamaño nanométrico de los materiales electrocerámicos ha permitido modificar algunas propiedades de los cerámicos tradicionales, permitiendo la aplicación de éstos materiales en diferentes áreas como la medicina, computación, materiales para construcción, robótica y nuevas fuentes de energía. Dentro de estas últimas aplicaciones se encuentran las celdas de combustible de óxidos sólidos, las cuales realizan la transformación de la energía química de una reacción directamente a energía eléctrica,

operando a temperaturas de 700 a 1000°C. Los electrolitos comúnmente usados en estos tipos de dispositivos son cerámicos a base $ZrO_2-Y_2O_3$, ZrO_2-CaO y ZrO_2-MgO ; algunas de las características que deben presentar estos electrolitos son:

- Estabilidad en la estructura del material a alta temperatura
- Densidad elevada para evitar el paso de reactantes
- Conductividad iónica elevada y conductividad eléctrica baja
- Elevada resistencia mecánica

Sin embargo, los materiales empleados no cumplen al 100% estas características, la inestabilidad de sus estructuras a alta temperatura afecta considerablemente la conductividad iónica y degrada al material.

En este trabajo se estudia la posibilidad de reducir estas deficiencias en el electrolito a base de circonia $Y_2O_3-ZrO_2$ que presenta las mejores propiedades de conductividad iónica (0.1S/cm a 1000°C), adicionando diferentes proporciones de Al_2O_3 con el fin de obtener un material que cumpla las características mencionadas, empleando la técnica de co-precipitación para su elaboración con la finalidad de obtener materiales con tamaño de partícula nanoestructurado (<100nm) buscando modificar sus propiedades estructurales y físicas. Otra parte importante de este trabajo es la caracterización de los materiales obtenidos por espectroscopia de impedancias, difracción de rayos-X, microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión y de alta resolución, microscopia de fuerza atómica, termogravimetría y pruebas mecánicas de dureza, además de analizar sus propiedades de transporte y su posible aplicación a las celdas de combustible de óxidos sólidos.

El primer capítulo comprende aspectos teóricos de la nanotecnología y los métodos de obtención de materiales nanoestructurados. En el capítulo dos se abordan los temas de las celdas de combustible, así como las características de conducción iónica del electrolito a base circonia ZrO_2 . En los capítulos siguientes se plantean el desarrollo del trabajo experimental y finalmente, se analizan los resultados y las posibles aplicaciones de los materiales obtenidos.

I. Planteamiento del problema a resolver

Uno de los retos dentro en las nuevas fuentes de energía es que el electrolito usado en las celdas de combustible de oxido sólido tiene que reunir varias características indispensables para su buen funcionamiento con buenas propiedades de transporte y con gran estabilidad mecánica y térmica, lo cual es fundamental para poder diseñar bancos generadores para obtener energía eléctrica a gran escala. En este trabajo se toman como base materiales usados como electrolito a base de circonia y el método de co-precipitación para sintetizar materiales nanoestructurados con el fin de modificar sus propiedades para tratar de reunir las características antes mencionadas.

II. Objetivo

Obtener y caracterizar materiales electrocerámicos nanoestructurados a base de circonia estabilizada con itria con estructura tetragonal (3 mol % YSZ) y cúbica (8 mol % YSZ) adicionado alúmina Al_2O_3 en proporciones de 10 al 40 wt% con el fin de mejorar la estabilidad estructural, térmica y mecánica, sin deteriorar sus propiedades de transporte para ser aplicados como electrolitos en celdas de combustible de óxido sólido.

Objetivos específicos

- ☞ Analizar la estructura y composición de las muestras sintetizadas.
 - ☞ Estudiar la morfología, homogeneidad, pureza, propiedades de transporte y resistencia mecánica, en función de la temperatura de las muestras elaboradas.
 - ☞ Identificar las concentraciones de circonia-alúmina óptimas que permitan obtener materiales estables con propiedades de transporte apropiadas para que puedan ser utilizados como electrolitos en celdas de combustible de óxido sólido.
-

Abstract

Recently, the tendency to stabilise zirconia (ZrO_2) has grown, reaching this material a remarkable technological importance, due to its high ionic conductivity at elevated temperature (500 to 1000°C). So, these materials could be used like electrolyte in solid oxide fuel cells (SOFC's). In this area, relationship between microstructure, structural stability and nanoparticles had helped to improve the physical properties of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ), with addition of metallic oxides of the type MO, MO_2 and M_2O_3 . In this work, a nanometric material with novel yttria stabilized zirconia–alumina tetragonal phase, t -YSZ– Al_2O_3 , and cubic phase, c -YSZ– Al_2O_3 , were obtained by co-precipitation route. Samples were prepared with different proportions of 3mol%YSZ/ Al_2O_3 , (90/10, 80/20, 70/30 and 60/40) to obtain tetragonal phase and 8mol%YSZ/ Al_2O_3 , (90/10, 80/20, 70/30 and 60/40) to obtain the cubic phase; sintered at 1100°C, 15h. c -YSZ– Al_2O_3 and Novel t -YSZ– Al_2O_3 were identified by X-ray diffraction, data were analyzed by Rietveld refinements and crystals were diffracted by transmission electron microscopy in order to define the lattice parameters. Size particle in a range of 30–100nm and linear growth mechanism were observed by atomic force and high resolution transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. Stability of samples was analyzed by thermogravimetry in a range of 0 to 1000°C. Hardness of materials were analyzed by microindentation. Finally, transport properties were studied by impedance spectroscopy to determinate the ion conductivity of material.

Key words: YSZ– Al_2O_3 , Nanoparticles, Co-precipitation.

Capítulo 1

Materiales Nanoestructurados

1.1. Introducción

Este trabajo de investigación se enfoca en la obtención de materiales nanoestructurados con el fin de modificar sus propiedades físicas empleando un método de obtención que permita reproducirlos idénticamente. En capítulo se presenta una breve reseña de los materiales nanoestructurados y algunos aspectos a considerar en la obtención de materiales cerámicos nanoestructurados.

1.2. Nanotecnología

Recientemente, la aplicación de técnicas no convencionales para el desarrollo de nuevos materiales que permitan controlar condiciones de crecimiento y distribución de partículas ha llevado a un importante desarrollo de la ciencia de materiales en una nueva área llamada nanotecnología.

El origen del término nanotecnología proviene del griego "nano" que significa pequeño, (un nanometro es $1 \times 10^{-9} \text{nm} = 1$ millonésima de mm). y tecnología que significa la construcción de cosas útiles a partir de principios científicos. Así, nanotecnología significa hacer cosas a nivel 1 millonésima de mm.

Drexler, tomando como referencia a Feynman en su libro Engines of creation [1], define a la nanotecnología como **"el principio atómico de manipulación átomo por átomo a través del control de la estructura de la materia a nivel molecular. Además de la habilidad de construir sistemas moleculares con precisión, produciendo una variedad de máquinas"**.

La determinación de las propiedades físicas de los nanomateriales ha permitido el desarrollo de nuevos dispositivos con buena funcionalidad, versatilidad y precisión de respuesta, ampliando el campo de aplicación en diferentes áreas entre las cuales se consideran de gran importancia, las siguientes:

- ✓ Medicina
- ✓ Informática
- ✓ Nuevas fuentes de energía
- ✓ Robótica y electrónica

Dentro del área de la generación de nuevas fuentes de energía existen dispositivos llamados celdas de combustible de óxidos sólidos que emplean cerámicas electrocerámicas llamadas electrolitos, que son el núcleo de por el cual se transforma la energía, sin embargo estos materiales sufren cambios en la estructura reduciendo la eficiencia y funcionalidad. Este trabajo está encaminado a tratar de resolver esta inestabilidad.

1.3. Factores a considerar en el procesamiento de cerámicas nanoestructuradas

Existen varios factores que deben considerarse para elaborar materiales cerámicos nanoestructurados ya que influyen sobre la estructura, tamaño de partícula, distribución y homogeneidad del material, entre estos factores se encuentran:

1. Nucleación y crecimiento de partículas
2. Aglomeración y dispersión estable

Nucleación y crecimiento de partículas

La síntesis de partículas en una solución ocurre por reacciones químicas que resultan en la formación de un núcleo estable y el crecimiento de partícula. El término precipitación es usado para describir esta serie de eventos. Cuando se desea obtener un material multicomponente se requiere de especial atención en el control de las condiciones de precipitación para conseguir la homogeneidad química del producto final.

Los factores cinéticos compiten con la termodinámica del sistema en el proceso de crecimiento de las partículas. Los factores cinéticos, tales como nivel de reacción, transporte de los reactivos, acomodamiento y redistribución de la materia tienen influencia en el crecimiento de partícula.

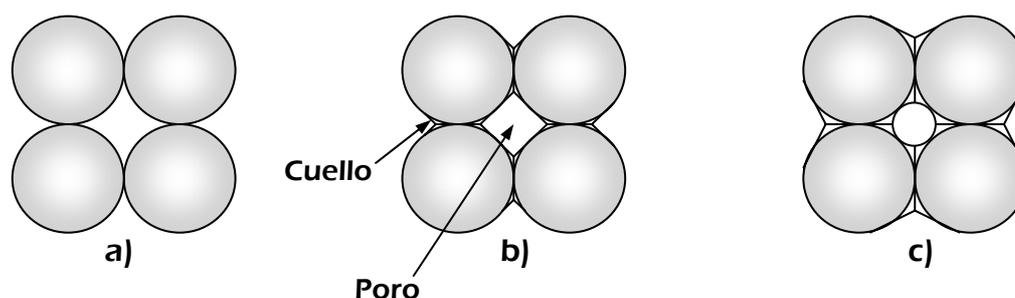


Figura 1.1. Cambios microestructurales observados durante la sinterización: a) Partículas después del prensado, b) Coalescencia de partículas y formación de poros a medida que empieza la sinterización, c) cambio de tamaño en la formación de poros a medida que transcurre la sinterización.

Los niveles de transporte y reacción son afectados por la concentración de reactivos, temperatura, pH, el orden en el cual los reactivos son adicionados a la solución y la mezcla. Las estructura y la cristalinidad del material pueden ser influenciadas por factores tales como saturación, nucleación, crecimiento, recristalización y envejecimiento. Generalmente, la saturación tiene una influencia predominante sobre la morfología de los precipitados. En una baja saturación, las partículas son pequeñas, compactas y bien definidas, y la forma depende de la estructura cristalina y la energía superficial. En una sobresaturación, se tienen partículas aglomeradas, pequeñas pero compactadas.

Dispersión estable y aglomeración

La aglomeración se presenta normalmente por la agrupación de partículas que pueden formar granos del orden de micras, si no se tiene un control sobre la velocidad de calentamiento y tiempo de exposición durante el procesado del material. Este efecto que se forma por las partículas puede ocurrir durante cualquiera de los siguientes pasos: síntesis, secado, manejo y procesamiento. Para reducir la

aglomeración de partículas pueden usarse surfactantes para controlar la dispersión durante la síntesis química o dispersar las partículas finas aglomeradas.

1.4. Síntesis de materiales cerámicos nanoestructurados

Las reacciones químicas para la síntesis de materiales pueden llevarse a cabo en estado sólido, líquido y gaseoso. El método de síntesis más convencional en estado sólido es llevar a los precursores sólidos como son los óxidos o carbonatos a un contacto directo mediante la mezcla y molienda, y subsecuentemente calentar esta mezcla a alta temperatura para facilitar la difusión de los átomos o iones y así llevar a cabo la reacción química. La difusión de los átomos depende de la temperatura de reacción y del contacto entre las fronteras de grano, a menudo con estas reacciones se consiguen sólidos con tamaño de grano grande.

Muchos materiales pueden ser sinterizados en soluciones acuosas o no acuosas. Hay en general tres clases de reacciones acuosas: reacción ácido/base, precipitación y reducción/oxidación. Los reactivos pueden ser sólidos líquidos o gaseosos en cualquier combinación, a esta combinación se le llama precursor. Muchos precursores pueden prepararse por reacciones de precipitación. En las reacciones de precipitación, las soluciones de dos o más electrolitos son mezcladas para formar un precipitado insoluble o gelatinoso. Durante la síntesis, parámetros como la temperatura, pH, concentración del reactivo y el tiempo deben de controlarse para asegurar la reproducibilidad de las reacciones ya que influyen factores como energía superficial, nucleación, saturación y difusión en el proceso.

Para obtener los materiales nanoestructurados a base de circonia una ruta suave adecuada que permite controlar muchas de las variables mencionadas durante la síntesis es la técnica de co-precipitación.

El método de co-precipitación se emplea para preparar cerámicos multicomponentes a través de la formación de precipitados intermedios, usualmente hidróxidos, nitratos u oxalatos, así se forma una mezcla de compuestos durante la precipitación cuya homogeneidad química es mantenida durante el procesamiento. La co-precipitación es un método comúnmente usado para fabricar óxidos cerámicos

en polvo. Tosoh Corporation (Japón) ha obtenido circonia estabilizada con itria, YSZ, con tamaño de partícula nanométrico, empleando el método de co-precipitación de hidróxidos a partir de soluciones de itrio y cloruro zirconyl en el cual, los precipitados de hidróxidos metálicos son secados, calcinados y molidos.

El campo de aplicación de síntesis química y procesamiento de materiales nanoestructurados es muy amplio y se extiende a materiales estructurales, ópticos, electrónicos, magnéticos, biológicos biomédicos, catalíticos, conductores iónicos y sensores. Este trabajo se centra principalmente en la elaboración de conductores iónicos a base de circonia estabilizada con itria y envenenadas con alúmina, con tamaño de partícula nanométrico, para que sean empleados en celdas de combustible de óxido sólidos. En estos materiales es muy importante la estabilidad, estructural, química y térmica, las propiedades mecánicas y de transporte. Entre los métodos de síntesis, la ruta de co-precipitación es considerada como una de las alternativas más viables para obtener materiales cerámicos nanoestructurados [2].

Capítulo

2

Electrolito Sólido a Base de Circonia

2.1. Introducción

Dentro del desarrollo de materiales, la circonia (ZrO_2) estabilizada es uno de los materiales tecnológicamente más importante en el desarrollo de electrolitos en celdas de combustible de óxidos sólidos [3–10] por su conductividad iónica. Sin embargo, estos materiales presentan algunos problemas [11] que se buscan corregir en este trabajo de investigación a través de la obtención de circonia nanoestructurada dopada con óxidos para modificar sus propiedades. En este capítulo se tratan a grandes rasgos las características de las celdas de combustible de óxidos sólidos, los electrolitos sólidos y de los electrolitos a base de circonia.

2.2. Celdas de Combustible de Óxidos Sólidos

Las celdas de combustible de óxidos sólidos son los dispositivos más eficientes inventados para la conversión de energía de una reacción química directamente en la generación de electricidad. Originalmente, la idea y los materiales para este dispositivo fueron propuestos por Nernst y sus colegas a finales del siglo diecinueve. La figura. 2.1 muestra el esquema de una celda de combustible de óxidos sólidos construida con circonia estabilizada con itria (YSZ), que actúa como un conductor de iones de oxígeno en un rango de temperatura de 600 a 1000°C. En esta celda, los oxígenos son reducidos en la superficie del cátodo porooso por electrones, así son convertidos en iones de oxígeno, los cuales son transportados a través del electrolito sólido de circonia, a un ánodo porooso rico en combustible donde los iones pueden reaccionar entregando electrones a un circuito externo.

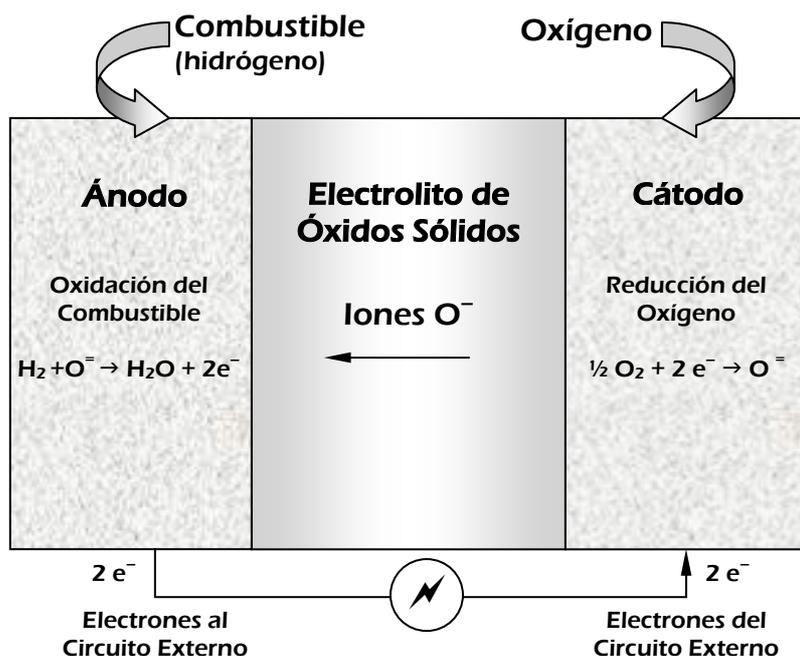


Figura. 2.1. Esquema de una celda de combustible de óxidos sólidos.

Nernst encontró que la circonia estabilizada era un aislante a temperatura ambiente, pero que conducía iones en condiciones de alta temperatura, en un rango de 600 a 1000 °C y entonces responde como un conductor iónico y electrónico, alrededor de 1500 °C.

El principal material utilizado en las SOFC actualmente es YSZ. Aunque otros óxidos también son capaces de conducir iones, este material tiene un número de atributos que lo hacen ideal para este tipo de aplicación, incluyendo la abundancia, estabilidad química, no-toxicidad y el precio económico. Por el contrario, se pueden mencionar algunas de sus desventajas como son un alto coeficiente de expansión térmica y problemas en la unión y de sellado con en el dispositivo.

La circonia de bajo grado de estabilidad tiene un mercado muy amplio especialmente en refractarios, pigmentos y colores para la alfarería, pero recientemente la circonia de grado técnico se ha producido para aplicaciones tales como recubrimientos en turbinas, implantes de cadera y herramientas de corte. Parte de esta tecnología se ha conseguido a partir del estudio de la circonia pura y los

efectos de pequeñas cantidades de aleantes en la estructura cristalina y sus propiedades.

Normalmente, la itria (Y_2O_3) es adicionada en proporciones de 13–16% en peso (8–10.5 mol%) para lograr la estabilidad completa de la circonia en la fase cúbica.

2.3. Características del Electrolito

El electrolito tiene que reunir varias características para funcionar adecuadamente en las SOFC:

- ✓ Debe de ser denso y con baja porosidad
- ✓ Poseer la composición y la estructura correcta para proporcionar buena conductividad iónica en las temperaturas de operación
- ✓ Alta conductividad iónica de oxígeno y mínima conductividad electrónica
- ✓ Deber de ser delgado para reducir la resistencia iónica
- ✓ Extenderse en el área para maximizar la capacidad de corriente
- ✓ Alta densidad, para evitar que el combustible atraviese hacia el cátodo
- ✓ Mantener estabilidad química con respecto a los electrodos y/o los sustratos
- ✓ Alta estabilidad en atmósferas reductora y oxidante
- ✓ Expansión térmica compatible con los demás componentes de la celda
- ✓ Resistir el choque térmico
- ✓ Debe de ser económicamente procesable.

Estos requerimientos no han sido fáciles de conseguir, pues las técnicas de elaboración de circonia por técnicas convencionales de síntesis de materiales cerámicos por estado sólido y algunas otras como deposición electroquímica de vapor CVD, o impresión no reúnen en su totalidad las características para elaborar circonia estable ya que presentan un tamaño de partícula del orden de micras, baja resistencia mecánica, y cambios de estructura en el material en las condiciones de trabajo. Actualmente, la opción de elaborar circonia estabilizada por técnicas suaves como co-precipitación y sol-gel se presentan como las mejores alternativas para controlar el tamaño de partícula en el orden nanométrico, lograr alta densidad,

estabilidad térmica, química y estructural, además de que son procesos no muy costosos.

2.4. Estructura de la circonia

La circonia (ZrO_2) debido a sus propiedades de resistencia a la corrosión, estabilidad térmica, resistencia mecánica y conductividad iónica, tiene un rango de aplicaciones significativo en implantes de cadera [12], sensores de oxígeno [13], diamantes artificiales [14], dispositivos ópticos [15], recubrimientos para resistir el choque térmico [16], y dispositivos electroquímicos como son las celdas de combustible [17]. La funcionalidad de la circonia como material de alta tecnología depende en gran medida de la estabilidad en sus estructuras. La ZrO_2 pura existe en tres diferentes estructuras cristalinas, monoclinica, tetragonal y cúbica, Tabla 2-1. Estas fases pueden conseguirse en ciertas condiciones de temperatura y presión en condiciones de equilibrio. La circonia monoclinica se presenta en un rango de temperatura ambiente hasta $1240^\circ C$, la fase tetragonal de la circonia se obtiene entre 1240 y $2370^\circ C$ y la fase cúbica tipo fluorita se presenta en la circonia en un rango de alta temperatura entre 2370 y $2680^\circ C$ [18], Figura.2.2.

Tabla. 2-1. Fases de la circonia (ZrO_2) y números de coordinación de Zr y O.

| Fase | Grupo Espacial | T(°C) | Coordinación | | |
|-------------|----------------|-----------|--------------|----------------|----------------|
| | | | Zr | O ₁ | O ₂ |
| Monoclinica | $P2_1/c$ | <1240 | 7 | 3 | 4 |
| Tetragonal | $P4_2/nmc$ | 1240-2370 | 8 | 4 | 4 |
| Cúbica | $Fm\bar{3}m$ | 2370-2680 | 8 | 4 | 4 |

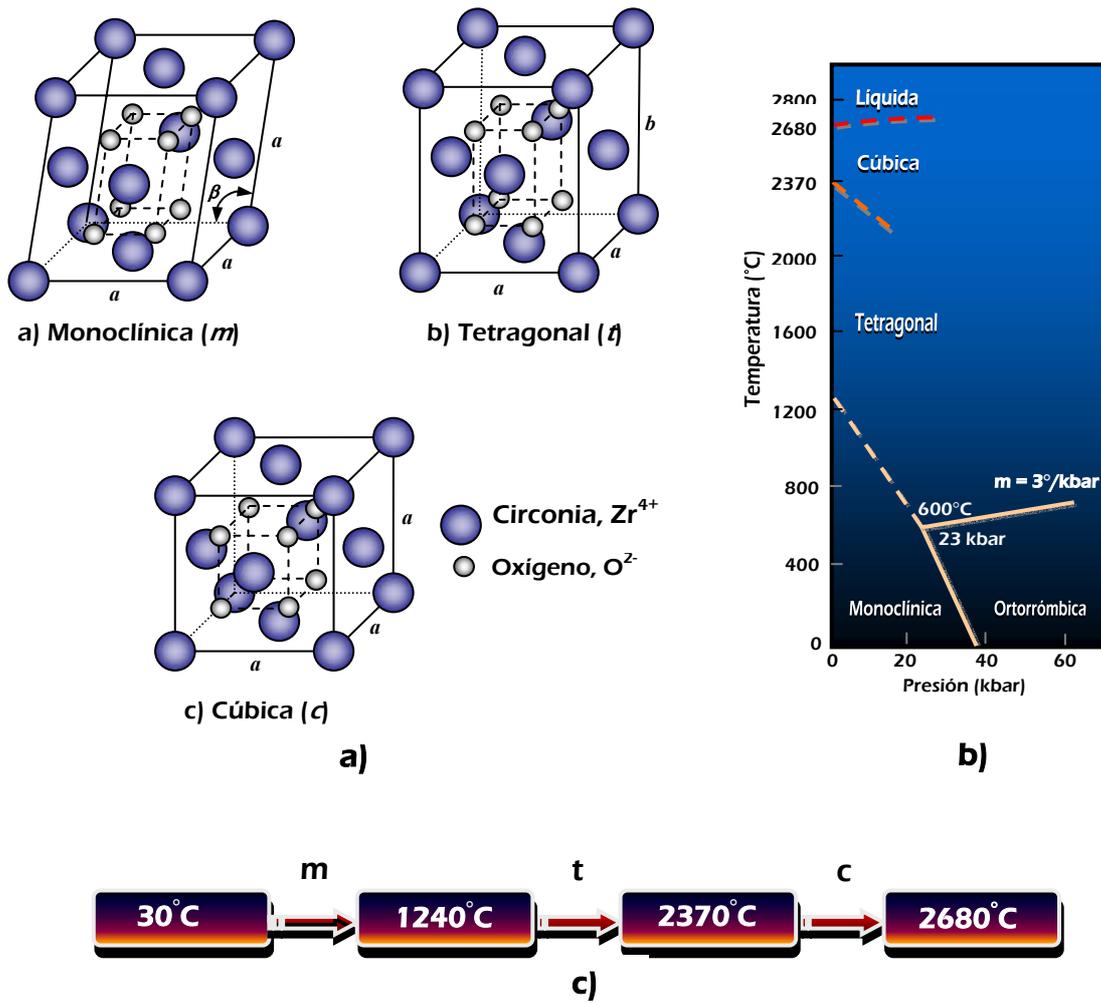


Figura. 2.2. a) Cambios de fase, b) Diagrama de fases, c) Temperaturas de transición de la circonia pura ZrO_2 ,

Las estructuras cristalinas determinadas por las formas cúbica, tetragonal y monoclinica de la ZrO_2 se pueden describir de la siguiente forma: El átomo de Zr está rodeado por ocho oxígenos. La forma monoclinica es una forma distorsionada de la tetragonal en la cual la celda unitaria se encuentra inclinada en un ángulo de 81.2° y tiene dos posiciones de oxígeno no equivalentes con números de coordinación 3 (O_1) y 4 (O_2) mientras que todos los átomos Zr^{4+} son equivalentes y tienen un número de coordinación de 7. Para la estructura cúbica cada anión O^{2-} esta coordinado en forma tetraédrica con respecto a cuatro Zr^{4+} ; se forma la coordinación de Zr^{4+} ocho y para el O^{2-} en cuatro, mientras que en el caso de la estructura tetragonal, la coordinación de Zr^{4+} se distorsiona a ocho y para el O^{2-} en cuatro [19–20].

Entre los conductores iónicos, la circonia pura es un material en cual se basa la familia de los electrolitos sólidos, los cuales trabajan a temperaturas por encima de los 500°C. La conversión de la energía, tal como las celdas de combustible de alta temperatura justifican las investigaciones dirigidas a la estabilización de la circonia desde hace más de 3 décadas. La existencia de arreglos ordenados la forma cúbica de la fluorita ha sido el punto crucial en el cual se modifican los valores de conductividad iónica. Sin embargo, la circonia pura presenta cambios de volumen e inestabilidad de las fases simétricas que alteran sus propiedades durante periodos de exposición largos a alta temperatura [21]. Para favorecer la estabilización es necesario adicionar a la circonia óxidos de valencia más baja [22]. Generalmente, la estabilización llevada a cabo por la sustitución de Zr^{4+} con cationes de valencia más baja (Y^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ln^{3+}). Esto ha permitido que en la actualidad la circonia estabilizada pueda existir a temperatura ambiente en la forma tetragonal o cúbica [23]

El aditivo o dopante, además de permitir la estabilización debe funcionar como reductor la temperatura de densificación y reforzar las propiedades mecánicas mientras se mantiene la conductividad iónica de las estructuras simétricas de la circonia cúbica. La estabilización de la circonia a baja temperatura depende forzosamente de la adición de pequeñas cantidades de dopante principalmente de óxidos metálicos del tipo MO y M_2O_3 como son CaO, MgO, CuO, NiO, Fe_2O_3 , Sc_2O_3 , Cr_2O_3 , Y_2O_3 o La_2O_3 creando vacancias el oxígeno de la sub-red [24]

2.5. Propiedades de la circonia estabilizada con itria–YSZ

El óxido de circonio (ZrO_2) tiene un enlace covalente Zr–O, es un material inerte resistente a la corrosión y al ataque químico, a temperaturas por encima del punto de fusión de la alúmina (Al_2O_3); tiene baja conductividad térmica y presenta una elevada conductividad iónica en sus fases tetragonal–cúbica por encima de 600°C. Durante los últimos años, se han desarrollando trabajos de investigación para estabilizar circonia en la fase tetragonal (t- ZrO_2) y cúbica (c- ZrO_2) mediante la adición de diferentes concentraciones de itria para modificar sus propiedades de transporte y para que este material sea aplicado como electrolito en celdas de combustible [36–40].

La YSZ reúne varios de los requisitos, enumerados anteriormente para los electrolitos sólidos sin embargo, el éxito de este material depende del grado de avance que se logre mediante la adición de otros óxidos que permitan ampliar su rango de temperatura y mantener la estructura estable para lograr la conducción iónica y que además cumpla con todas las características de un electrolito.

Los materiales que existen comercialmente ofrecen aparecen en la Tabla 2-2 con sus propiedades, dependiendo el grado de concentración de itria (Y_2O_3), [41]. Aunque esta tabla no presenta coeficientes de expansión térmica, ni de conductividad, en la Tabla 2-3 se presentan los resultados reportados para las estructuras estabilizadas $t-ZrO_2$ y $c-ZrO_2$ con itria, las cuales se emplean como electrolito sólido [42, 43]

Tabla 2–2. Propiedades de la circonia estabilizada con diferentes proporciones de itria YSZ.

| Concentración Y_2O_3 (mol%) | 3 | 4 | 6 | 8 | 10 | 0 |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Área Superficial m^2/g | 16±3 | 7±2 | 7±2 | 7±2 | 6±2 | 14±3 |
| Densidad g/cm^3 | 6.05 | 6.05 | 6.02 | 5.09 | 5.80 | – |
| Resistencia a la Flexión MPa | 1200 | 1000 | 500 | 230 | 200 | – |
| Dureza HV10/2 (carga 98.07N) | 1250 | 1250 | 1250 | 1250 | 1250 | – |

Tabla 2–3. Propiedades de la YSZ en para la fase tetragonal y cúbica.

| Electrolito | Estructura | Conductividad a $1000^\circ C(S/cm)$ | Resistencia a la Flexión (MPa) | Coefficiente de Expansión Térmica ($1/K \times 10^6$) |
|----------------------|------------|--------------------------------------|--------------------------------|---|
| $ZrO_2-3mol\%Y_2O_3$ | Tetragonal | 0.059 | 1200 | 10.8 |
| $ZrO_2-8mol\%Y_2O_3$ | Cúbica | 0.130 | 230 | 10.5 |

De entre estos electrolitos para las celdas de combustible de óxido sólido, los elaborados con circonia estabilizada con 8 mol % Y_2O_3 han permitido obtener la fase cúbica tipo fluorita con una elevada conductividad iónica en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno [44]. Sin embargo, la circonia cúbica aplicada actualmente como electrolito en celdas de combustible experimenta transformaciones de fase en condiciones de operación causando envejecimiento, reducción de conductividad iónica, degradación en la microestructura y en las propiedades mecánicas[45] El reforzamiento de las propiedades mecánicas del electrolito sólido es un problema crucial en el tipo de celdas de combustible en forma plana donde un electrolito delgado es sometido a choque térmicos y a esfuerzos externos, no obstante los estudios hechos para incrementar la resistencia mecánica de la circonia cúbica estabilizada sin modificar la conductividad iónica no han tenido éxito [46], impidiendo la fabricación de pilas de electrolitos en placa para usarlos en sistemas planos de celdas de combustible de óxido sólidos. Estos sistemas planos tienen una densidad volumétrica de potencia más elevada que los sistemas tubulares de celdas de óxidos sólidos, los cuales requieren el uso de soportes porosos [44]

La circonia estabilizada con 3 mol % Y_2O_3 tiene una elevada resistencia mecánica a temperatura ambiente y una conductividad razonable a $1000^\circ C$, pero al igual que circonia estabilizada con 8 mol % Y_2O_3 existen cambios de fase que disminuye le afectan notablemente modificando su desempeño.

La adición de alúmina Al_2O_3 que pertenece al tipo de óxidos M_2O_3 con cationes de valencia Al^{3+} , mejora la resistencia de la circonia estabilizada con itria, YSZ sin embargo, la conductividad decrece notablemente con el incremento de alúmina y la YSZ es extremadamente susceptible al envejecimiento hidrotérmico, conduciendo a la degradación física. La adición de alúmina proporciona efectos benéficos y perjudiciales sobre la conductividad de los granos y las fronteras de grano de YSZ, dependiendo del contenido de impurezas de los materiales de partida.

En este trabajo, se realiza un estudio de cómo influye la adición de alúmina en las propiedades de YSZ, con el fin de encontrar la concentraciones adecuadas en las cuales se pueda mantener una estructura estable sin afectar la conductividad iónica y, además permita modificar las propiedades mecánicas y de estabilidad térmica y

química tomando como materiales de partida los usados en electrolitos 8 mol% YSZ con fase cúbica y 3mol% YSZ con fase tetragonal.

2.6. Conductividad iónica en la circonia

El primer conductor iónico de oxígeno, con una composición $(\text{ZrO}_2)_{0.85}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.15}$ fue descubierto accidentalmente en por Nerst en el cual observó la evolución del oxígeno a través de ánodo. De acuerdo con Nerst (1897), el reemplazamiento de cationes de circonia (Zr^{4+}) por cationes de carga menor (Y^{3+}), produce sitios vacantes de oxígeno (O^{2-}), de tal forma que estas vacantes de oxígeno pueden moverse a través de la red provocando un transporte de carga [46].

Los conductores iónicos son materiales óxidos sólidos que permiten la movilidad de iones de oxígeno a través de la red cristalina. Algunos electrolitos sólidos son electrónicamente materiales aislantes, y otros son mezcla de conductores iónico/electrónico [47]. Un conductor iónico en celdas de combustible es usado como un separador entre el aire y el combustible; la combustión genera energía eléctrica directamente de la reacción química sin contaminar [48]. Las propiedades superficiales de un cristal iónico crean regiones de espacios de carga, en los cuales la concentración de defectos es gobernada por vacancias las cuales son producidas por concentraciones adecuadas de óxidos para alearse al compuesto [49].

Los iones pueden moverse venciendo pequeñas barreras de energía E_a para saltar a un sitio vacante en el sólido. La conductividad iónica del oxido es dada por:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right)$$

donde, k es la constante de Boltzmann. El problema para obtener un material que sea buen conductor iónico es maximizar A y minimizar E_a .

La mayoría de los conductores iónicos tecnológicamente importantes pertenecen a la familia de materiales basados en la estructura tipo fluorita, tal es el caso de la

circonia estabilizada ZrO_2 y también los materiales basados en ceria CeO_2 , cuyo principio básico es el mismo, estos sistemas incluyen:

- ☞ La adición de cationes aliovalentes para la circonia o ceria para producir una distribución aleatoria de vacancias, la cual provee de un camino a seguir para la conducción de iones.
- ☞ El rango de concentración en el cual estas aleaciones de óxidos son más efectivas, es el que define al sólido en la estructura cúbica tipo fluorita y es mantenida.
- ☞ La mayoría de los óxidos adicionados a los conductores iónicos son definidos por una relación entre el radio iónico del aditivo y de la red cristalina base. En el caso de la circonia Zr^{4+} (0.84 Å), el catión usado es Y^{3+} (0.93 Å).

La máxima conductividad iónica de los sistemas basados en ZrO_2 se observa cuando la concentración del dopante es cercana al mínimo necesario para estabilizar completamente la fase cúbica tipo fluorita. Y depende de la segregación del dopante, impurezas, cinética de transformaciones de fases con la temperatura, de la formación de microdominios, tamaño de grano y las interfases intergranulares [50–53].

El electrolito a base de circonia estabilizado con itria (YSZ) permite el transporte de iones mientras bloque el transporte electrónico. Los electrolitos tienen la función de transportar iones a través de vacancias de la interfase del electrolito con aire a la interfase con el electrodo de combustible Figura. 2.3 [54]. En el interior del material se tiene una estructura fluorita cúbica centrada en las caras arreglada por cationes. Con aniones ocupando todos los sitios tetraédricos, produciendo un amplio número de sitios vacantes a través de los intersticios octaédricos [55] Sin embargo, la desventaja de las celdas de combustible de óxido sólidos es que las mejores condiciones de operación se alcanzan a temperatura de 1000°C principalmente porque la resistencia del electrolito se incrementa a temperatura más baja. [56].

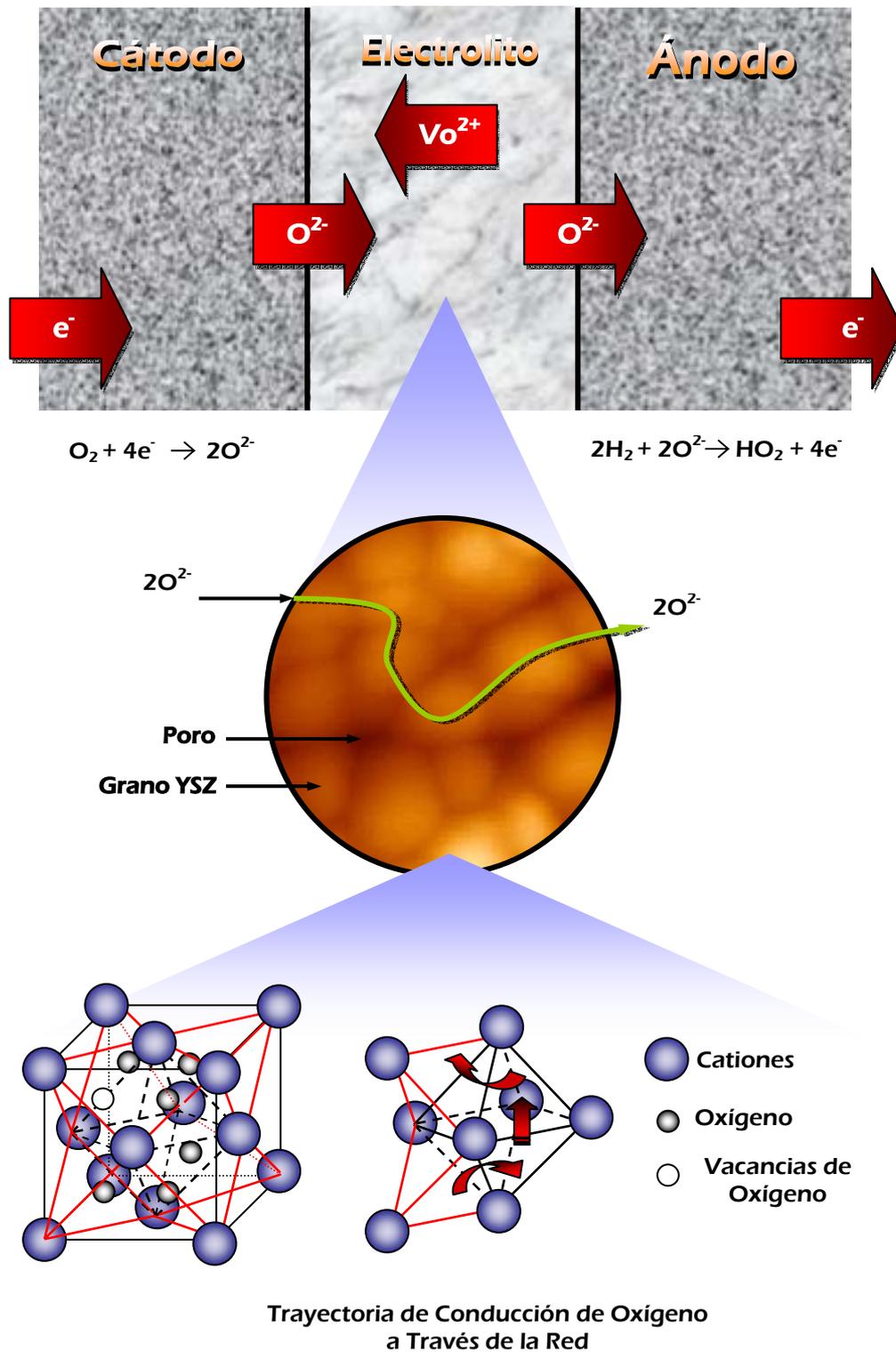


Figura. 2.3. Diagrama esquemático del transporte de iones de oxígeno en un electrolito de YSZ en una celda de combustible; se puede observar en un acercamiento los granos del material y la transportación de iones a través de las vacancias generadas la red cristalina.

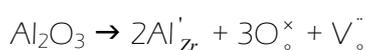
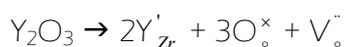
La circonia ZrO_2 estabilizada con itria Y_2O_3 (YSZ) presenta problemas en las celdas de combustible debido a efectos térmicos y esfuerzos externos ya que se presentan cambios de fase que reducen su conductividad iónica y que perjudican sus propiedades mecánicas produciendo la degradación del material.

Actualmente se han aplicado diferentes métodos para elaborar materiales electrocerámicos nanoestructurados para utilizarse como electrolitos, buscando la estabilidad estructural que permita el transporte de iones en un rango de temperatura de operación mucho menor; para esto se han tratado de adicionar otros óxidos controlando el tamaño de partícula para modificar las propiedades de YSZ [57-67].

Los efectos estructurales en nanomateriales se han asociado con diferentes estructuras atómicas de la región de la frontera de grano comparada con el bulto de un grano. Un material que contiene una alta densidad de fronteras de grano tiene una alta concentración de defectos y cuando la fracción de volumen de defectos llega a ser muy alta, entonces las propiedades del material son influenciadas y cambian [57].

Con el propósito mejorar las deficiencias de la estructuras t-YSZ y c-YSZ, en este proyecto se realizó la adición de diferentes proporciones de alúmina, Al_2O_3 , controlando el tamaño de partícula en un rango de nanómetros. Tomando en cuenta que la alúmina no sólo reduce la resistencia de las fronteras de grano, sino también modifica las propiedades mecánicas [68-71].

La alúmina modifica la celda unitaria debido al reemplazo de cationes Al^{3+} (0.53 Å) por Zr^{4+} (0.84Å) y Y^{3+} (0.93Å) creando defectos por esta sustitución sobre ZrO_2 . La alúmina que se disuelve en la ZrO_2 crea el mismo numero de vacancias como lo hace la itria (Y_2O_3). Así, las vacancias de oxígeno generadas siguen la reacción de defectos



Pero para este efecto es necesario controlar las concentraciones de Al_2O_3 en YSZ. Porque un exceso de Al_2O_3 podría alterar la formación de vacancias $\text{Al}'_{\text{Zr}}-\text{V}^{\cdot\cdot}$ y reducir las características de conductividad de la circonia [72-74] tal como se analizará en los capítulos siguientes.



3.1. Introducción

En este capítulo se exponen la síntesis para obtener materiales nanoestructurados YSZ-Al₂O₃ empleando uno de los métodos más viables para obtener nanopartículas, como es el de co-precipitación; así como la preparación de muestras y las condiciones de las diferentes técnicas de caracterización, empleadas.

3.2. Síntesis de Circonia estabilizada con Itria-Alumina (YSZ-Al₂O₃)

La estabilización de la circonia a baja temperatura depende forzosamente de la adición de pequeñas cantidades de dopante principalmente de óxidos metálicos del tipo MO o M₂O₃. Existen métodos convencionales que involucran el molido en seco y también la molienda con humedad para mezclar a los polvos de M₂O₃ y circonia. Sin embargo, una mezcla no homogénea en términos de espaciamiento de partícula y una microestructura no uniforme, no pueden ser evitados por estos métodos convencionales [78]. De aquí, el proceso de síntesis y sinterizado tiene que ser controlado para elaborar los materiales cerámicos.

La síntesis de los productos se llevará a cabo por co-precipitación para tener un buen control sobre el tamaño de partícula, homogeneidad y pureza en los materiales. El control del tamaño de partícula en un intervalo de nanómetros no sólo se podrá influir considerablemente desde el punto de vista termodinámico en la estabilidad de las estructuras cúbica y tetragonal de los compuestos, sino también, es posible reducir la resistencia del grano del material, esto ayudaría a mantener una buena conductividad iónica.

3. Método experimental

La alúmina, Al_2O_3 es un óxido del tipo M_2O_3 , el cual puede ser adicionado en cantidades pequeñas a YSZ para llevar a cabo la densificación durante el sinterizado, reducir su degradación y mantener su estabilidad.

El radio iónico de Al^{3+} es más pequeño que el circonio Zr^{4+} (0.80\AA) para sustituirlo y coordinarse con los ocho iones de oxígeno en las estructuras tetragonal y cúbica. La alúmina pura $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene una estructura cristalina romboédrica que concluye en un empaquetamiento hexagonal. Los óxidos Al_2O_3 y YSZ tienen diferentes características en sus celdas unitarias y en la coordinación de los cationes, son estructuralmente incompatibles y es de esperarse que no reaccionen juntos en una gran extensión usando técnicas convencionales como estado sólido. Uno de los retos es conseguir la estabilización de YSZ con Al_2O_3 a partir de reacciones químicas en soluciones en hidróxido y suspensiones hacerlo tal es el caso de la técnica de co-precipitación.

Para realizar la síntesis de la circonia estabilizada con itria YSZ, aleada con alúmina ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) se llevó a cabo un proceso de elaboración bajo condiciones controladas; el cual se describe a continuación.

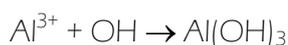
El punto de partida es la obtención del precursor de Al_2O_3 se obtuvo disolviendo cantidades adecuadas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, nitrato de aluminio en agua destilada. A continuación, partículas cristalinas de circonia estabilizada YSZ (Tosoh) con 3 mol% Y_2O_3 en la fase tetragonal o 8mol% Y_2O_3 en fase cúbica fueron suspendidas igualmente en agua destilada y añadidas a la disolución transparente de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ con proporción en peso de Al_2O_3 , como se indican en la Tabla 3-1. considerando el peso molecular $P_m = 375.14$ g para $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y el peso atómico de 101.96 g de Al_2O_3 .

3. Método experimental

Tabla 3-1. Concentraciones de $ZrO_2-Al_2O_3$.

| Proporciones en peso de (3 y 8 mol%) YSZ (%) | Proporciones en peso de Al_2O_3 (%) |
|---|--|
| 60 | 40 |
| 70 | 30 |
| 80 | 20 |
| 90 | 10 |

Para precipitar el correspondiente hidróxido de Al^{3+} se añadió NH_4OH , diluido al 50%, a la solución precursora con un $pH = 9$. Una agitación intensa fue mantenida durante todo el proceso.



El precipitado obtenido, junto con las partículas de YSZ se lavó en primer lugar con agua destilada y posteriormente con etanol puro, este último para eliminar la presencia de agua y así reducir las fuerzas de capilaridad que actúan sobre el precipitado durante el secado. Esta etapa juega un papel fundamental en la obtención de polvos secos con muy bajo estado de aglomeración y por tanto una buena capacidad de compactación.

Los polvos obtenidos después de que fueron secados en una mufla a $90^\circ C$ y molidos, fueron calcinados a $300^\circ C$ durante 20 horas.

Para la elaboración de las muestras se emplearon 0.4 g de polvo por cada muestra. Posteriormente los polvos se compactaron con la ayuda de una pastilladora y una prensa hidráulica, aplicando una presión de 150MPa sobre cada muestra. Las dimensiones de las pastillas de circonia-alúmina ($ZrO_2-Al_2O_3$) obtenidas fueron de 13 mm de diámetro con 1.5 mm de espesor. Y, posteriormente fueron sinterizadas a diferente temperatura en una mufla con una capacidad de horneado de $1200^\circ C$. Las muestras fueron sinterizadas en un intervalo de temperatura de 800, 900, 1000 y $1100^\circ C$ y mantenidas en estas condiciones durante periodos de 2, 6 y 15h, Tabla 3-2.

3. Método experimental

Tabla 3–2. Condiciones de sinterizado YSZ–Al₂O₃

| Temperatura de sinterizado (°C) | Tiempo de sinterizado (h) |
|---------------------------------|---------------------------|
| 800 | 2, 6 y 15 |
| 900 | 2, 6 y 15 |
| 1000 | 2, 6 y 15 |
| 1100 | 2, 6 y 15 |

El diagrama de flujo, Figura. 3.1. describe la secuencia de la síntesis de la desde del material de partida hasta el procesamiento de las muestras sinterizadas.

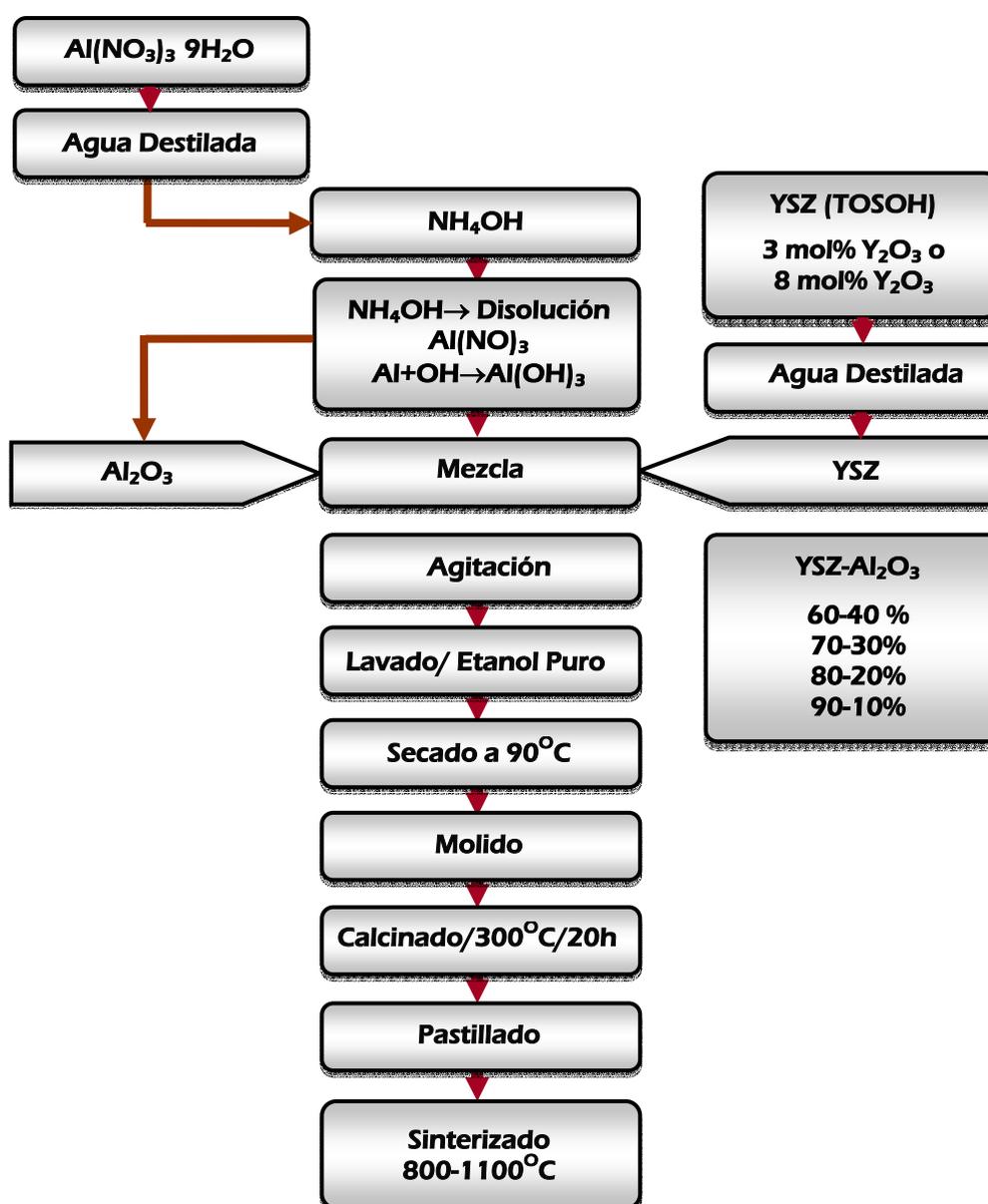


Figura. 3.1. Proceso de elaboración de YSZ–Al₂O₃ por Co-precipitación.

3. Método experimental

Durante la sinterización de las pastillas pueden suceder algunos mecanismos de difusión en la superficie de la muestra formando cuellos entre las partículas en contacto, reduciendo la porosidad y reduciendo el área total de las superficies de las partículas. Uno de los problemas para elaborar materiales densos con tamaño de grano nanométrico es la retener las características nanoestructurales durante el procesamiento, para evitar esto es necesario controlar la velocidad con la cual se incrementa la temperatura y el tiempo de exposición para evitar la difusión superficial y la aglomeración de las partículas.

3.3. Caracterización estructural

3.3.1. Difracción de rayos-X

Primeramente, se analizaron los polvos obtenidos de la síntesis de los grupos de muestras 3mol% YSZ y 8mol%YSZ-Al₂O₃ (90/10, 80/20, 70/30/ y 60/40), y posteriormente las muestras sinterizadas. Para identificar las fases presentes en el material. Se utilizó una radiación monocromática de CuK α , con longitud de onda $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ a 35 kV y 30 mA, en un intervalo de 10–80°, 2 θ ; con un paso de 0.02°, 2 θ y 1.2 s/paso; los resultados fueron analizados mediante el software Diffrac Plus y comparados con los estándares JCPDF. Se utilizó un difractómetro de Rayos-X (XRD, Diffrac Bruker axs, D8 Advanced, Plus) Figura 3.2.

De esta forma fue posible identificar un difractograma que no tenía ninguna relación con la base de datos, pero si la tenía con respecto a la circonia en la fase Tetragonal, t-ZrO₂. Para la determinación de los parámetros de red y el análisis estructural de la fase no identificada por la base de datos, se realizaron corridas largas en un intervalo de 10 a 120°, 2 θ ; con un paso de 0.02°, 2 θ y 10 s/ paso.

El programa FULPROF-Suite fue usado para realizar el refinamiento estructural Rietveld [79] a partir de los datos obtenidos. El fondo fue aproximado por una interpolación lineal de 70 puntos de datos. La función del perfil, Thomson-Cox-

3. Método experimental

Hastings pseudo-Voigt, fue usada para encontrar el perfil de los picos. También, se incorporó un perfil estándar de referencia basado en LaB_6 para el refinamiento.

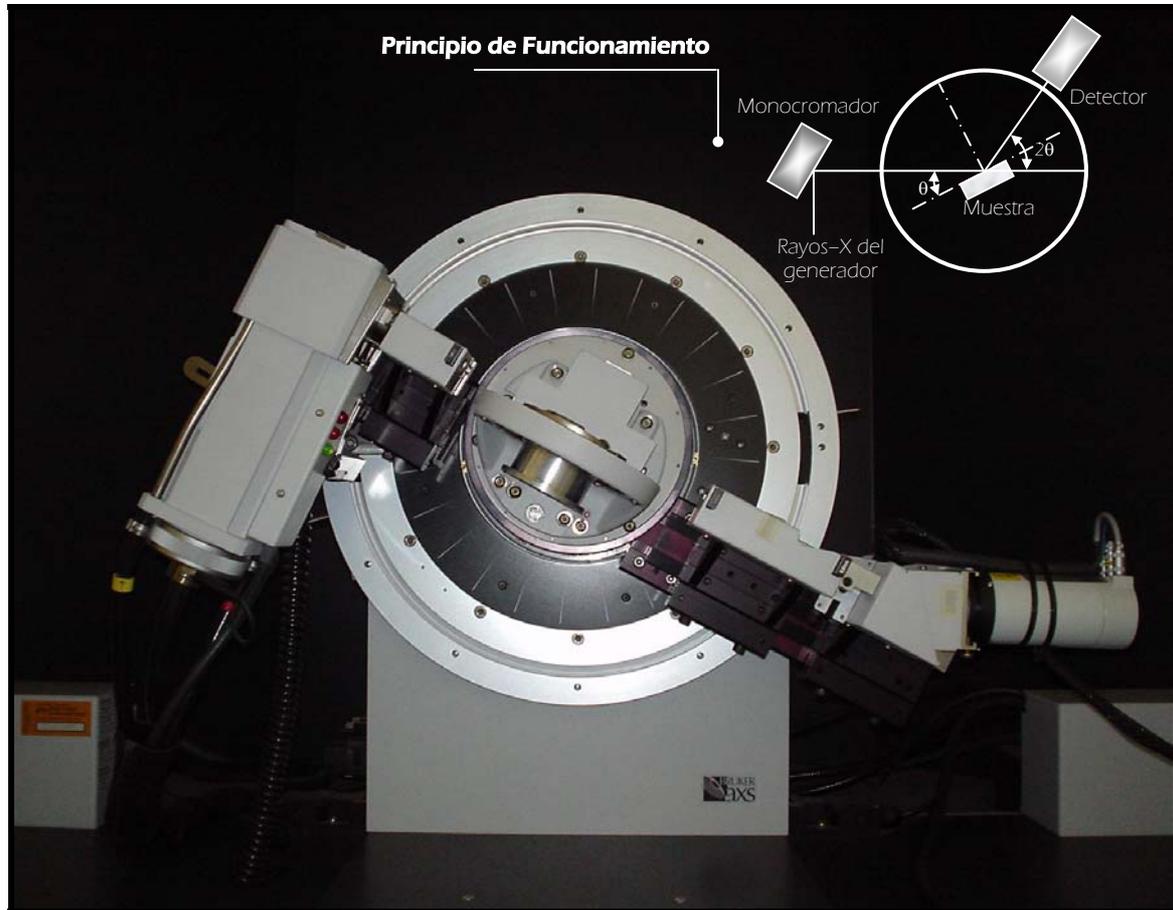


Figura 3.2. Difractómetro de rayos-X, en el extremo derecho se ilustra el principio de funcionamiento.

3.3.2. Microscopia electrónica de transmisión y alta resolución

En la caracterización de la forma estructural de los materiales obtenidos se empleó un equipo de transmisión (MET, Jeol 1200EX) con aceleración de electrones en un intervalo de 100–120 kV y 75–80 pA con una longitud de cámara de 120 cm. El haz de electrones fue difractado sobre las partículas de material sinterizado, dispersas sobre rejillas recubiertas de cobre de 300 mesh para obtener patrones de difracción de electrones, Figura 3.3.

3. Método experimental



Figura 3.3. Microscopio electrónico de transmisión. MET.

Para el análisis a alta resolución se aplicó un haz de electrones excitado a 200 keV en un microscopio electrónico de transmisión (HRTEM, JEM2010FEG) con emisión de campo de alta resolución TEM, Figura 3.4. También se hizo uso del detector de campo oscuro anular de alto ángulo (high-angle-annular-dark-field, HAADF) en el modo STEM para obtener contraste Z.



Figura 3.4. Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución HRTEM JEM2010FEG.

3.4. Composición

3.4.1. Análisis elemental por discriminación de energía

La determinación de la composición de las muestras 3mol% YSZ y 8mol%YSZ–Al₂O₃ fue obtenida de mediante una sonda de análisis elemental (Energy dispersive spectroscopy EDS, Oxford ISIS) conectada a un microscopio electrónico de barrido con un haz de electrones acelerado en condiciones de 20 kV, 750–1000 pA y WD 25 mm. El detector para cuantificar la energía está adaptado al software Oxford, haciendo posible realizar una cuantificación de cada uno de los elementos que componen al material. Además, fue posible verificar la composición de cada muestra, estableciendo por los porcentajes de las fases presentes del material analizado.

3.5. Caracterización de tamaño de partícula y morfología

3.5.1. Microscopia electrónica de barrido

Para realizar este análisis, las muestras fueron partidas a la mitad para analizar la sección transversal y se recubrieron depositando una película de oro por pulverización (sputtering). Para poder observar el tamaño y distribución de partícula así, como la porosidad, en cada muestra se utilizó el microscopio electrónico de barrido (MEB, Leica–Cambridge, Stereoscan 440), Figura 3.5, en condiciones de 20 kV y la corriente de en un intervalo de 100 pA a 1000 pA. Se alcanzaron aumentos en un intervalo de 50X a 200 000X, con variaciones en la distancia de trabajo de 25 a 9 mm.

3.5.2. Microscopia electrónica de transmisión

La forma y el tamaño de partícula de cada muestra de 3mol% YSZ y 8mol%YSZ–Al₂O₃ se analizó en el microscopio electrónico de transmisión (MET, Joel JEM1200EX) con las mismas condiciones de aceleración del haz de electrones descritas en la parte 5.4.2. micrografías fueron tomadas en el plano imagen en un intervalo de 100kX a 300kX para poder visualizar el tamaño nanométrico de las partículas. De igual forma

3. Método experimental

en alta resolución, se usó el equipo (HRTEM, Jeol JEM2010FEG) con condiciones similares descritas en 3.3.2.



Figura 3.5. Microscopio electrónico de barrido, MEB.

3.5.3. Microscopia de fuerza atómica

El equipo para analizar las superficies de las muestras 3mol% YSZ y 8mol%YSZ–Al₂O₃ fue un microscopio de fuerza atómica (MFA, JSPM–4212 Scanning Probe Microscope JOEL), Figura 3.6, aplicando el modo Tapping™ en condiciones atmosféricas de operación, el barrido sobre la superficie de cada muestra se realizó con cantilevers de silicio, CSC 21/25–NSC 15/25 Ultra–Sharp. Para estudiar la topografía, perfilometría,

3. Método experimental

rugosidad RMS y tamaño de partícula de muestras de material nanoestructurado se exploraron áreas superficiales menores a los 500 nm.



Figura 3.6. Microscopio de fuerza atómica, MFA.

3.6. Propiedades físicas

3.6.1. Propiedades de transporte por espectroscopia de impedancias

Para obtener información de las propiedades de transporte de los componentes como son los granos y fronteras de grano se empleó un analizador de impedancias (Hewlett Packard HP 4152 A), operado en un intervalo de frecuencias de 5 Hz–13 MHz, con un voltaje aplicado de 0.1V. Para obtener los datos de las muestras de 3mol% YSZ y 8mol%YSZ–Al₂O₃ en función de la temperatura, cada pastilla sinterizada fue colocada con electrodos de oro colocados con pintura organometálica de oro en las caras planas y colocados en un portamuestras dentro de un horno para medir la respuesta del material a diferentes temperaturas e intervalos de tiempo de 30 min. Las variaciones de temperatura de las muestras fueron medidas con un multímetro

3. Método experimental

Kethley el cual permite obtener la temperatura real a la cual se expone el material. Las corridas de datos se efectúan con la ayuda del programa "Capa" el cual proporciona datos de la frecuencia, temperatura e impedancia para cada lectura. En cada intervalo de temperatura se puede obtener información de contribuciones de transporte debidas a fronteras de grano, granos y electrodos.

3.7. Propiedades mecánicas

3.7.1. Microdureza

Para el análisis de microdureza las series de muestras sinterizadas fueron sometidas a carga uniaxial en su superficie usando un microdurómetro (MXTBO-UL, Matsuzawa Seiki. Co. LTD.), Figura 3.7. Para este estudio las muestras fueron sometidas a carga de 50 kg con una punta de diamante a una velocidad de 4 $\mu\text{m/s}$, dejando una huella sobre el material, el equipo permite determinar la dureza del material midiendo directamente las diagonales impresas, y se realizó un promedio cinco de lecturas por muestra tomadas en diferentes zonas.

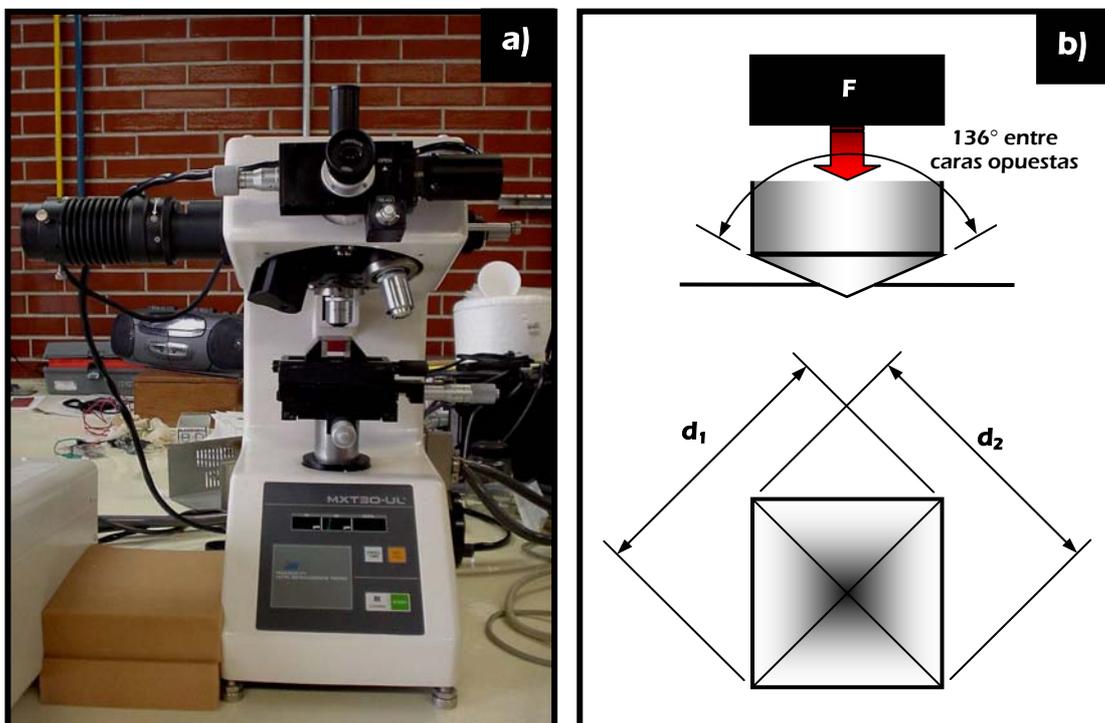


Figura 3.7. a) Microdurómetro y b). Microidentador.

3. Método experimental

3.8. Propiedades térmicas

3.8.1. Termogravimetría (TGA)

En este análisis las muestras sinterizadas y sin sinterizar de 3mol% YSZ y 8mol%YSZ–Al₂O₃ fueron colocadas en una termo balanza para describir fenómenos de cambio de masa con la temperatura y estabilidad del material empleado, para caracterizar la circonia estabilizada se empleo el equipo analizador de termogravimetría (Termogravimetric Analyzer–Hi Res TGA 2950 TA Instruments). Las muestras se analizaron a partir de condiciones atmosféricas con corridas de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 1200°C.



Figura 3.8. Termobalanza usada para determinar termogravimetría.

3.9. Densidad

La densidad de las muestras de 3mol% YSZ y 8mol%YSZ–Al₂O₃ fue obtenida a partir de las pastillas, las cuales fueron pesadas en una balanza olympus en condiciones ambientales. Cada muestra fue sumergida en agua destilada y confinada en vacío dentro de una cámara por media hora y posteriormente se pesaron y se aplico la relación de peso sobre unidad de volumen.



4.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados de circonia estabilizada con itria–alúmina (YSZ–Al₂O₃) en fase tetragonal (3% mol YSZ/Al₂O₃), *t*-YSZ/A, y en fase cúbica (8% mol YSZ/Al₂O₃), *c*-YSZ/A, determinados mediante diversas técnicas de caracterización como difracción de rayos–X (XRD) y difracción de electrones (DE), así como las diferentes técnicas de microscopia como microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión convencional (TEM) y de alta resolución (HRTEM), y microscopia de fuerza atómica (AFM). Además de espectroscopia de impedancias (IS), termogravimetría (TGA) y pruebas de dureza. Finalmente, se presenta una discusión haciendo una comparación de los resultados de este trabajo.

4.2. Caracterización Estructural de Circonia Estabilizada con Itria–Alúmina.

4.2.1. 3% mol YSZ/Al₂O₃, con Estructura Tetragonal, *t*-YSZ/A

4.2.1.1. Difracción de Rayos–X, *t*-YSZ/A

La difracción de rayos–X de circonia tetragonal, estabilizada con 3% mol de itria, y alúmina (3% mol YSZ/Al₂O₃) en proporciones 60/40, 70/30, 80/20 y 90/10 % en peso, respectivamente, permitió la identificación de diferentes fases en los productos obtenidos.

Capítulo 4. Resultados

- 1) Estructura monoclinica (m) y tetragonal (t) en las muestras con proporciones 60/40 y 70/30 % en peso.
- 2) Estructura tetragonal (t) definida para las proporciones 80/20 y 90/10 % en peso.

Destacando que, los mejores resultados para las diferentes proporciones se obtuvieron sinterizando los materiales sinterizados 15 h a 1100 °C, que se presentan en la Figura 4.1, se pueden observar las fases tetragonal y monoclinica presentes en los diferentes compuestos. Cabe mencionar que al reducir la concentración de Al_2O_3 a 10% en peso, la circonia presento una nueva estructura tetragonal la cual estuvo presente en las diferentes temperaturas y tiempo de sinterizado. Sin embargo, fue posible observar en especial que las muestras con composición 3% mol YSZ/ Al_2O_3 , 90/10 % en peso, sinterizadas 15 h a 1100 °C, de ahora en adelante nombradas como t -YSZ/A 90/10, presentaron los picos más intensos consolidando mejor la nueva estructura tetragonal.

Los patrones de difracción de rayos-X, fueron obtenidos bajo las mismas condiciones para todas las series. Asimismo, el ancho de los picos en toda la serie indica la presencia de tamaño de partícula de orden nanométrico. El calculo del tamaño de partícula más pequeña realizado en t -YSZ/A 90/10, por el área y la intensidad media bajo los picos FWHM permitió estimar que existen nanopartículas en promedio de 37 nm. Este nuevo material cumple con los requerimientos en cuanto a estructura para realizar el análisis de sus propiedades físicas y ver si puede cumplir con las características de conductor iónico para su posible uso como electrolito sólido. Por lo que en los análisis siguientes se hará principal énfasis en t -YSZ/A 90/10.

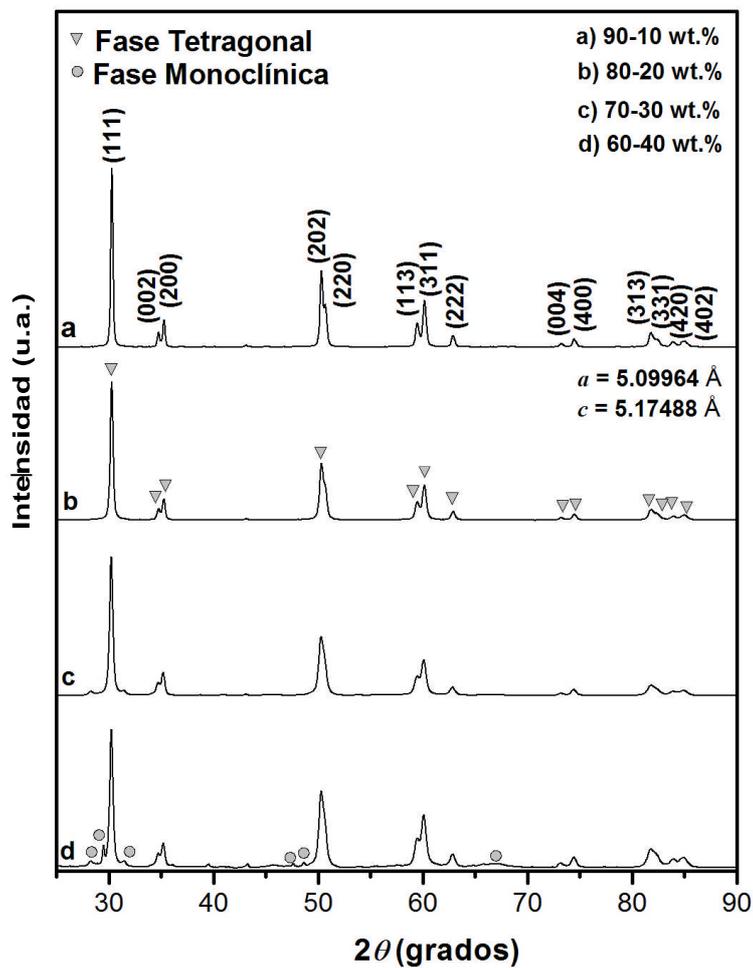


Figura 4.1. Fases presentes en las diferentes composiciones 3% mol YSZ/ Al_2O_3 .

A partir de los resultados de difracción de rayos-X, en esta serie de muestras no se determinó la presencia de alguna fase secundaria como óxido de aluminio (alúmina, Al_2O_3) o aluminio (Al^{3+}), lo cual es indicativo de la integración de átomos de Al^{3+} en la red, mediante el siguiente mecanismo de sustitución:



Para observar la evolución del crecimiento de tamaño de partícula de estos compuestos, en la Figura 4.2 se muestra cómo el ancho de los picos se reduce conforme se incrementa la temperatura y el tiempo de sinterizado el intervalo de crecimiento fue de 20 a 37 nm incrementando el tamaño casi un 45%.

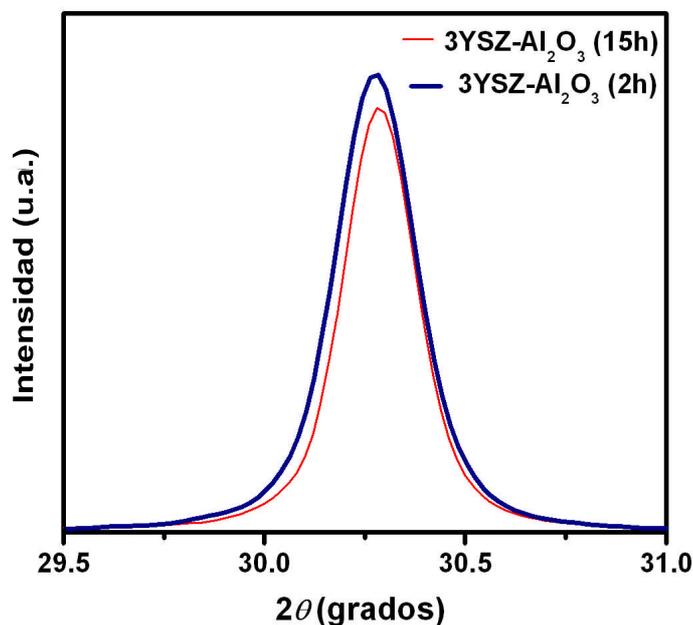


Figura 4.2. Crecimiento del tamaño del cristal en la fase tetragonal *t*-YSZ/A 90/10.

Para lograr que el tamaño de partícula se mantuviera dentro del orden considerado nanométrico (<100 nm), el material fue sinterizado lentamente para evitar la difusión de nanopartículas y la generación de partículas submicrométricas a partir de aglomerados.

Los resultados obtenidos para el nuevo compuesto *t*-YSZ/A, 90/10, fueron cuidadosamente comparados con la base de datos JCPDS, versión 2004 y en un artículos relacionados sobre el tema, sin encontrar un reporte previo de ZrO₂ con esta nueva estructura, por lo que fue necesario hacer un análisis más refinado para poder determinar los parámetros de la nueva fase tetragonal [76]

4.2.1.2. Análisis de Rietveld, *t*-YSZ/A

En *t*-YSZ/A la adición de alúmina (10% en peso) en 3% mol YSZ integró átomos en la red para formar una estructura cúbica distorsionada definida en forma tetragonal. Para la determinación de los parámetros de red y del análisis estructural de la nueva fase se realizó una adquisición de datos en un intervalo de 10 a 120°, 2θ con un paso de 0.02°

2θ y 10 s/paso. Para el refinamiento estructural, se empleó el programa de refinamiento Rietveld, FULPROF-Suite [78]. Para el análisis estructural, la coordinación atómica propuesta como modelo estructural, el refinamiento estuvo basado en la fase cúbica de la zirconia pura ZrO_2 , sin embargo, los dobletes observados en algunas posiciones de Bragg permitieron identificar la nueva red tetragonal. Los resultados del refinamiento para el compuesto *t*-YSZ/A 90/10, están ilustrados en la Figura 4.3.

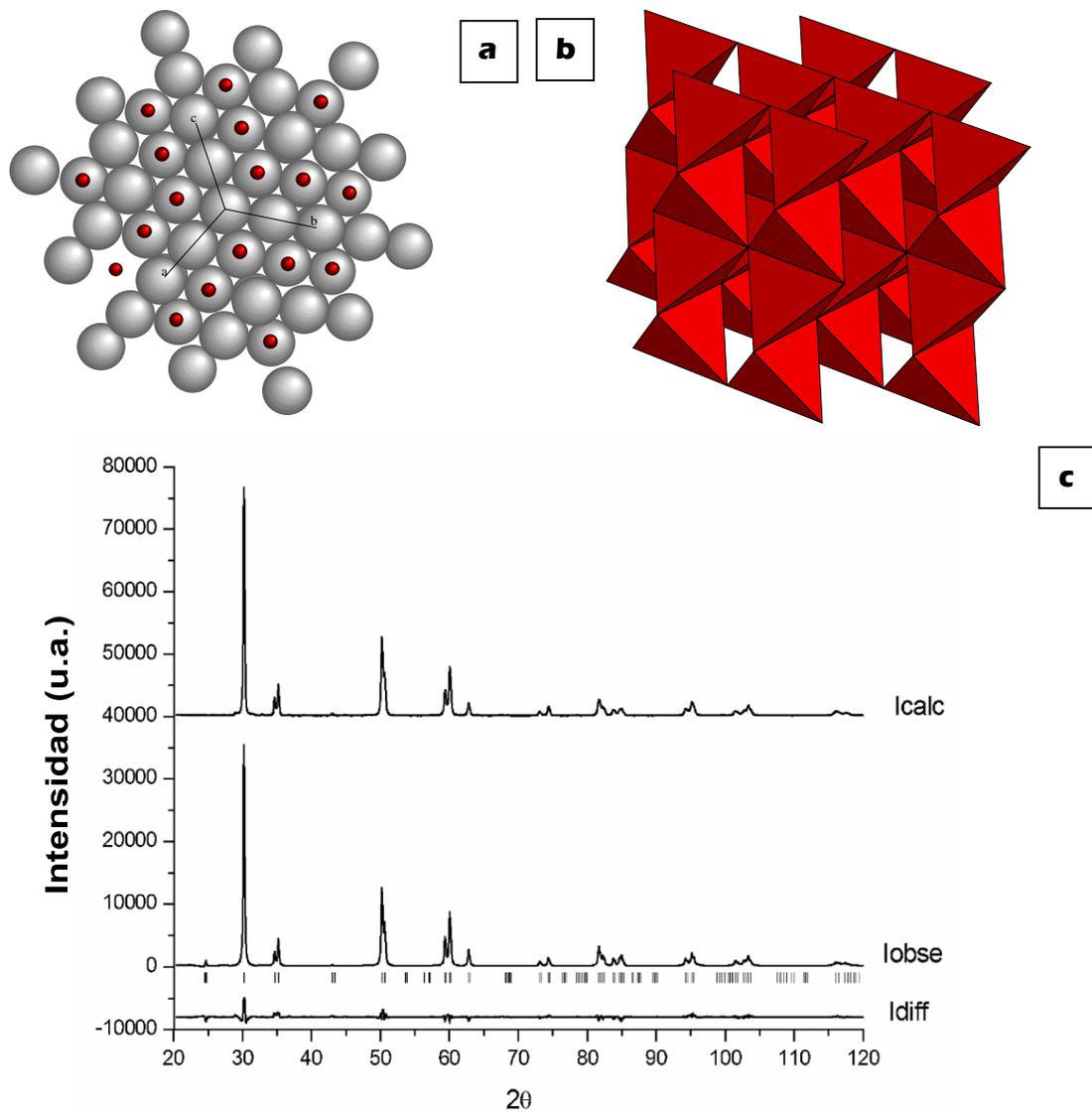


Figura 4.3. Refinamiento Rietveld para *t*-YSZ/A 90/10.

Capítulo 4. Resultados

El ruido de fondo fue aproximado a una interpolación lineal de 70 puntos, además de éste los parámetros refinados fueron: posición atómica (1), perfil (1), celda (1), factor zero (1), factor de escala (1), y parámetros de isotropía térmica (3). El perfil de la función, para describir la forma de los picos, fue una función Thomson–Cox–Hastings pseudo–Voigt. En el refinamiento se incorporó un perfil estándar externo basado en un patrón de difracción experimental obtenido para el LaB₆. La tabla 4.1 resume los parámetros refinados donde pueden observarse los parámetros calculados.

Tabla 4.1. Parámetros de refinamiento Rietveld para *t*-YSZ/A 90/10.

| Parámetros | Cálculos |
|-------------------------------------|----------------------------|
| Celda tetragonal (Å) | $a = 5.09964, c = 5.17488$ |
| Grupo espacial | $P42/n\ c\ m$ (138) |
| Coordinación | $Z = 4$ |
| Volumen (nm ³) | 0.13458 |
| Densidad (g/cm ³) | 6.08 |
| Patrón refinado intervalo 2θ | 20-120° |
| Paso 2θ | 0.02° |
| Longitud de onda (nm) | 0.154053 0.154431 |
| Número de puntos | 5001 |

$$R_{Bragg} = 100 \sum_{i=1}^{i=n} |I_i^{obs} - I_i^{calc}| / \sum_{i=1}^{i=n} I_i^{obs} = 2.77$$

$$R_F = 100 \sum_{i=1}^{i=n} |I_i^{obs^{1/2}} - I_i^{calc^{1/2}}| / \sum_{i=1}^{i=n} I_i^{obs^{1/2}} = 3.19$$

$$\chi^2(\text{Goodness of fit}) = (R_{wp}/R_e)^2 = 2.8$$

Donde:

$$R_{wp} = 100 \left(\sum_{i=1}^{i=n} w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 / \sum_{i=1}^{i=n} w_i y_i^{obs^2} \right)^{1/2}$$

$$R_e = 100 [(N - P + C) / (\sum_{i=1}^{i=n} w_i y_i^{obs^2})]^{1/2}$$

Después del refinamiento, las posiciones atómicas (xyz) de la nueva fase tetragonal se observan en la Tabla 4.2. Las posiciones atómicas del oxígeno, con coordinación z Wyckoff (4e), fueron refinadas, con un valor que fue modificado de 0.21 a 0.25. Como resultado, los poliedros de coordinación fueron deformaciones de la fase cúbica, como se observa en la Figura 4.4.

Mientras que los índices de Miller (hkl) de los picos observados y los calculados se presentan en la Tabla 4.3. Los símbolos de extinción permitieron identificar que el grupo espacial de la nueva fase tetragonal es $P42/ncm$.

Tabla 4.2. Posiciones atómicas, parámetros isotrópicos, ocupación y posiciones Wyckoff.

| Átomo | x | y | z | B | N | Wyckoff |
|-------|-------|-------|-------|-------|------|---------|
| Zr | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.446 | 1.00 | 4d |
| O1 | 0.250 | 0.250 | 0.210 | 2.638 | 1.00 | 4e |
| O2 | 0.750 | 0.250 | 0.75 | 2.238 | 1.00 | 4b |

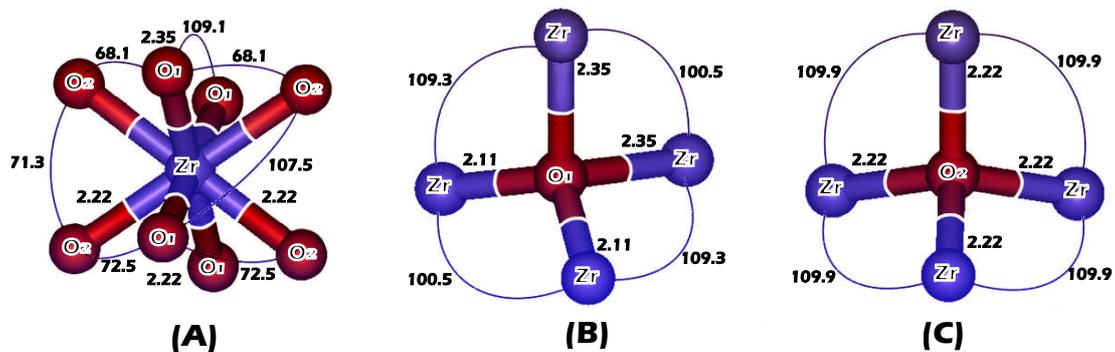


Figura 4.4. Poliedros de coordinación para t -YSZ/A 90/10.

En la estructura se formaron dos diferentes tetraedros, uno centrado en O_1 , el cual está distorsionado con otro centrado en O_2 que es idéntico al encontrado en la fase cúbica. Con respecto a los poliedros de Zr (los 8 primeros vecinos de oxígeno a 2.22 Å en la fase cúbica), se encontró una pequeña distorsión, donde la mitad de las distancias

Capítulo 4. Resultados

corresponde a la fase cúbica y la otra se encuentra distorsionada correspondiendo la estructura completa a una nueva fase tetragonal *t*-YSZ/A. Así, esta nueva fase esta basada en tetraedros antisimétricos producto de una deformación en la celda unitaria cúbica.

Tabla 4.3. Parámetros de la nueva fase tetragonal *t*-YSZ/A 90/10.

| <i>N</i> | <i>2 θ</i> (grados) | <i>d</i> (Å) | <i>h k l</i> | <i>I</i> _{calc} | <i>I</i> _{obs} |
|----------|------------------------|--------------|--------------|--------------------------|-------------------------|
| 1 | 30.182 | 2.95854 | 1 1 1 | 100 | 100 |
| 2 | 34.638 | 2.58746 | 0 0 2 | 8 | 8 |
| 3 | 35.166 | 2.54981 | 2 0 0 | 14 | 14 |
| 4 | 50.190 | 1.81615 | 2 0 2 | 42 | 41 |
| 5 | 50.582 | 1.80299 | 2 2 0 | 21 | 20 |
| 6 | 59.340 | 1.55608 | 1 1 3 | 16 | 15 |
| 7 | 60.039 | 1.53962 | 3 1 1 | 31 | 30 |
| 8 | 62.759 | 1.47928 | 2 2 2 | 8 | 8 |
| 9 | 73.081 | 1.29371 | 0 0 4 | 3 | 3 |
| 10 | 74.339 | 1.27490 | 4 0 0 | 6 | 6 |
| 11 | 81.667 | 1.17802 | 3 1 3 | 13 | 12 |
| 12 | 82.277 | 1.17083 | 3 3 1 | 6 | 6 |
| 13 | 83.770 | 1.15372 | 2 0 4 | 4 | 4 |
| 14 | 84.681 | 1.14362 | 4 0 2 | 4 | 4 |
| 15 | 84.984 | 1.14031 | 4 2 0 | 4 | 3 |
| 16 | 94.244 | 1.05112 | 2 2 4 | 6 | 5 |
| 17 | 95.152 | 1.04348 | 4 2 2 | 12 | 12 |
| 18 | 101.480 | 0.99481 | 1 1 5 | 4 | 4 |
| 19 | 102.715 | 0.98618 | 3 3 3 | 4 | 3 |
| 20 | 103.335 | 0.98195 | 5 1 1 | 7 | 8 |
| 21 | 116.041 | 0.90808 | 4 0 4 | 4 | 4 |
| 22 | 117.393 | 0.90150 | 4 4 0 | 2 | 2 |

4.2.2. Estructura Cúbica de Ciconia 8% mol YSZ/Al₂O₃, c-YSZ/A

4.2.2.1. Difracción de Rayos-X, c-YSZ/A

La segunda serie analizada fue la de compuestos obtenidos con 8% mol YSZ/Al₂O₃ (c-YSZ/A) en proporciones de 60/40, 70/30, 80/20 y 90/10 % en peso, respectivamente. Los resultados de difracción de rayos-X muestran una fase cúbica, cuyo patrón de difracción muestra las reflexiones de la fluorita en casi todas las concentraciones. En esta serie los mejores resultados en cuanto a intensidad y estructura cúbica definida se presentaron en las muestras c-YSZ/A con concentraciones de 90/10 % en peso. Factores como la temperatura y el tiempo de sinterizado definieron el tamaño de partícula nanométrico en promedio de 20nm presentado un crecimiento de partícula de 11 a 20 nm lo que representa un incremento en tamaño del 45%. La Figura 4.5 muestra los resultados para toda la serie en condiciones de sinterizado de 1100°C, por 15 h. El compuesto c-YSZ/A con proporción 90/10% presentó mejores características estructurales por lo que la caracterización de las propiedades físicas se enfoca principalmente en éste.

4.2.2.2. Análisis de Rietveld, c-YSZ/A

La adición de alúmina (10% en peso) en 8% mol YSZ condujo a la formación de una estructura cúbica completamente definida, cuya red cristalina corresponde a la fase cúbica de la circonia pura con parámetros de red $a = 5.13921 \text{ \AA}$ y grupo espacial $Fm\bar{3}m$.

Para determinar los parámetros de red y realizar el análisis estructural de esta fase se llevó a cabo la adquisición de datos en un intervalo de 10 a 120°, 2θ con un paso de $0.02^\circ 2\theta$ y 10 s/paso. Y se realizó el refinamiento con el programa Rietveld, FULPROF-Suite [78]. El refinamiento para el compuesto 8% mol YSZ/Al₂O₃ 90/10, c-YSZ/A 90/10, se ilustra en la Figura 4.6.

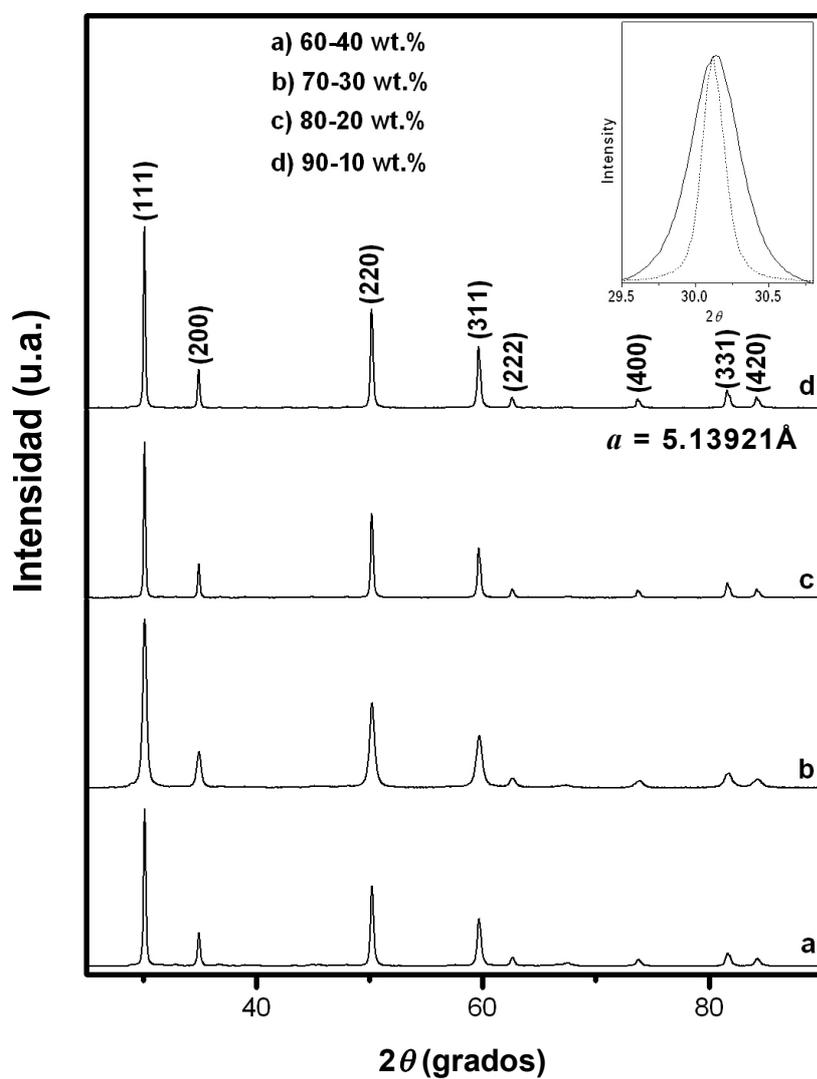


Figura 4.5. Fases presentes en los compuestos *c*-YSZ/A.

Los parámetros después del refinamiento se presentan en la tabla 4.4 y las posiciones atómicas (*xyz*) se encuentran en la tabla 4.5. Mientras que los índices de Miller (*hkl*) de los picos observados y los calculados se presentan en la tabla 4.6.

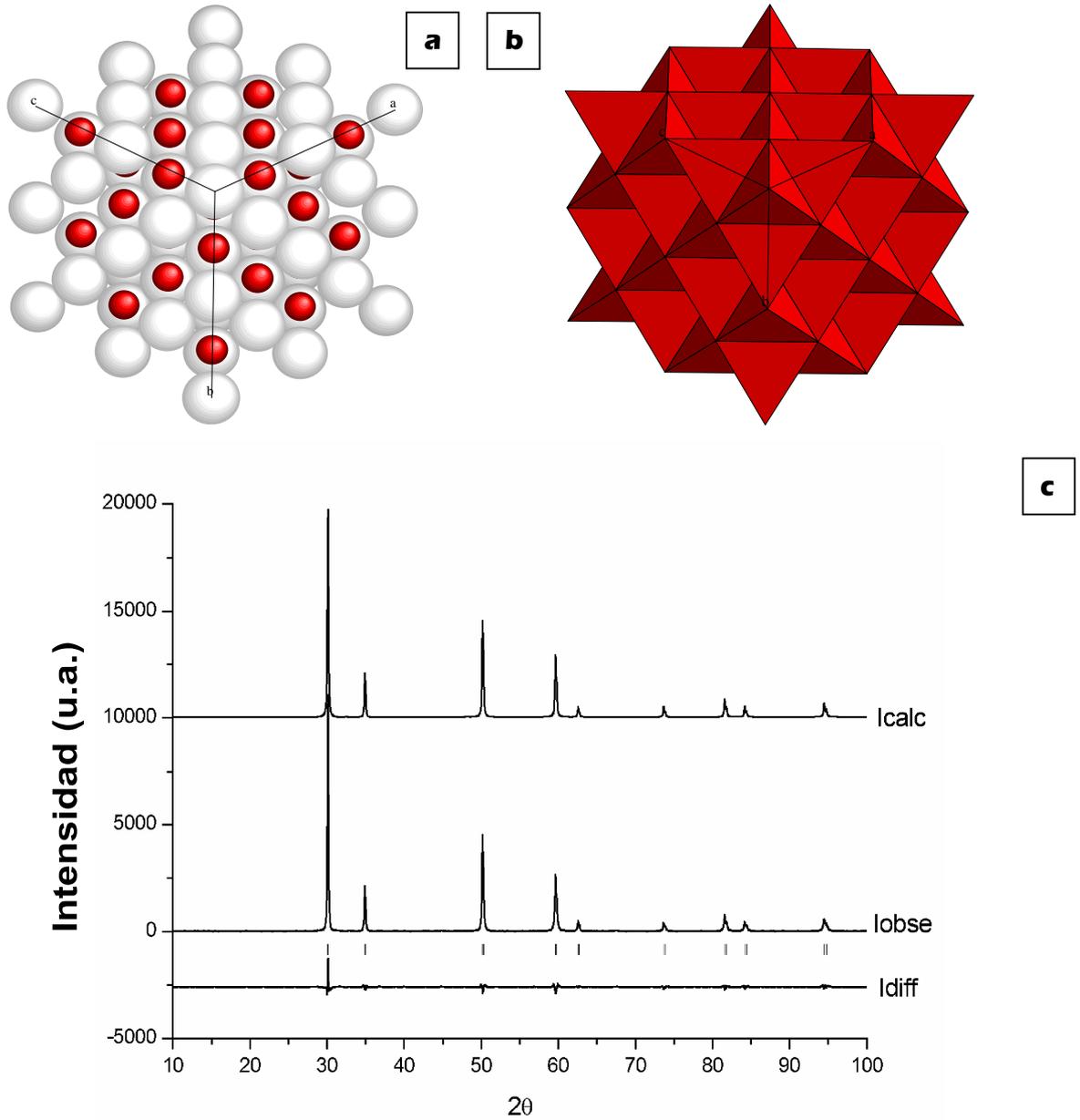


Figura 4.6. Refinamiento de Rietveld para *c*-YSZ/A 90/10.

Tabla 4.4. Parámetros refinados para c-YSZ/A 90/10.

| Parámetros | Cálculos |
|-------------------------------------|--------------------|
| Celda tetragonal (Å) | $a = 5.13921$ |
| Grupo espacial | $Fm\bar{3}m$ (225) |
| Coordinación | $Z = 4$ |
| Volumen (nm ³) | 0.13573 |
| Densidad (g/cm ³) | 6.03 |
| Patrón refinado intervalo 2θ | 10-100 |
| Paso 2θ | 0.02° |
| Longitud de onda (nm) | 0.154053 0.154431 |
| Número de puntos | 4501 |

$$R_{Bragg} = 100 \sum_{i=1}^{i=n} |I_i^{obs} - I_i^{calc}| / \sum_{i=1}^{i=n} I_i^{obs} = 2.38$$

$$R_F = 100 \sum_{i=1}^{i=n} |I_i^{obs^{1/2}} - I_i^{calc^{1/2}}| / \sum_{i=1}^{i=n} I_i^{obs^{1/2}} = 1.72$$

$$\chi^2(\text{Goodness of fit}) = (R_{wp}/R_e)^2 = 2.0$$

donde:

$$R_{wp} = 100 \left(\sum_{i=1}^{i=n} w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 / \sum_{i=1}^{i=n} w_i y_i^{obs^2} \right)^{1/2}$$

$$R_e = 100 [(N - P + C) / (\sum_{i=1}^{i=n} w_i y_i^{obs^2})]^{1/2}$$

Tabla 4.5. Posiciones atómicas, parámetros isotrópicos, ocupación y posiciones Wyckoff.

| Átomo | x | y | z | B | N | Wyckoff |
|-------|-------|-------|-------|------|------|---------|
| Zr | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 2.70 | 1.00 | 4a |
| O | 0.250 | 0.250 | 0.250 | 3.85 | 1.00 | 8c |

Tabla 4.6. Parámetros de la fase cúbica *c*-YSZ/A 90/10.

| <i>n</i> | 2θ (grados) | <i>d</i> (Å) | <i>Hkl</i> | <i>I</i> _{calc} | <i>I</i> _{obs} |
|----------|-----------------------|--------------|------------|--------------------------|-------------------------|
| 1 | 30.093 | 2.96708 | 1 1 1 | 100 | 100 |
| 2 | 34.886 | 2.56963 | 2 0 0 | 22 | 22 |
| 3 | 50.165 | 1.81699 | 2 2 0 | 56 | 54 |
| 4 | 59.616 | 1.54953 | 3 1 1 | 39 | 37 |
| 5 | 62.557 | 1.48356 | 2 2 2 | 6 | 6 |
| 6 | 73.671 | 1.28480 | 4 0 0 | 7 | 6 |
| 7 | 81.584 | 1.17901 | 3 3 1 | 13 | 13 |
| 8 | 84.178 | 1.14916 | 4 2 0 | 8 | 8 |
| 9 | 94.489 | 1.04903 | 4 2 2 | 11 | 11 |

La posición atómica del oxígeno, con coordinación *z*, Wyckoff (4*e*), fue refinada, con un valor de 0.25, formando los poliedros de coordinados en todos con la misma simetría correspondiente a una celda cúbica, como lo ilustra la Figura 4.7.

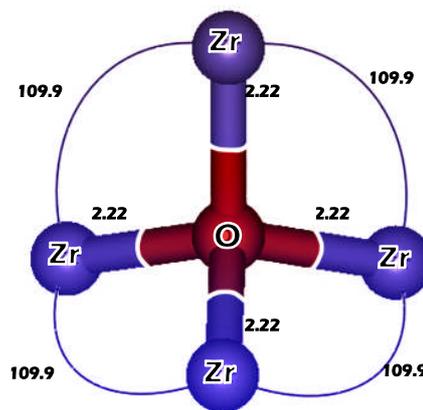


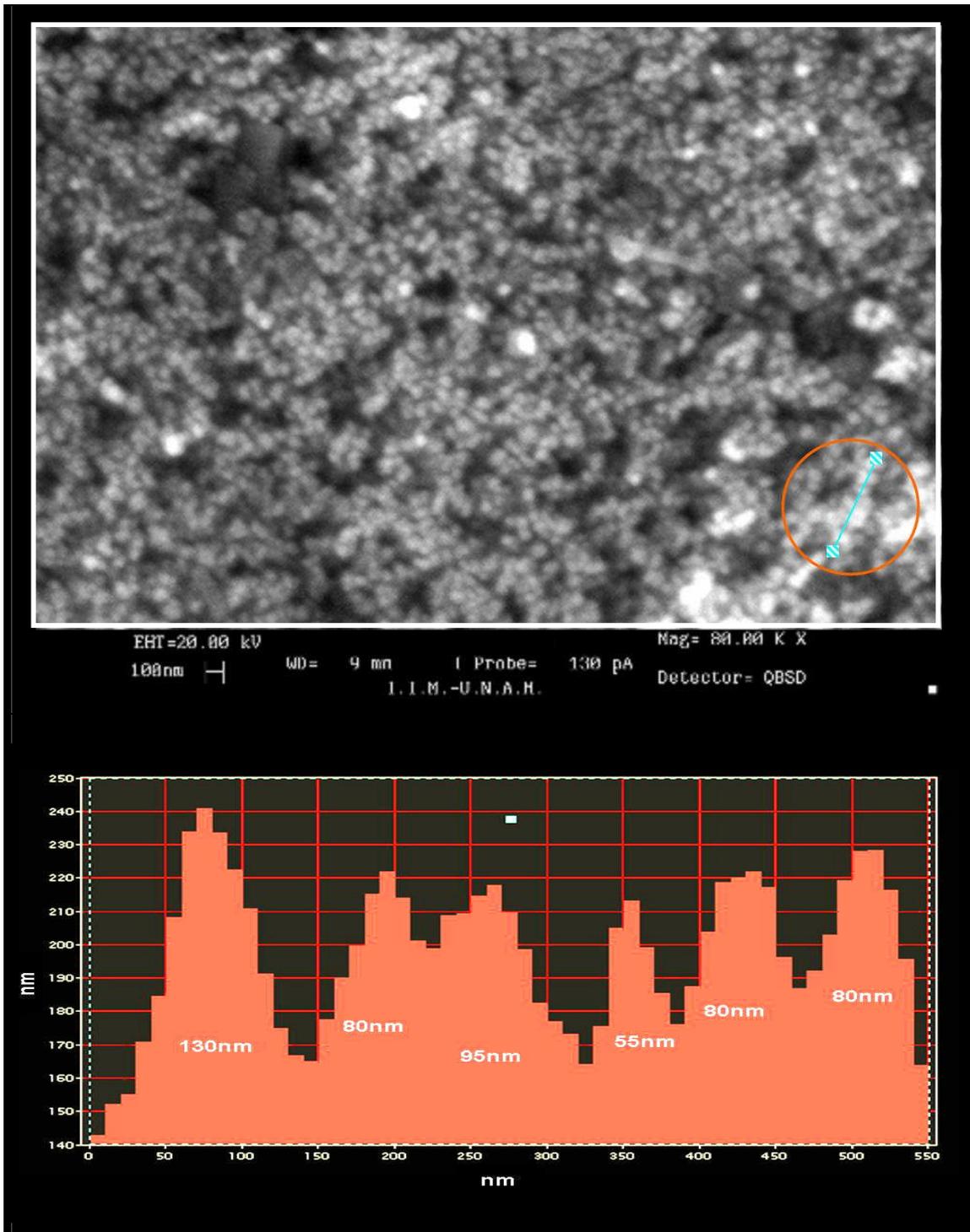
Figura 4.7. Poliedro formado en la fase cúbica *c*-YSZ/A 90/10.

4.3. Análisis morfológico de la circonia estabilizada con itria–alúmina, YSZ/A, por microscopía electrónica de barrido

4.3.1. Morfología para las muestras 3% mol YSZ/Al₂O₃, t-YSZ/A

El análisis de la superficie de la sección transversal de las muestras fracturadas de con la nueva fase tetragonal, 3% mol YSZ/Al₂O₃, 90/10 % en peso, es decir t-YSZ/A 90/10, permitió identificar aspectos importantes en cuanto a distribución, tamaño de partícula y homogeneidad de los productos sinterizados. De igual manera las muestras con concentraciones se observaron micrografías similares pero dado que las proporciones 40–30% alúmina no reunieron las características estructurales, no se incluyeron sus resultados. Bajo estas condiciones, estas muestras observadas por esta técnica presentaron las siguientes características:

- ✎ Tamaño de partícula nanométrico medido en la imagen dio un intervalo de 30 nm (con una frecuencia de 553 partículas) a 100 nm (4513 partículas) y demás aglomerados, los cuales se pueden observar más consistentemente por un análisis de perfil y se pueden complementar esta información con un análisis de TEM. Con estos resultados fue posible determinar el crecimiento de partículas en la parte interna de las muestras por efectos de crecimiento de difusión debidas a los tratamientos de sinterizado a 1100°C como lo muestra la Figura 4.8.
 - ✎ Para evitar que las nanopartículas rebasaran el tamaño de 100 nm fue necesario aplicar un incremento de temperatura en forma lenta en un tiempo prolongado con un ciclo de duración de 24h y posteriormente se mantuvo 15h a 1100°C., así como la formación de aglomerados en el material. Sin embargo, se pueden apreciar la formación de algunos poros en promedio de 100 nm. También, aprecian algunos puntos brillantes que se pueden asociar al desprendimiento de algunas nanopartículas durante el manejo de las muestras.
-



Figuras 4.8. Micrografía de nanopartículas *t*-YSZ/A 90/10 y perfil de partículas obtenida por electrones retrodispersados

Composición homogénea del producto *t*-YSZ/A. A partir de las imágenes obtenidas con electrones retrodispersados fue posible observar una tonalidad gris clara continua y casi constante en todas las áreas barridas. Si bien aparecen algunos efectos oscuros en las micrografías, éstos son debidos a la topografía del material por efecto de la fractura y algunos poros. Un análisis elemental más preciso, realizado con EDS, indica que las muestras poseen una composición homogénea. Estos análisis permitieron determinar que la composición de estas muestras si corresponde a la composición de la muestra Figura 4.9.

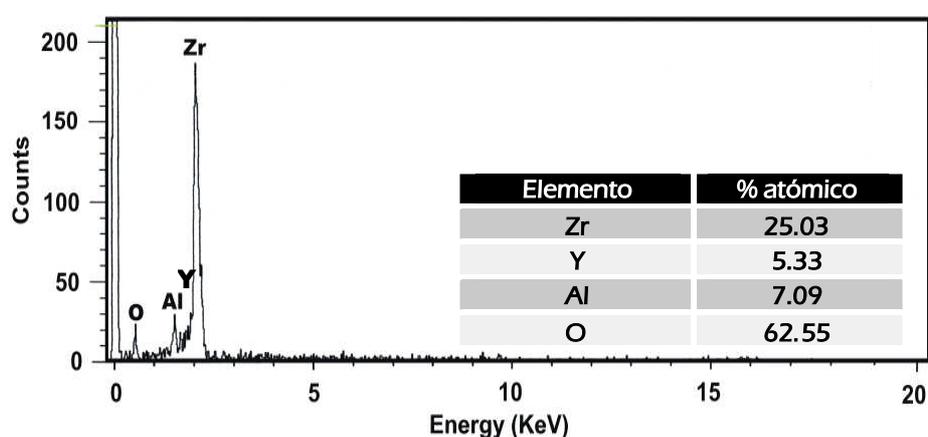


Figura 4.9. Espectro EDS y composición de la muestra *t*-YSZ/A 90/10.

Para los demás compuestos de la serie, es decir para las muestras con contenido 80/20, 70/30, 60/40 % en peso de YSZ/A, las características morfológicas fueron similares. Sin embargo, se cita que la información obtenida por difracción de rayos-X reveló que no en todos los casos se tiene una estructura tetragonal, *t*-YSZ/A bien definida.

4.3.2. Análisis para las muestras 8% mol YSZ/Al₂O₃, *c*-YSZ/A

Para el caso de la circonia con fase cúbica *c*-YSZ/A 90/10, la morfología de las muestras resultó similar a la de los compuestos con estructura tetragonal *t*-YSZ/A 90/10. Las muestras fueron analizadas y sus características se pueden resumir de la siguiente manera:

- Tamaño de partícula nanométrico del orden de 7 (1459 partículas)–100 nm (3629 partículas), con algunos aglomerados.
- Homogeneidad en la composición del producto obtenido.
- Material compacto y denso, con pequeños poros, Figura 4.9.
- Correspondencia del análisis elemental de la muestra ϵ -YSZ/A 90/10, cuyo espectro se muestra en la Figura 4.10, con la composición nominal del producto.

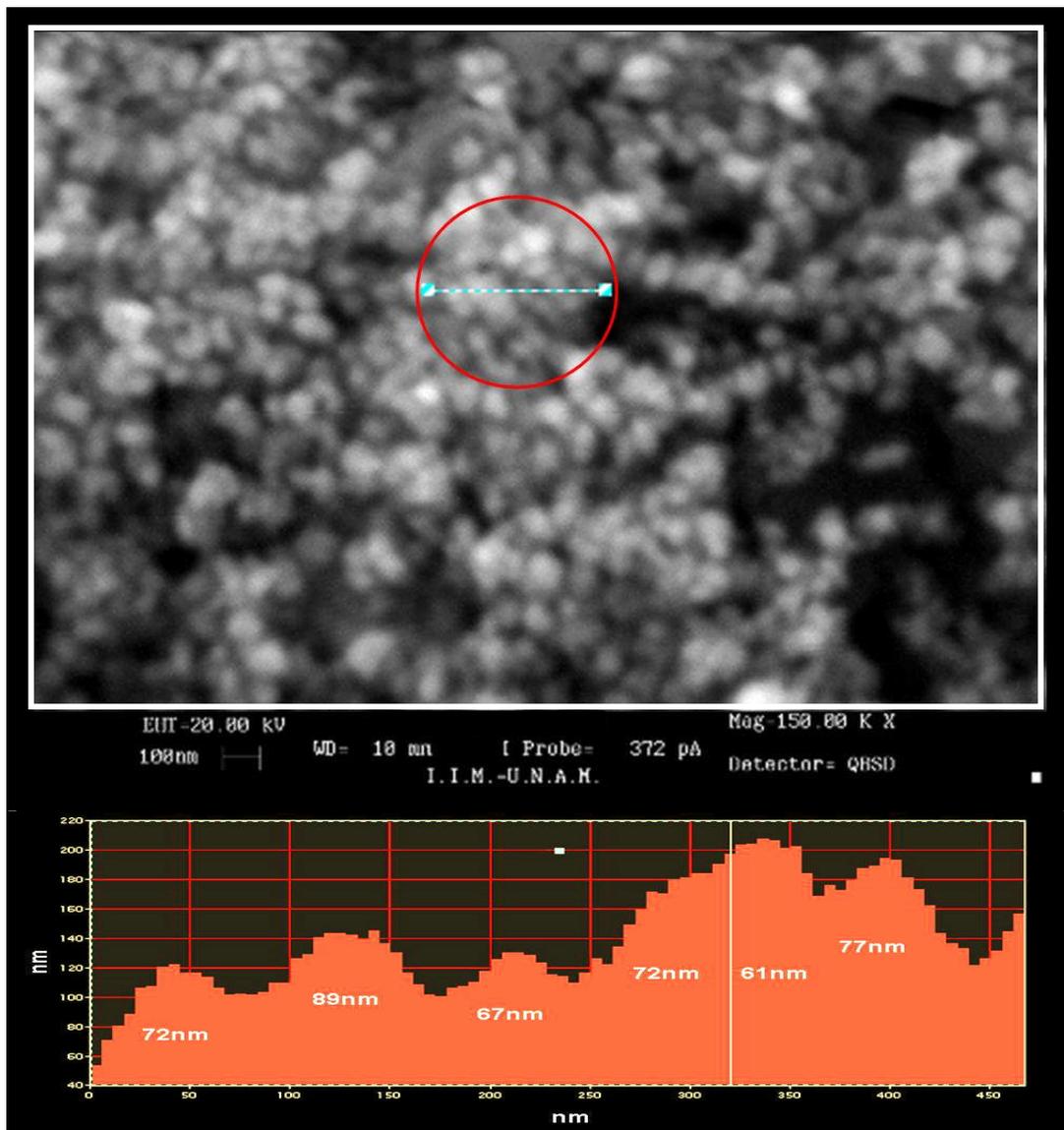


Figura 4.9. Morfología de nanopartículas ϵ -YSZ/A 90/10 observada y perfil de partículas a 150 KX con electrones retrodispersados.

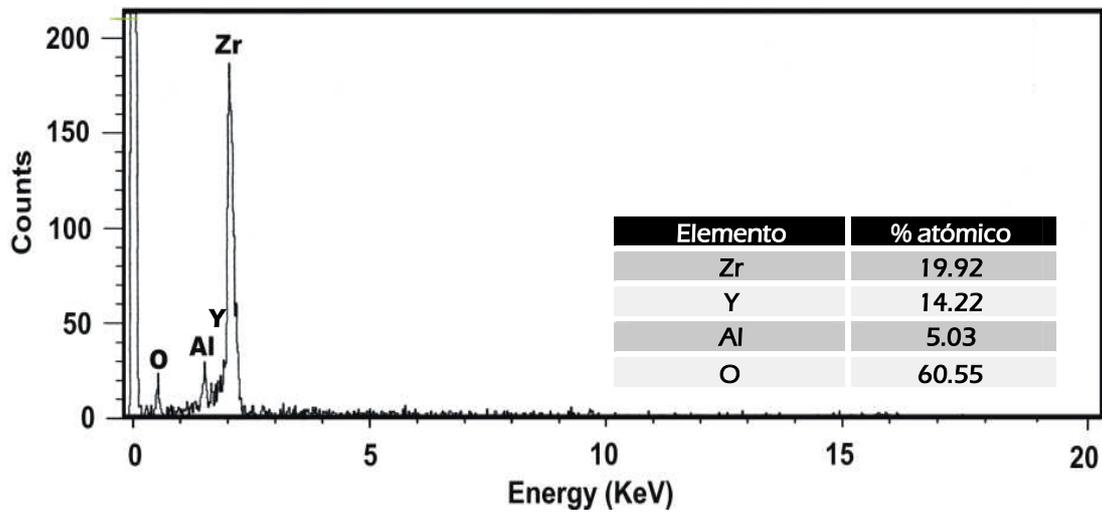


Figura 4.10. Espectro EDS correspondiente a la muestra *c*-YSZ/A 90/10.

4.4. Caracterización estructural de YSZ/A por microscopía electrónica de transmisión y de alta resolución

4.4.1. Resultados para *t*-YSZ/A por TEM

Los resultados de *t*-YSZ/A 90/10 permiten mencionar las características que se refieren a continuación:

- ☞ Nanopartículas de 50–100 nm, formados por nanopartículas de 3–10 nm. La formación de algunos aglomerados se asocia principalmente al proceso de sinterizado de las muestras y principalmente se presenta en aquellas muestras expuestas a 1000 y 1100°C por 15h. En estos casos, el control del tiempo y la rapidez en el cambio de temperatura evitaron la formación de granos

submicrométricos. Las imágenes mostradas en la Figura 4.11, permiten observar la evolución y forma de las nanopartículas en campo claro y campo oscuro. La Figura 4.11 (d) muestra como crecen las nanopartículas a partir de aglomerados en los círculos se encierran 3 partículas cristalinas juntas; a la izquierda se puede apreciar una nanopartícula de 65 nm formada por este fenómeno y las dos están soportadas por un aglomerado enorme de nanopartículas.

- ✎ La difracción de electrones en área selecta para las nanopartículas analizadas, produjo patrones formados por anillos concéntricos con puntos brillantes, Figura 4.12. los cuales son característicos de un material policristalino. El tamaño de grano observado en promedio fue de 75 nm.

- ✎ El patrón de difracción de anillos fue indexado para identificar la estructura y comparado con los resultados obtenidos por difracción de rayos-X con lo cual se pudo verificar su correspondencia con la nueva estructura tetragonal *t*-YSZ/A 90/10, como lo señala la Figura 4.13.

Los resultados para los demás casos, con proporciones 80/20, 70/30 y 60/40 % en peso de YSZ/A, respectivamente, también mostraron nanopartículas, y patrones de difracción formado por anillos, como se muestra en la Figura 4.14. Sin embargo, para nuestro estudio sólo se presentan aquellos obtenidos con estructura bien definida *t*-YSZ/A 90/10.

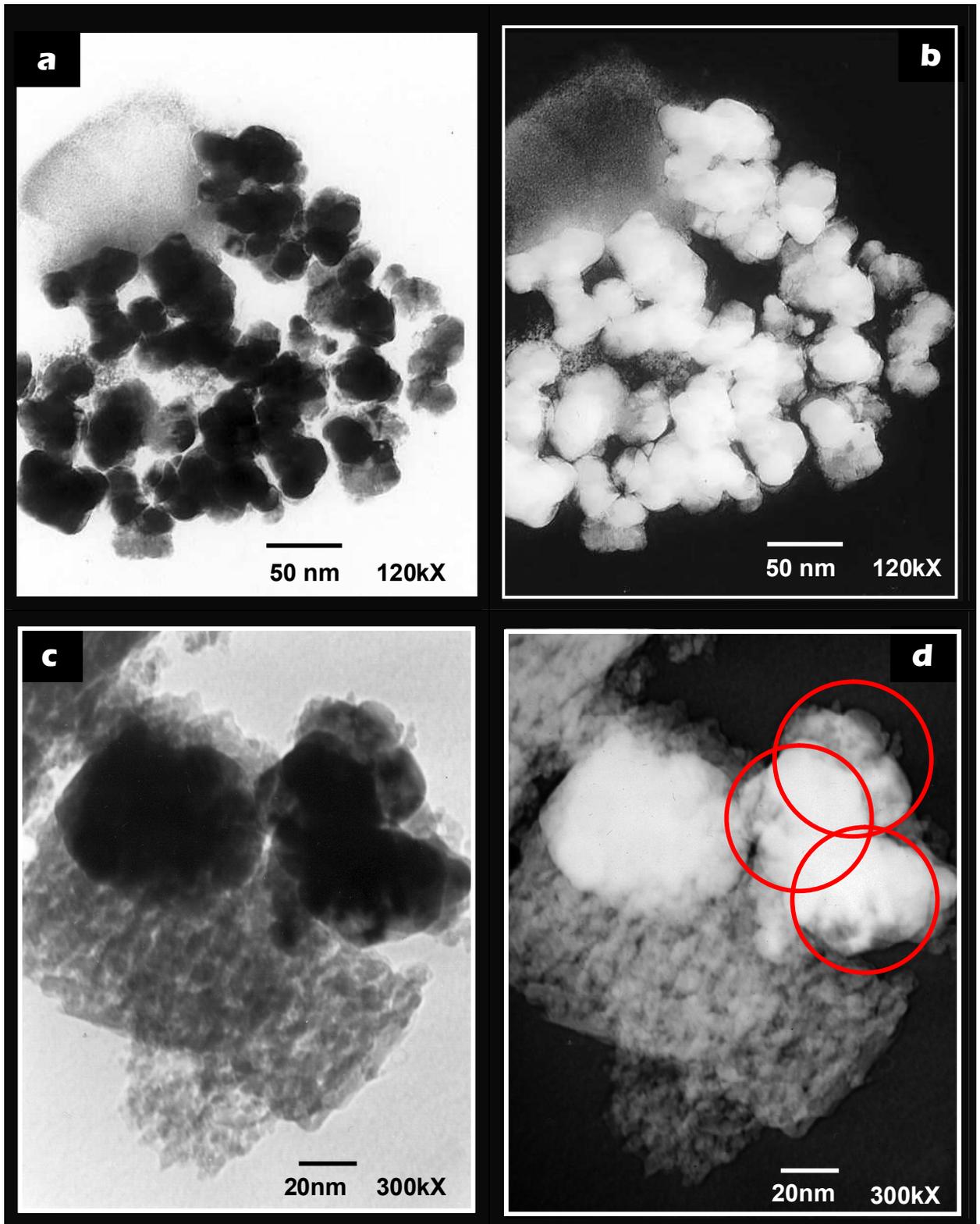


Figura 4.11. Nanopartículas *t*-YSZ/A 90/10, a) y c) campo claro, b) campo oscuro tomando el primer anillo difractado; d) Crecimiento de partícula a partir de aglomerados.

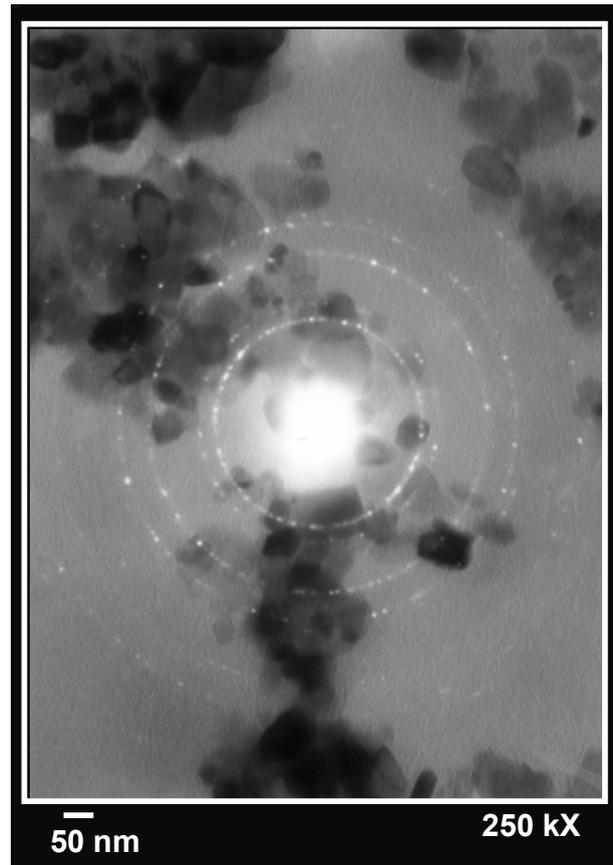


Figura 4.12. Difracción de electrones de nanopartículas *t*-YSZ/A 90/10.

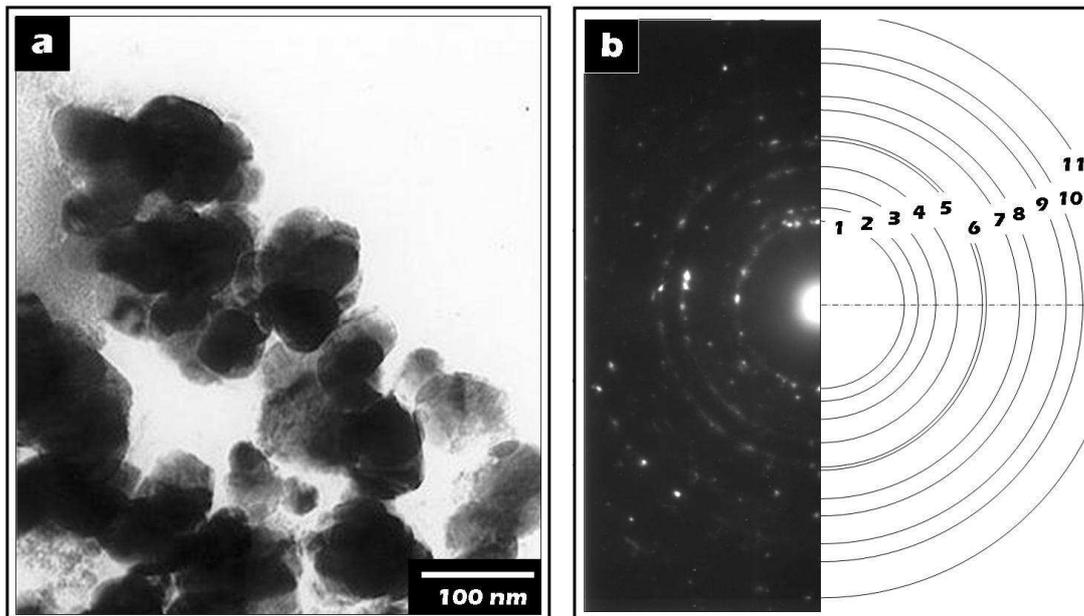


Figura 4.13. a) Micrografía de *t*-YSZ/A 90/10 y b) su patrón de difracción indexado. 1) 111, 2) 002, 3) 200, 4) 202, 5) 113, 6) 222, 7) 004, 8) 400, 9) 313, 10) 402, 11) 420.

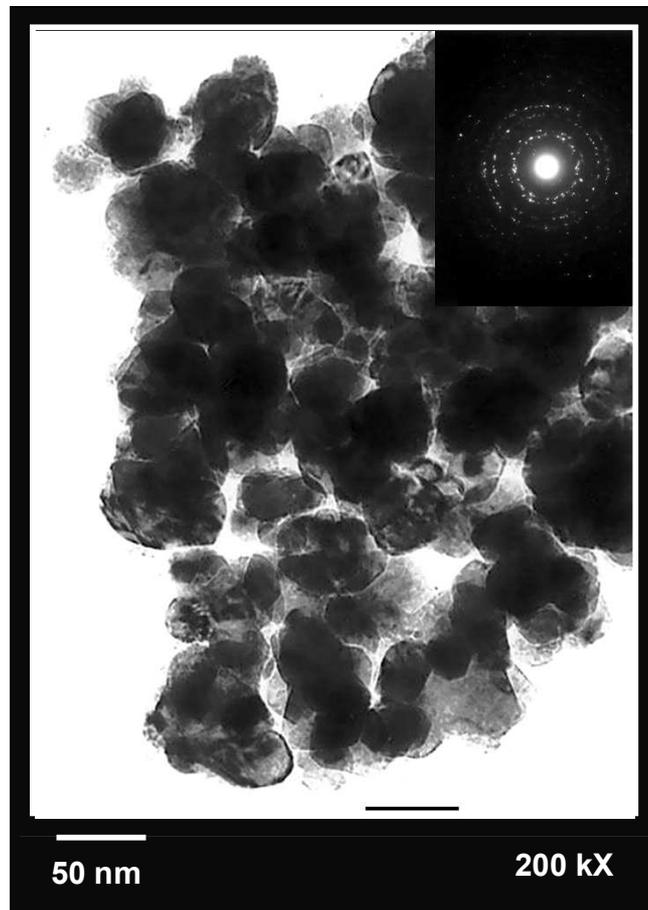


Figura 4.14. Micrografía para la muestra *t*-YSZ/A 70/30.

4.4.2. Muestras de *t*-YSZ/A caracterizadas por HRTEM

En el análisis de alta resolución, HRTEM, Se realizó un acercamiento tanto en el centro de las nanopartículas como en los límites de éstas para observar el arreglo cristalino de las nanopartículas y el efecto del crecimiento del tamaño de partícula. Para este análisis, a partir de la imagen original, Figura 4.15.a, se obtuvo la transformada rápida de Fourier (FFT) para identificar sus parámetros de estructura, Figura 4.15.b; asimismo, la imagen fue filtrada para observar la red de la zona seleccionada, Figuras 4.15.c y d.

La FFT permitió observar una estructura cúbica distorsionada en la dirección $\{111\}$ la cual corresponde a la estructura tetragonal t -YSZ/A. Esta estructura fue observada en varias zonas analizadas.

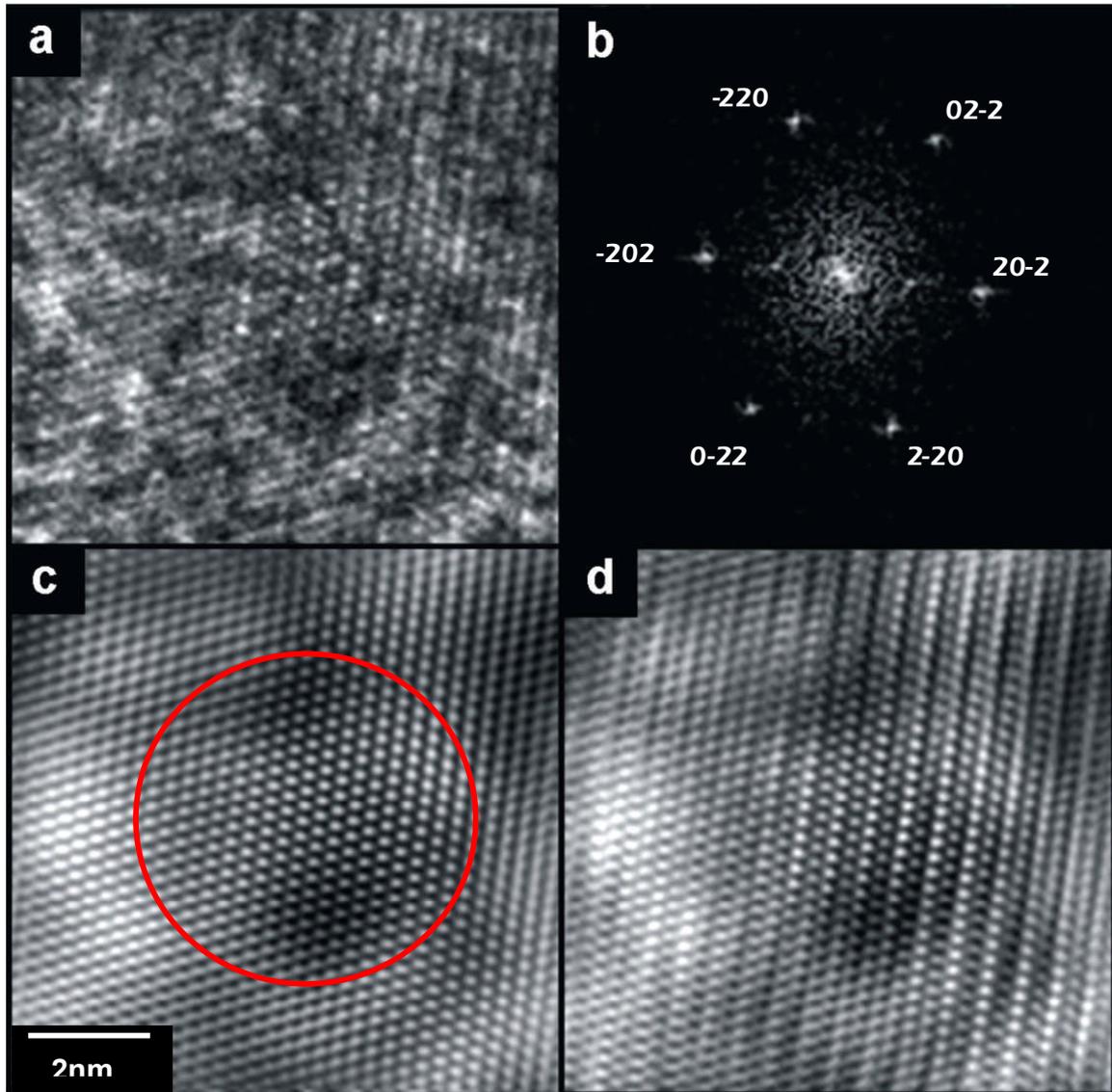


Figura 4.15. Imágenes de alta resolución de t -YSZ/A 90/10 a) Imagen original, b) Patrón de difracción, c) área selecta para la transformada de fourier, d) inversa FFT.

La concentración de alúmina en 10 % en peso distorsionó la red cúbica de ZrO_2 , y formó un crecimiento ordenado en filas formando capas al integrarse a la t -YSZ, tal como se

Capítulo 4. Resultados

aprecia en la Figura 4.16. El análisis de composición en un espectro de energía EELS muestra la presencia de ZrO_x y la pequeña contribución de AlO_x e YO_x . Figura 4.17. [79].

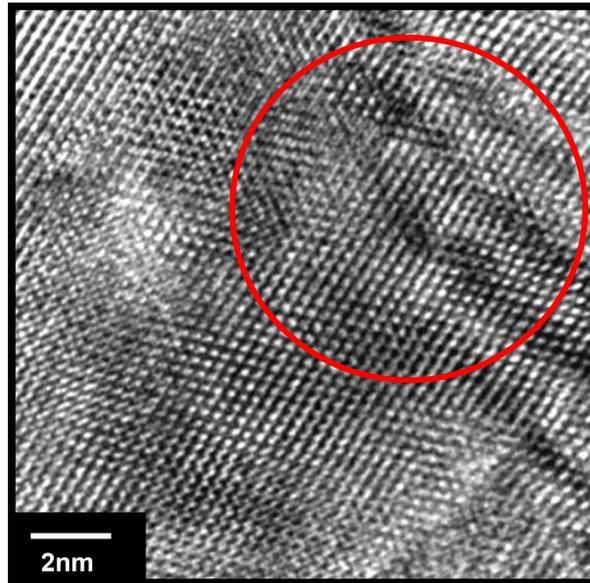


Figura 4.16. Crecimiento en capas de *t*-YSZ/A 90/10 formando filas.

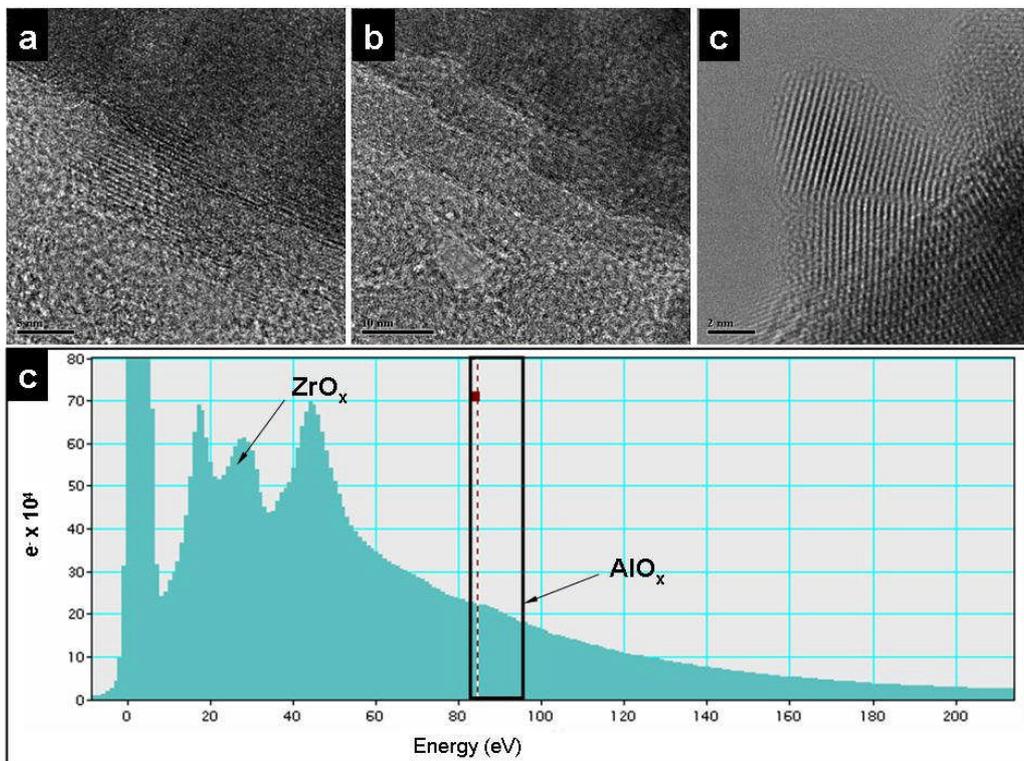


Figura 4.17. Crecimiento en capas y análisis de energía EELS de *t*-YSZ/A 90/10.

4.4.3. Nanopartículas de c -YSZ/A caracterizadas por TEM

Las nanopartículas en fase cúbica c -YSZ/A presentan características similares con respecto a las de los compuestos t -YSZ/A. Algunas de sus características se presentan a continuación:

- ☞ En este caso se forman aglomerados de 30–100 nm con nanopartículas de 3–10 nm principalmente en las muestras c -YSZ/A 90/10 sinterizadas a 1100°C por 15 h. Las imágenes mostradas en la Figura 4.18 presentan la integración y forma de las nanopartículas, para diferentes muestras c -YSZ/A, en campo claro y campo oscuro.
- ☞ Los patrones formaron anillos concéntricos con puntos brillantes, los cuales corresponden a c -YSZ/A con estructura cúbica, Figura 4.19.

Asimismo, en las micrografías de las muestras c -YSZ/A con proporciones de 80/20, 70/30 y 60/40 % en peso, se pueden observar patrones de difracción, formados por anillos característicos de una fase cúbica, de un material estructurado, Figura 4.20.

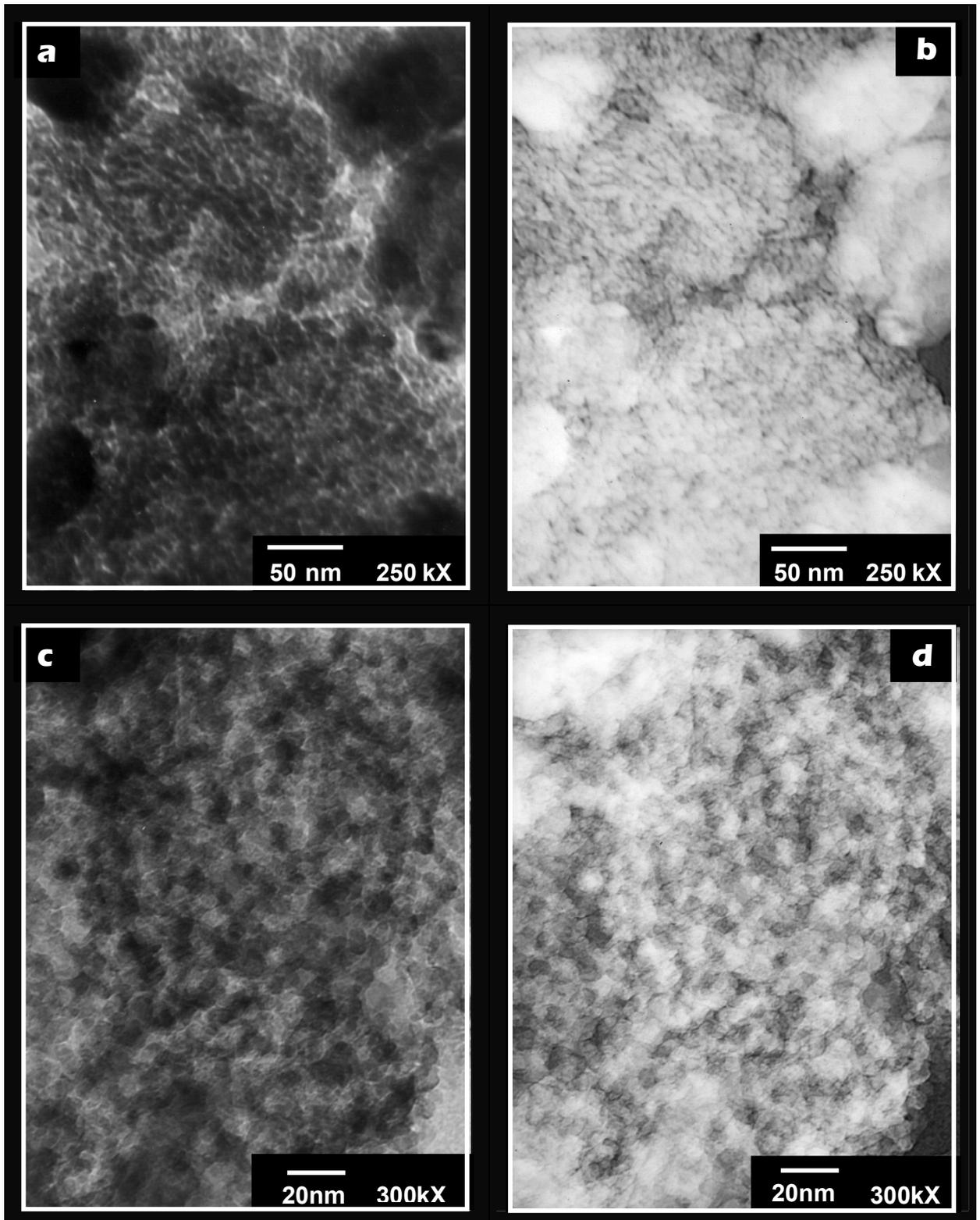


Figura 4.18. Imágenes de c -YSZ/A 90/10, a) y c) en campo claro, b) y d) en campo oscuro.

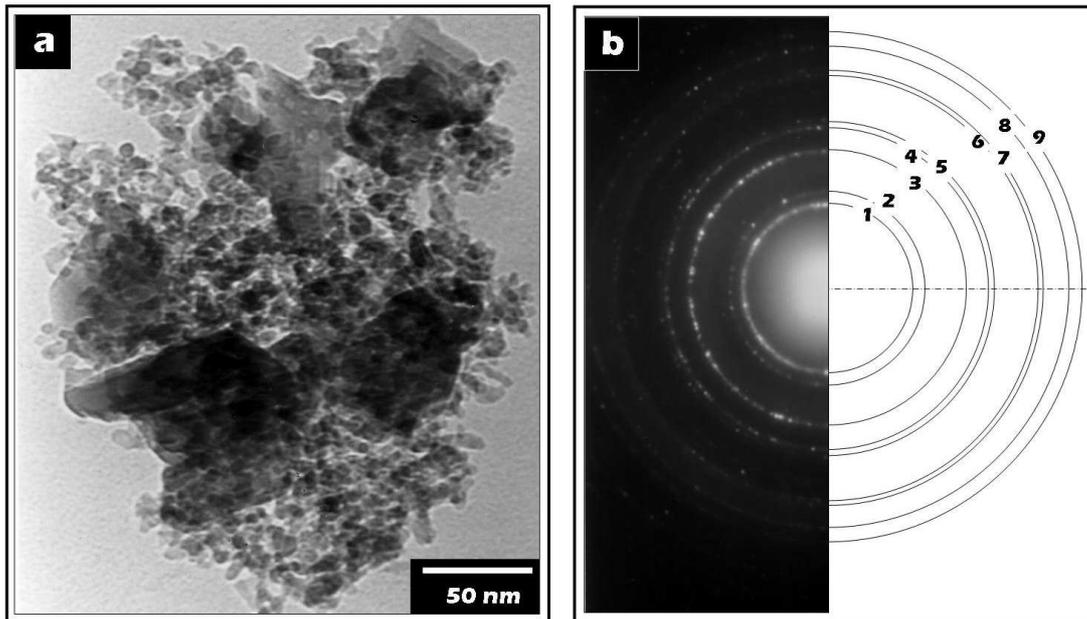


Figura 4.19. a) Imagen del compuesto *c*-YSZ/A 90/10 y b) su patrón de difracción indexado 1) 111, 2) 200, 3) 220, 4) 311, 5) 222, 6) 400, 7) 331, 8) 420, 9) 422.

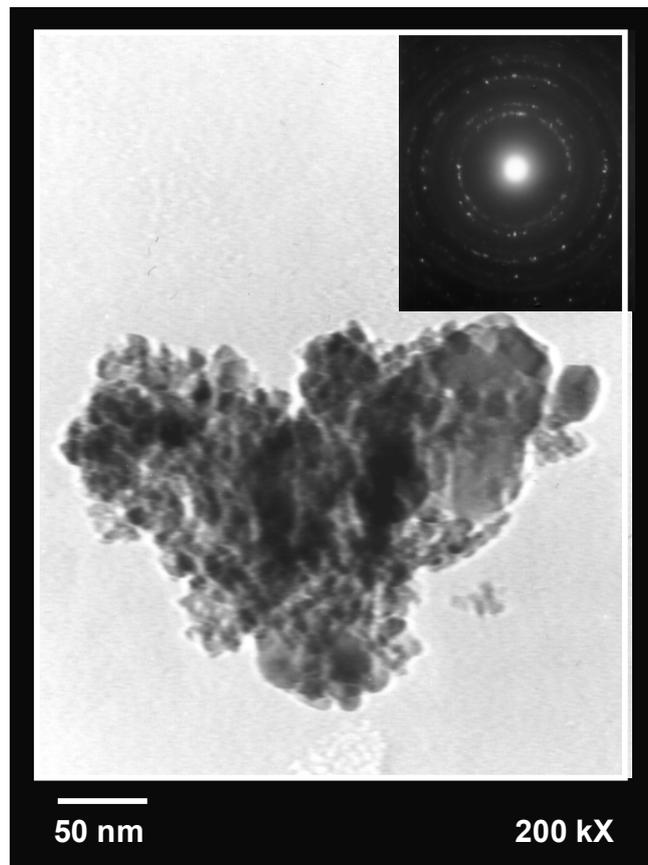


Figura 4.20. Micrografía de nanopartículas *c*-YSZ/A 70/30.

4.4.4. Nanopartículas de α -YSZ/A caracterizadas por HRTEM

Las nanopartículas de α -YSZ/A, analizadas en alta resolución, HRTEM, tanto en el centro de los aglomerados como en sus fronteras, mostraron características correspondientes a una estructura cúbica bien definida a partir del análisis de la imagen original, mostrada en la Figura 4.21.a. La transformada rápida de Fourier (FFT) fue obtenida para identificar la periodicidad de la fase de cúbica, Figura 4.21.b, mientras que las imágenes filtradas se muestran en las Figuras 4.21.c y d. La FFT permitió observar para la muestra α -YSZ/A 90/10 una estructura cúbica definida en la dirección $\{111\}$ en fase α -YSZ/A. Para identificar los cristales encontrados en las imágenes observadas, se determinó el análisis de composición mediante un espectro de energía EELS Figura 4.22, el cual muestra la concentración de ZrO_x y la pequeña contribución de AlO_x y del YO_x .

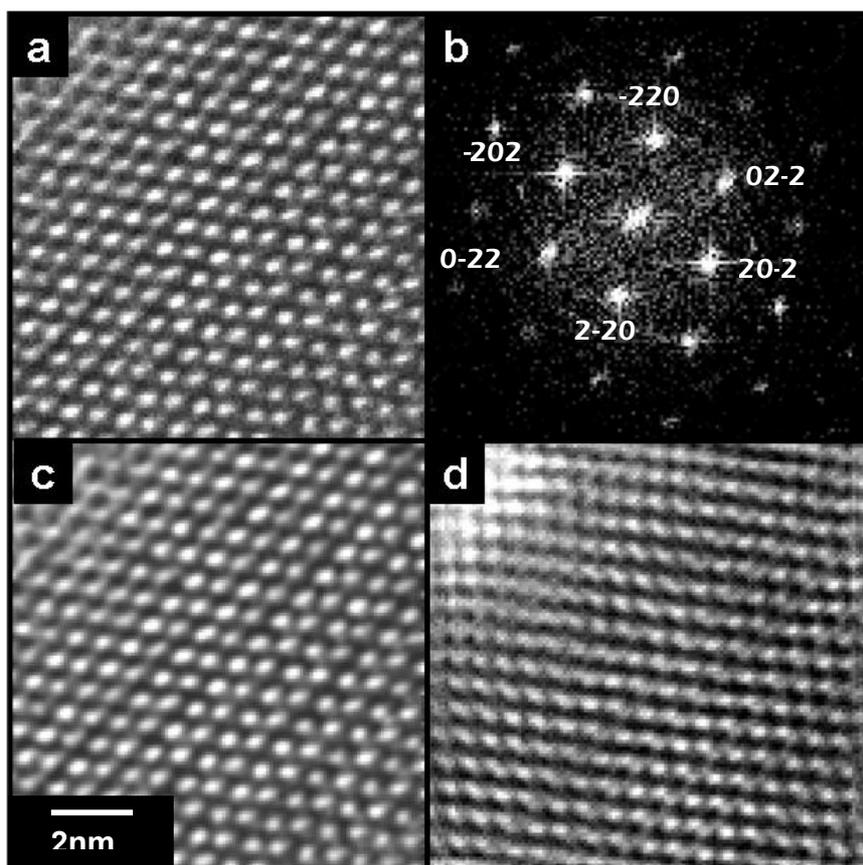


Figura 4.21. Imágenes HRTEM de α -YSZ/A 90/10 a) Imagen original, b) Patrón de difracción, c) área selecta para la transformada de fourier, d) inversa FFT.

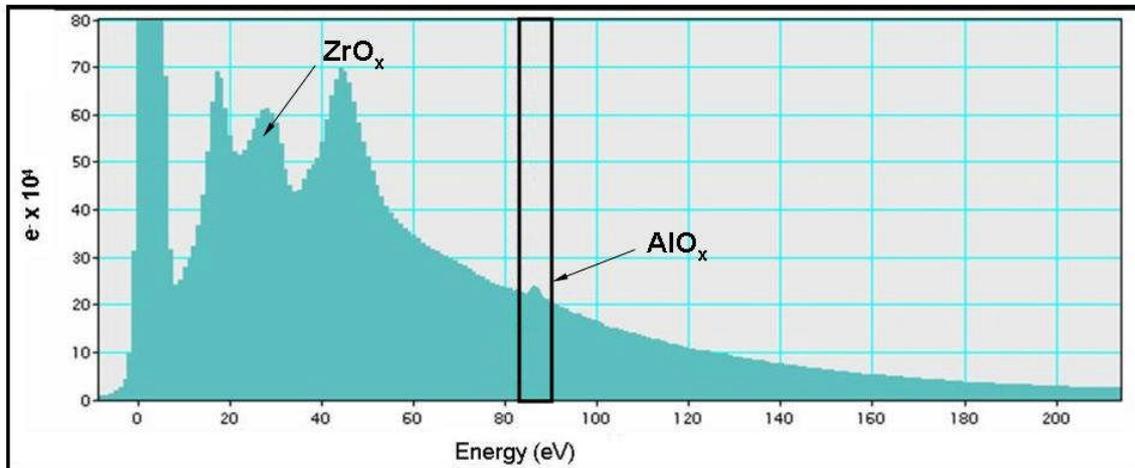


Figura 4.22. Análisis de energía EELS de c-YSZ/A 90/10.

4.5. Análisis de superficies de YSZ/A por microscopia de fuerza atómica

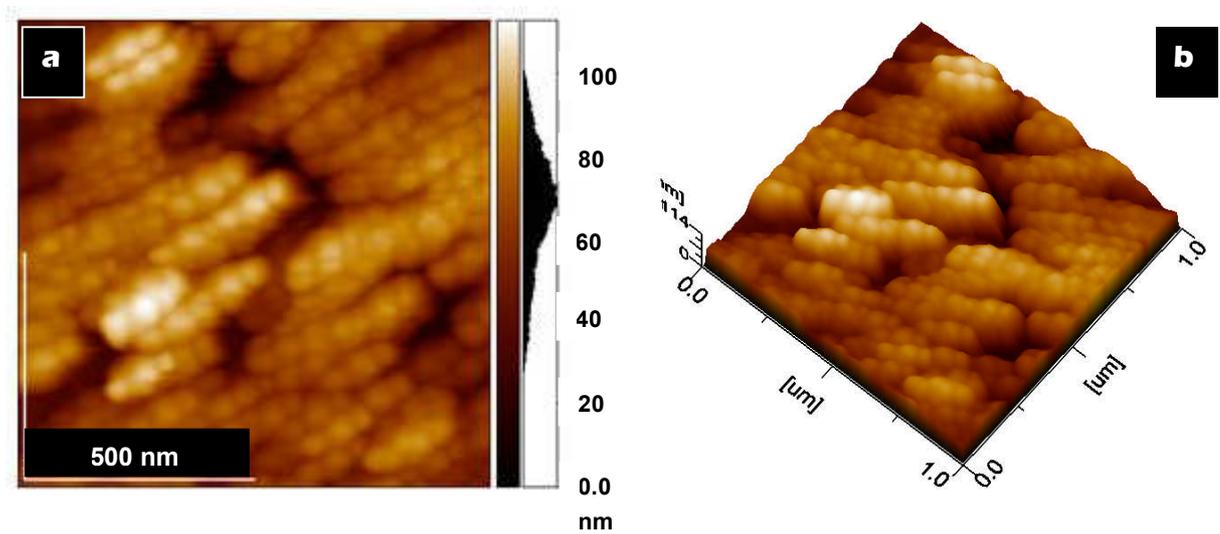
4.5.1. Nanopartículas de t-YSZ/A observas por AFM

Con esta técnica fue posible observar una muy buena definición de diferentes grupos de nanopartículas, con sus fronteras de grano bien delimitadas, además de efectos de difusión y crecimiento de partículas en forma lineal uniforme. Muchos de los efectos mencionados, en cuanto al crecimiento ordenado de las nanopartículas, observados por microscopia electrónica de alta resolución para t-YSZ/A, fueron apreciados con detalle por medio de AFM, Figura 4.23. Esta alineación puede asociarse a la sustitución de cationes de carga menor en este caso alúmina (3+) e itria (3+) por cationes de carga circonia (4+) mayor y las condiciones de síntesis y sinterizado. Esto favorece en gran parte a que las propiedades de transporte se manifiesten principalmente en las fronteras de grano donde habría mayor transporte de carga de oxígeno.

Las imágenes en dos dimensiones (2D) de t-YSZ/A 90/10 % en peso, sinterizadas a 1100°C por 15 h, muestran una distribución homogénea de nanopartículas. Una ventaja de esta técnica es la posibilidad de incluir una escala en la que se pueden observar las regiones profundas (parte oscura) y las regiones elevadas (parte clara), por lo que esta

escala ayuda a definir la forma de las partículas, en las micrografías de AFM, Figura 4.23a. A partir de esta imagen se puede visualizar la región barrida en tres dimensiones (3D) para tener una mejor panorámica de cómo está la topografía de las muestras, Figura 4.23b.

Una caracterización más precisa, de la forma de las nanopartículas y del tamaño de partícula, se aprecia en el análisis por perfilometría en el cual se pueden identificar, a partir de una línea de referencia, partículas del orden de 50–90 nm, además de la rugosidad de la superficie, Figura 4.24.



a) Observadas en un plano.

b) Topografía en 3D de este crecimiento.

Figura 4.23. Crecimiento lineal de nanopartículas de ϵ -YSZ/A 90/10.

Una vez identificada la región a explorar se hicieron varios acercamientos de la superficie para poder apreciar más claramente los detalles de la morfología de las muestras, Figuras 4.25 y 4.26. Asimismo, se pudieron observar algunos cambios en cuanto al tamaño de partícula con respecto a la temperatura y tiempo de sinterizado en otras áreas, donde el tamaño de partícula se incremento a 91 nm.

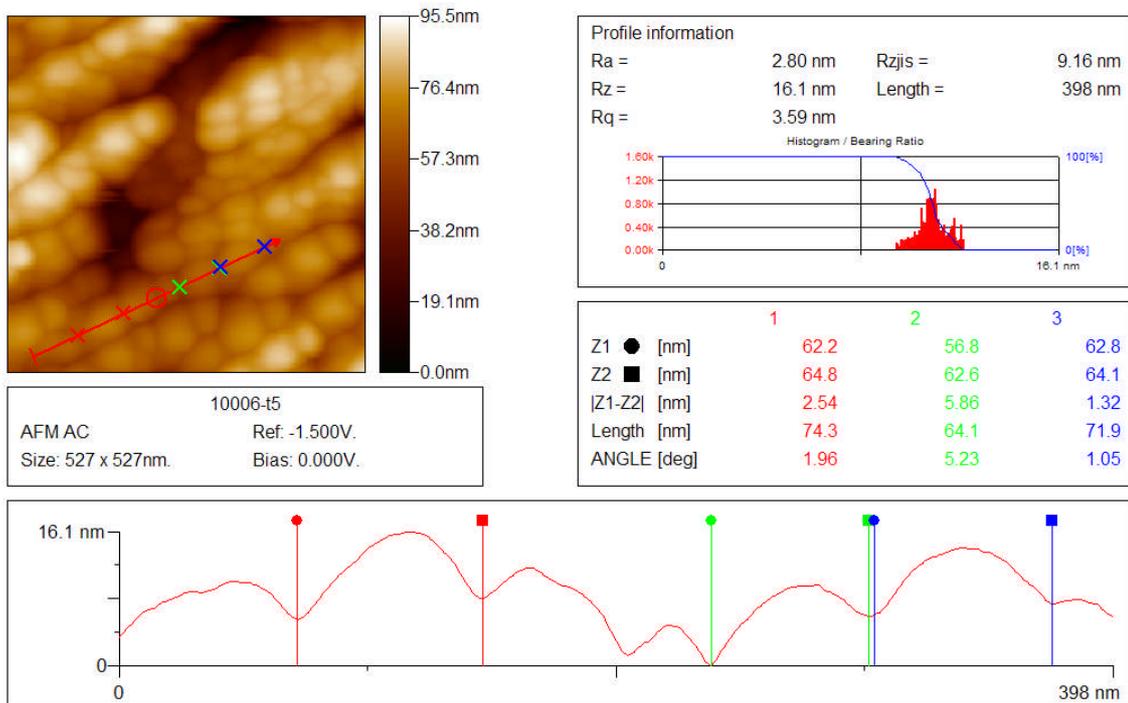


Figura 4.24. Acercamiento a 500 x 500 nm y perfil de la superficie explorada para la muestra t-YSZ/A 90/10.

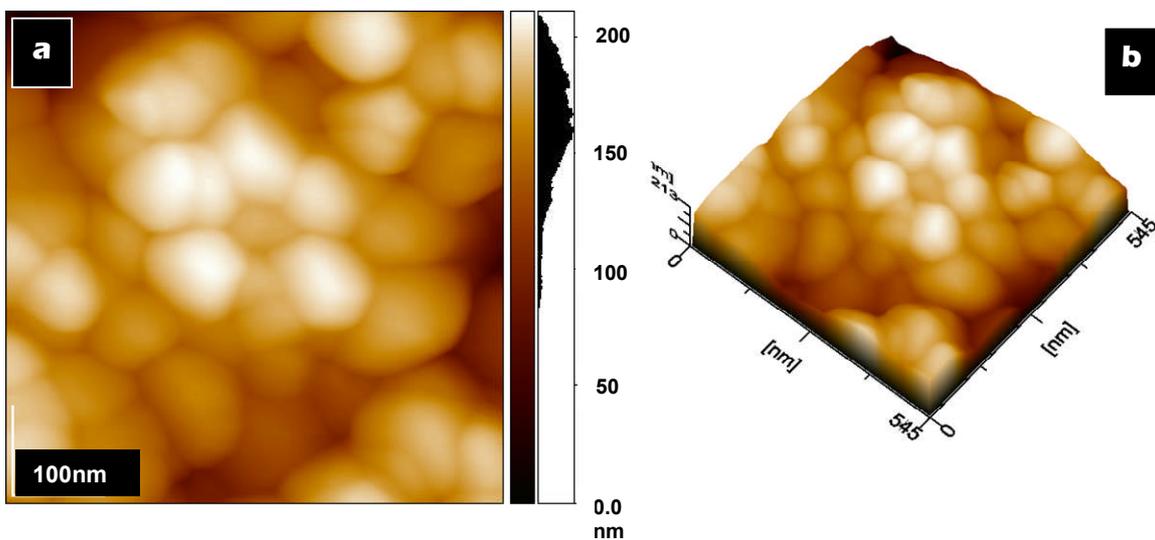


Figura 4.25. a) Crecimiento lineal de nanopartículas t-YSZ/A.

b) Topografía observada en 3D de nanopartículas t-YSZ/A.

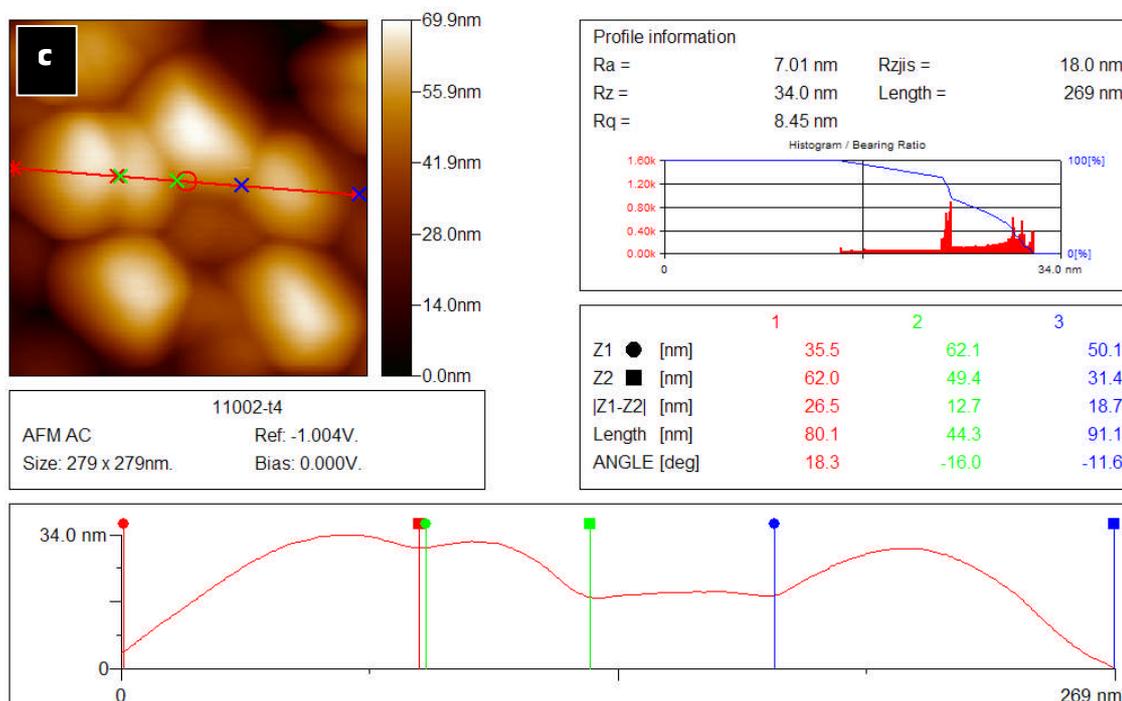


Figura 4.26. Acercamiento a 279 x 279 nm, y perfil de la superficie explorada, para la muestra ϵ -YSZ/A 90/10.

4.5.2. Nanopartículas de ϵ -YSZ/A observadas por AFM

Las nanopartículas de ϵ -YSZ/A 90/10, sinterizadas a 1100°C, presentaron las siguientes características:

- ☞ Tamaño de partícula del orden de 30–100 nm.
- ☞ Distribución uniforme de partículas en las áreas exploradas.
- ☞ Ordenamiento lineal en diferentes áreas exploradas de partículas.

La topografía de la muestra observada en 2D de ϵ -YSZ/A 90/10, sinterizada a 1100°C por 15 h se muestran en la Figura 4.27. Una mejor perspectiva de la superficie explorada muestra los detalles de textura y topografía de la muestra en 3D, Figura 4.28. El perfil de

la imagen muestra la forma de las nanopartículas y el tamaño de éstas, el cual es del orden de 30–100 nm, Figura 4.29. Los detalles de otras regiones y sus correspondientes acercamientos de la superficie se ilustran el crecimiento en forma ordenada que favorece al transporte de carga Figura 4.30.

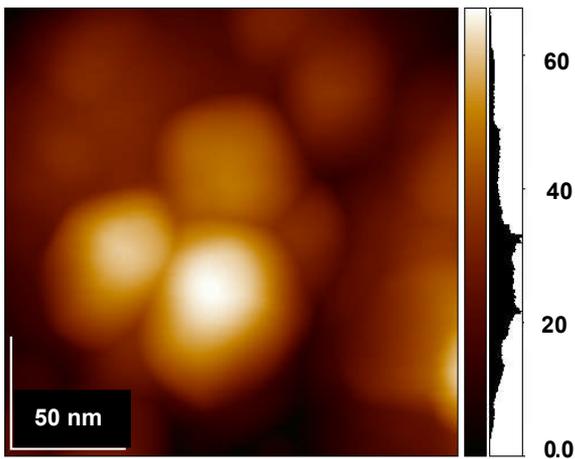


Figura 4.27. c) Topografía de nanopartículas de *c*-YSZ/A 90/10 .

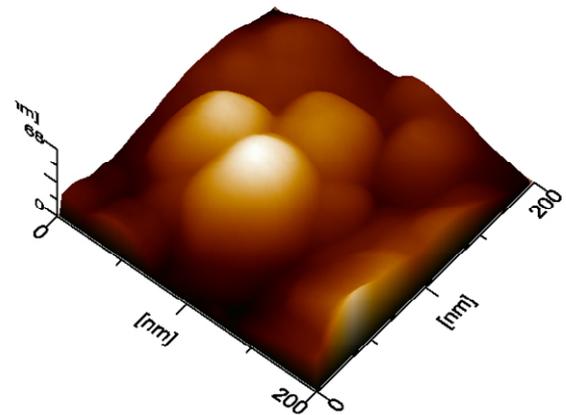


Figura 4.28. Morfología en 3D de *c*-YSZ/A 90/10.

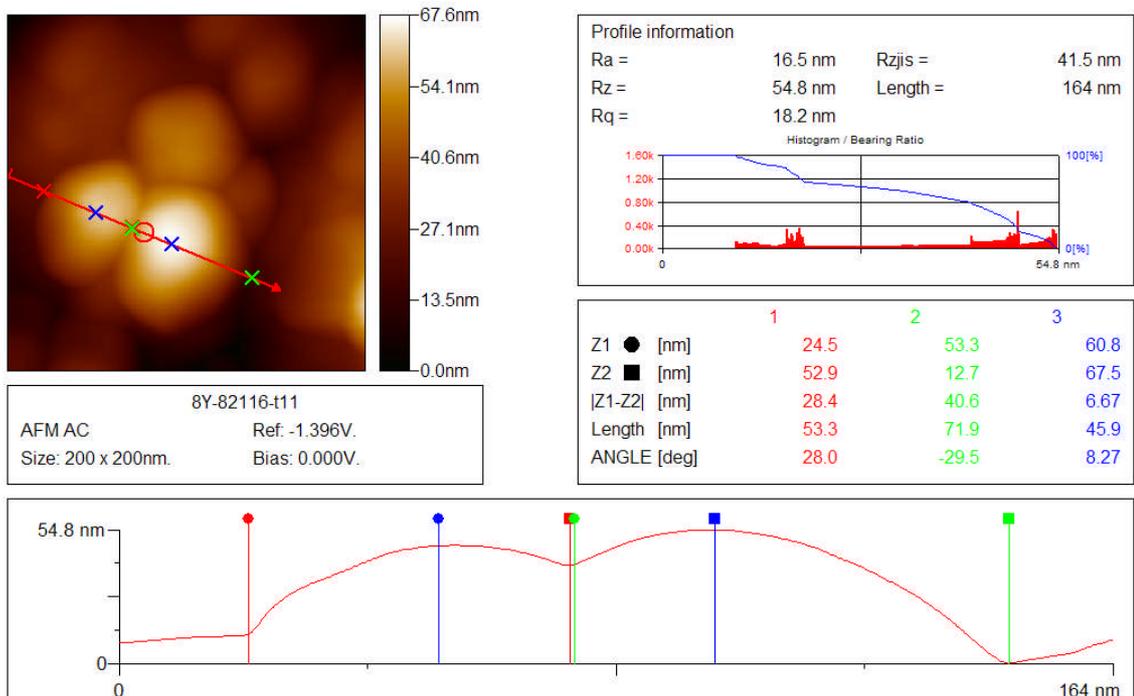


Figura 4.29. Perfil de la superficie de la muestra *c*-YSZ/A 90/10.

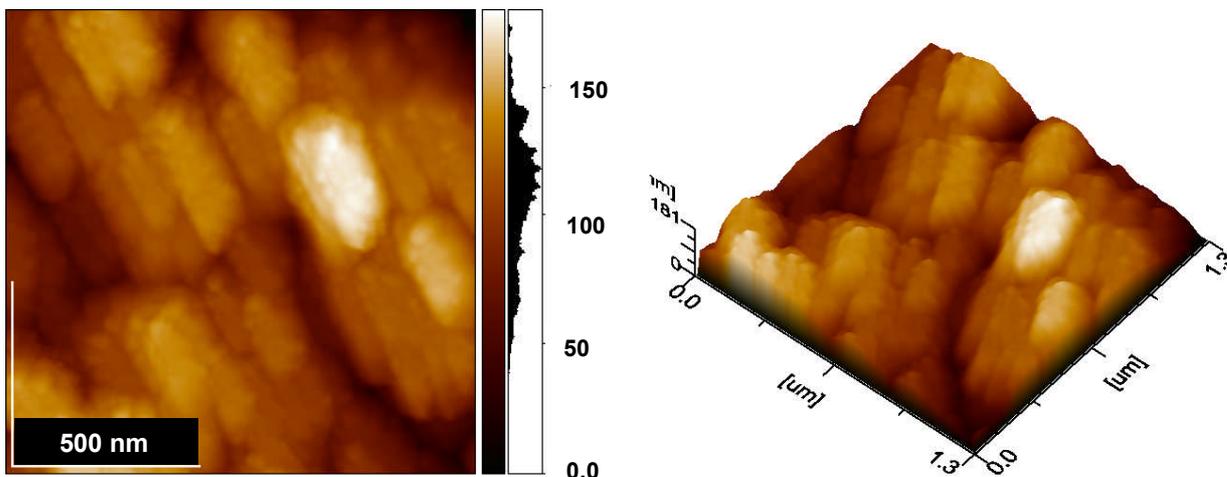


Figura 4.30. Crecimiento de las nanopartículas *c*-YSZ/A 90/10 en forma lineal.

4.6. Análisis de propiedades de transporte de por espectroscopia de impedancias

En los apartados para este punto y los siguientes fueron analizadas las propiedades físicas de YSZ/Al₂O₃ para las muestras cuyas características reunieron factores como estructura tetragonal y cúbica bien definida, homogeneidad en composición y tamaño de partícula nanométrico. Los materiales 3mol%YSZ/Al₂O₃-t con proporciones de 90/10% y 80/20% en peso en muestras sinterizadas 15h a 1100 °C y 8mol%YSZ/Al₂O₃-c con 90/10 % en peso y 80/20 % en peso y sinterizadas con las mismas condiciones se analizan en seguida. Las muestras con concentraciones de alúmina de 40 a 30% en peso no fueron analizados porque no se obtuvieron resultados satisfactorios principalmente en cuanto a estructura se refiere, donde la presencia de la fase monoclinica reduciría las propiedades de transporte principalmente.

4.6.1. Propiedades de transporte de 3mol%YSZ/Al₂O₃-t

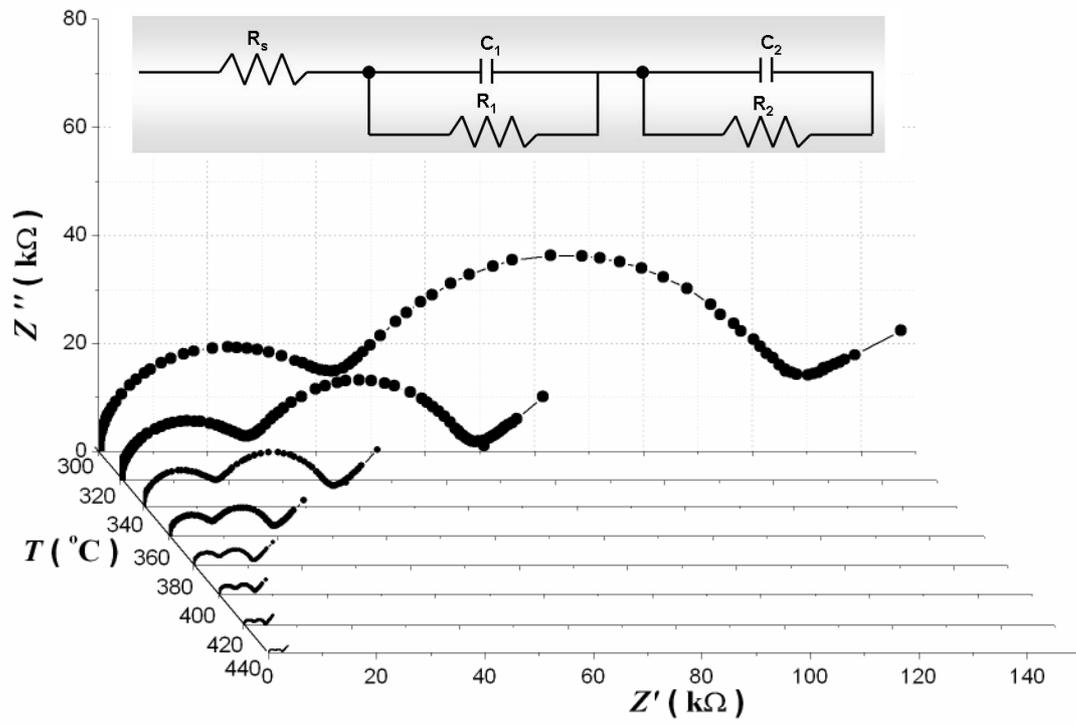
4.6.1.1. 3mol%YSZ/Al₂O₃-t con proporciones de 90/10 % en peso

En este punto los resultados correspondientes a las muestras t-YSZ/A sinterizadas a 1100°C durante 15h con contenido de 90/10 % en peso indican que el material tiene una estructura tetragonal con tamaño de partícula de orden nanométrico y las micrografías indicaron crecimiento lineal de las partículas, estas condiciones resultan favorables para que existan respuestas de transporte con características de conducción a través de vacancias de oxígeno; para esto, las contribuciones de la frontera de grano y de bulto fueron obtenidas por espectroscopia de impedancias A.C. en un intervalo de temperatura 300 a 1000°C. Las respuestas correspondientes se presentan en las Figuras 4.31.

Un análisis detallado de las contribuciones del material nanoestructurado se muestra que conforme aumenta la temperatura, disminuye la resistencia y se incrementa la frecuencia. Esto se aprecia gráficamente en las curvas Z' contra Z'' en las cuales los semicírculos disminuyen su tamaño, Figura 4.32.

Las respuestas del material de todas las contribuciones asociadas al bulto y a las fronteras de grano (de las nanopartículas) se realizó con un análisis y el ajuste de las curvas en el programa Z-VIEW.

Las respuestas de transporte para la nueva estructura tetragonal t-YSZ/A sinterizadas a 1100°C durante 15h con contenido de 90/10 % en peso en condiciones atmosféricas proporcionaron conductividad en un intervalo de $\sigma = 7.40449 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ a 300°C, a $\sigma = 0.11786 \text{ Scm}^{-1}$ a 1000°C las cuales corresponden a una conducción iónica principalmente asociada a cristales iónicos, los cuales deben responder con conductividad dentro de un intervalo $< 10^{-18}$ a 10^4 Scm^{-1} , y a electrolitos sólidos cuya conductividad debe ser del orden de sólidos 10^{-3} a 10^1 Scm^{-1} respectivamente.



Figuras 4.31. Impedancias a 300, 400 y 500°C.

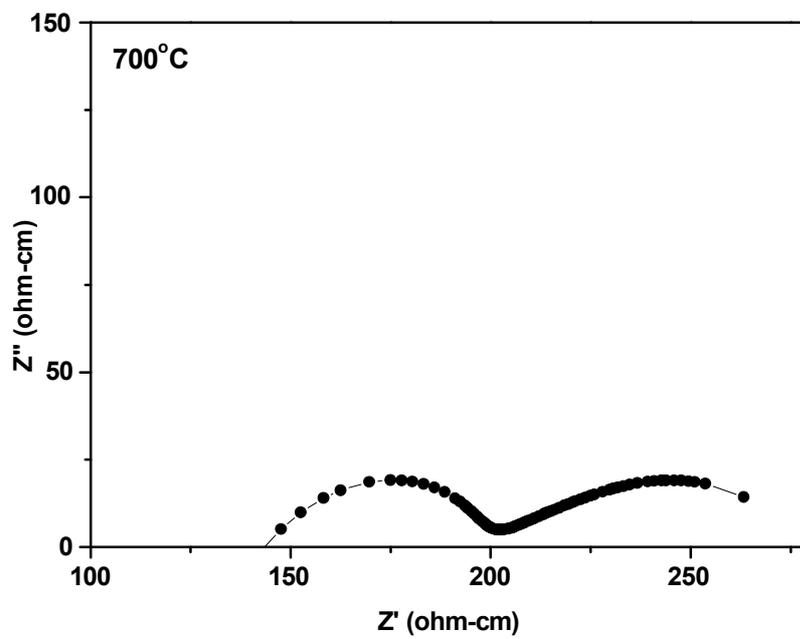


Figura 4.32. Impedancias a 700°C.

Comparando con el valor de conductividad aceptable para que el material sea considerado como electrolito sólido en una celda de combustible J. Irving, *et al.* [52]

$$0.075 \text{ Scm}^{-1} (7.5 \text{ Sm}^{-1}) < 0.11786 \text{ Scm}^{-1}$$

El material puede considerarse para emplearse como electrolito en una celda de combustible.

La capacitancia asociada a la microestructura de la muestra fue del orden de $C_g \sim 10^{-12} \text{ Fcm}^{-1}$, para los granos y $C_{fg} \sim 10^{-11} - 10^{-10} \text{ Fcm}^{-1}$ para las fronteras de grano. La resistencia fue del orden de $R_{fg} = 10^0 \Omega\text{cm}$ y $R_g = 10^5 \Omega\text{cm}$.

Una gráfica de Arrhenius Figura 4.33 de la nueva fase tetragonal t-YSZ/A al 90/10 % en peso y sinterizada a 1100°C durante 15h; muestra la respuesta de conductividad de la frontera de grano y del grano al calentar la muestra hasta 1000°C y al esperar su enfriamiento. Los valores de energía de activación fueron de en los granos de 0.912 eV y en la frontera de grano de 1.108 eV, y la energía de activación total en enfriamiento fue de 1.03 eV considerando los valores tomados en condiciones atmosféricas de aire normales.

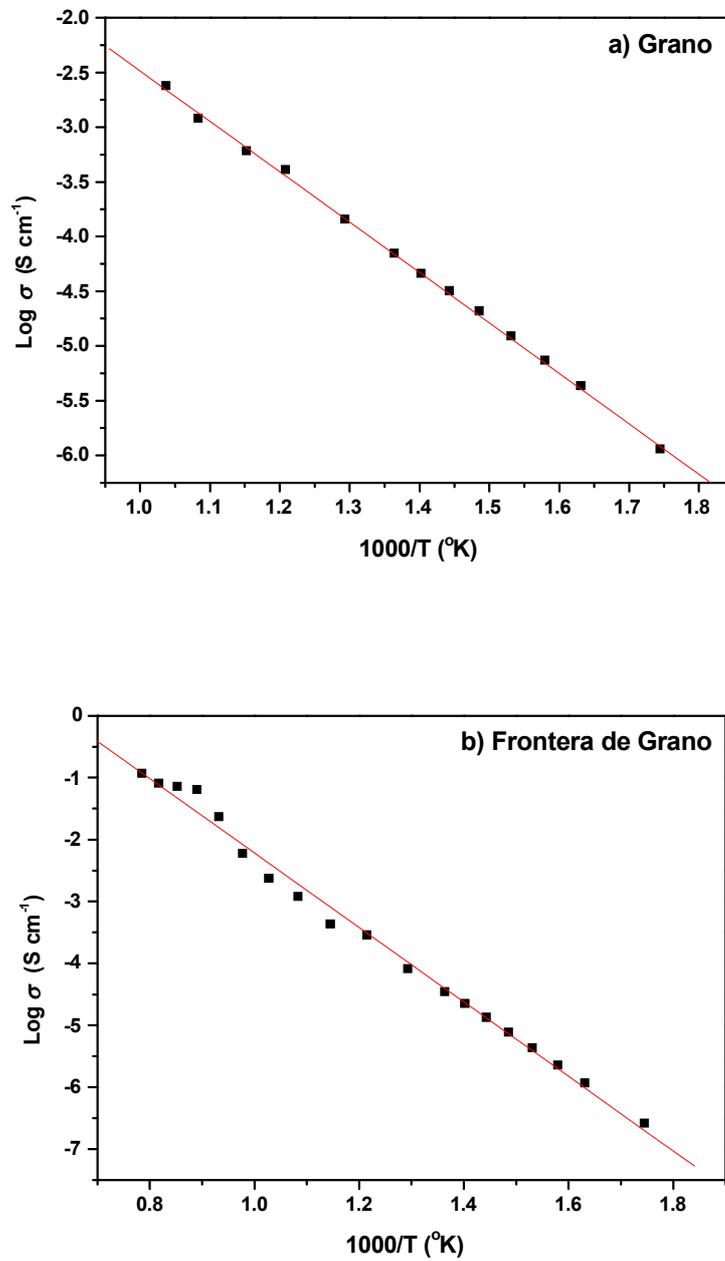


Figura 4.33. Gráfica de Arrhenius a) grano y b) Frontera de grano 3mol%YSZ/ Al_2O_3 -t, 90/10.

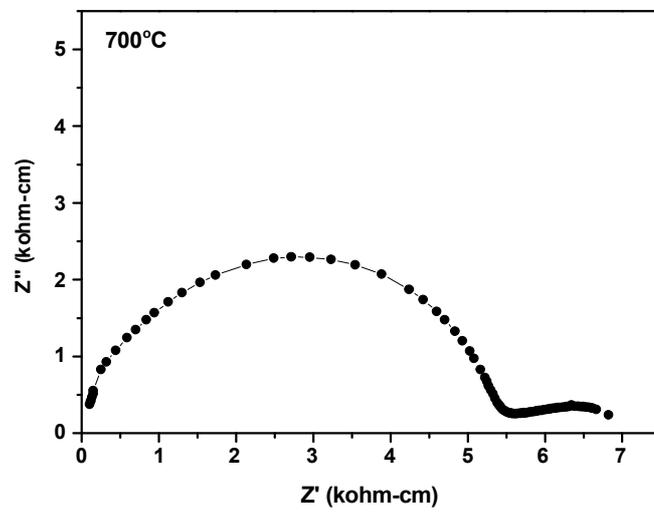
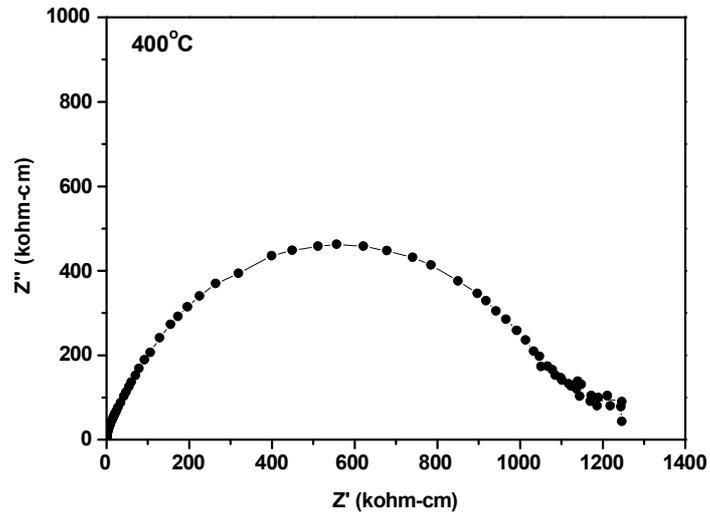
4.6.1.2. 3mol%YSZ/Al₂O₃-t con proporciones de 80/20 % en peso

En caso de las muestras t-YSZ/A sinterizadas a 1100°C durante 15h con contenido de 80/20 % en peso al igual que en el caso anterior, el material cuenta con una estructura tetragonal con nanopartículas y es homogéneo; sus respuestas de transporte en un intervalo de temperatura 450 a 1000°C tanto de contribuciones de la frontera de grano, así como del bulto obtenidas se presentan en las graficas Z' contra Z". Figuras 4.34.

Las respuestas de transporte de la estructura tetragonal t-YSZ/A sinterizadas a 1100 °C durante 15h con contenido de 80/20 % en peso en condiciones atmosféricas proporcionaron conductividades en un intervalo de $\sigma = 6.70064 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ a 450 hasta $\sigma = 0.00354 \text{ Scm}^{-1}$ a 1000°C las cuales corresponden a una conducción iónica de cristales iónicos y a electrolitos sólidos.

La capacitancia asociada a la muestra fue del orden de $C_g \sim 10^{-12} \text{ Fcm}^{-1}$, para los granos y $C_{fg} \sim 10^{-8} \text{ Fcm}^{-1}$ para las fronteras de grano. La resistencia fue del orden de $R_{fg} = 10^5 - 10^2 \Omega\text{cm}$ y $R_g = 10^5 - 10^3 \Omega\text{cm}$.

Una gráfica de Arrhenius Figura 4.35 de la nueva fase tetragonal t-YSZ/A al 80/20 % en peso y sinterizada a 1100°C durante 15h; muestra la respuesta de conductividad al calentar la muestra hasta 1000°C. La energía de activación fue de 0.995eV para los granos y 0.95eV en enfriamiento considerando condiciones atmosféricas de aire normales.



Figuras 4.34. Impedancias a 400 y 700°C.

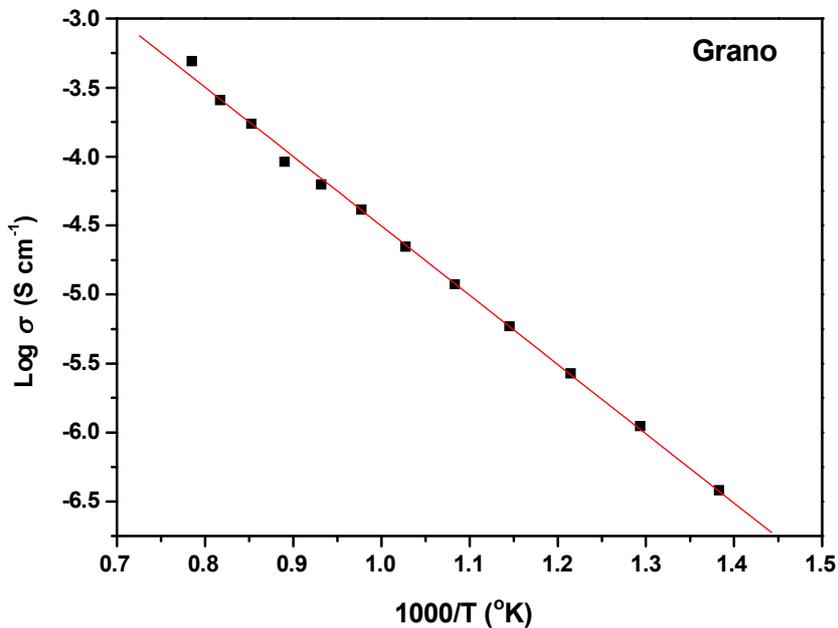


Figura 4.35. Gráficas de Arrhenius correspondiente a respuesta de grano 3mol%YSZ/Al₂O₃-t, 80/20.

4.6.2. Propiedades de transporte de 8mol%YSZ/Al₂O₃-c

4.6.2.1. 8mol%YSZ/Al₂O₃-c con proporciones de 90/10 % en peso

Las muestras con estructura cúbica c-YSZ/A sinterizadas a 1100°C durante 15h con contenido de 90/10 % en peso homogéneo y con tamaño de partícula nanométrico mostró contribuciones de la frontera de grano y resistividades de bulto, en un intervalo de temperatura 350 a 1000°C. Las respuestas correspondientes se presentan en las Figuras 4.36.

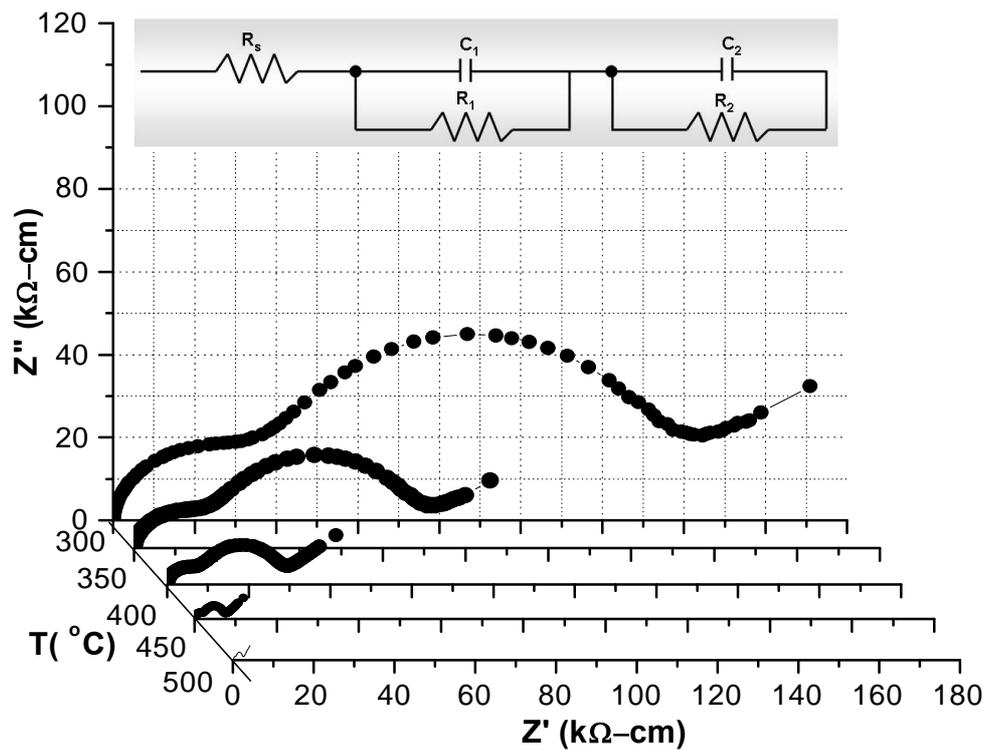
Se apreciar gráficamente en las curvas Z' contra Z'' que los semicírculos disminuyen su tamaño, conforme aumenta la temperatura Figura 4.37.

Las respuestas de transporte para la estructura cúbica c-YSZ/A sinterizadas a 1100°C durante 15h con contenido de 90/10 % en peso en condiciones atmosféricas,

Capítulo 4. Resultados

proporcionaron un intervalo conductividad de $\sigma = 2.44845 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ a 300°C y a $\sigma = 0.08045 \text{ Scm}^{-1}$ a 1000°C ; las cuales corresponden a una conducción iónica asociada a cristales iónicos y a electrolitos sólidos respectivamente. Con estos valores el material se podría aplicar como electrolito sólido en SOFC's comparando con el valor de conductividad aceptable que es de 0.075 Scm^{-1} (7.5 Sm^{-1}) en una celda de combustible de óxidos sólidos.

La capacitancia asociada de la muestra fue de $C_g \sim 10^{-12} \text{ Fcm}^{-1}$, para los granos, $C_{fg} \sim 10^{-11} - 10^{-10} \text{ Fcm}^{-1}$ para las fronteras de grano y $C_{elec} \sim 10^{-6} \text{ Fcm}^{-1}$ para la interfase del electrodo.



Figuras 4.36. Impedancias a 300-500°C.

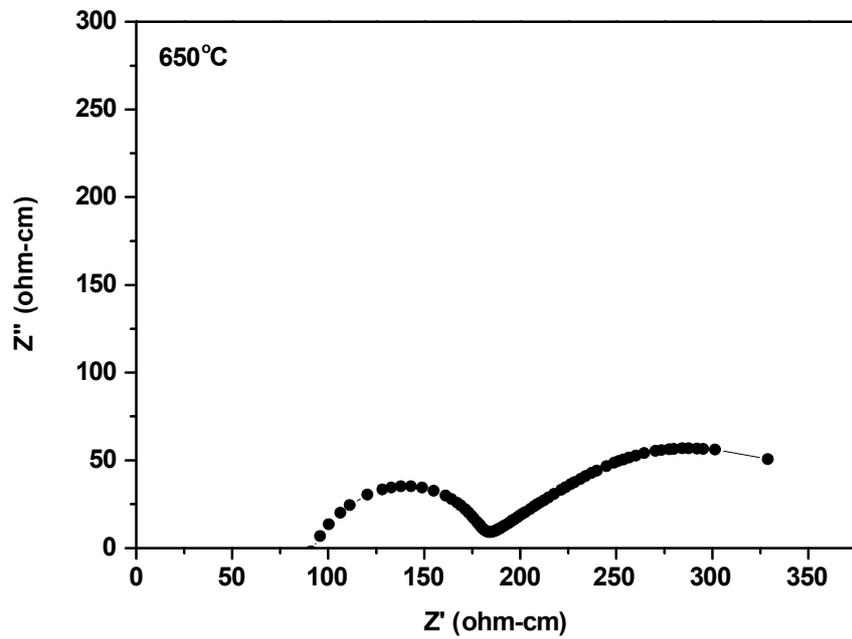


Figura 4.37. Impedancia a 700°C.

El arreglo de Arrhenius Figura 4.38 de c-YSZ/A al 90/10 % en peso sinterizada a 1100°C durante 15h; muestra la respuesta de conductividad al calentar la muestra hasta 1000°C y al esperar su enfriamiento. Los valores de energía de activación correspondieron a 0.962eV y 1.011eV para los granos y las fronteras de grano respectivamente, considerando los valores tomados en condiciones atmosféricas de aire normales.

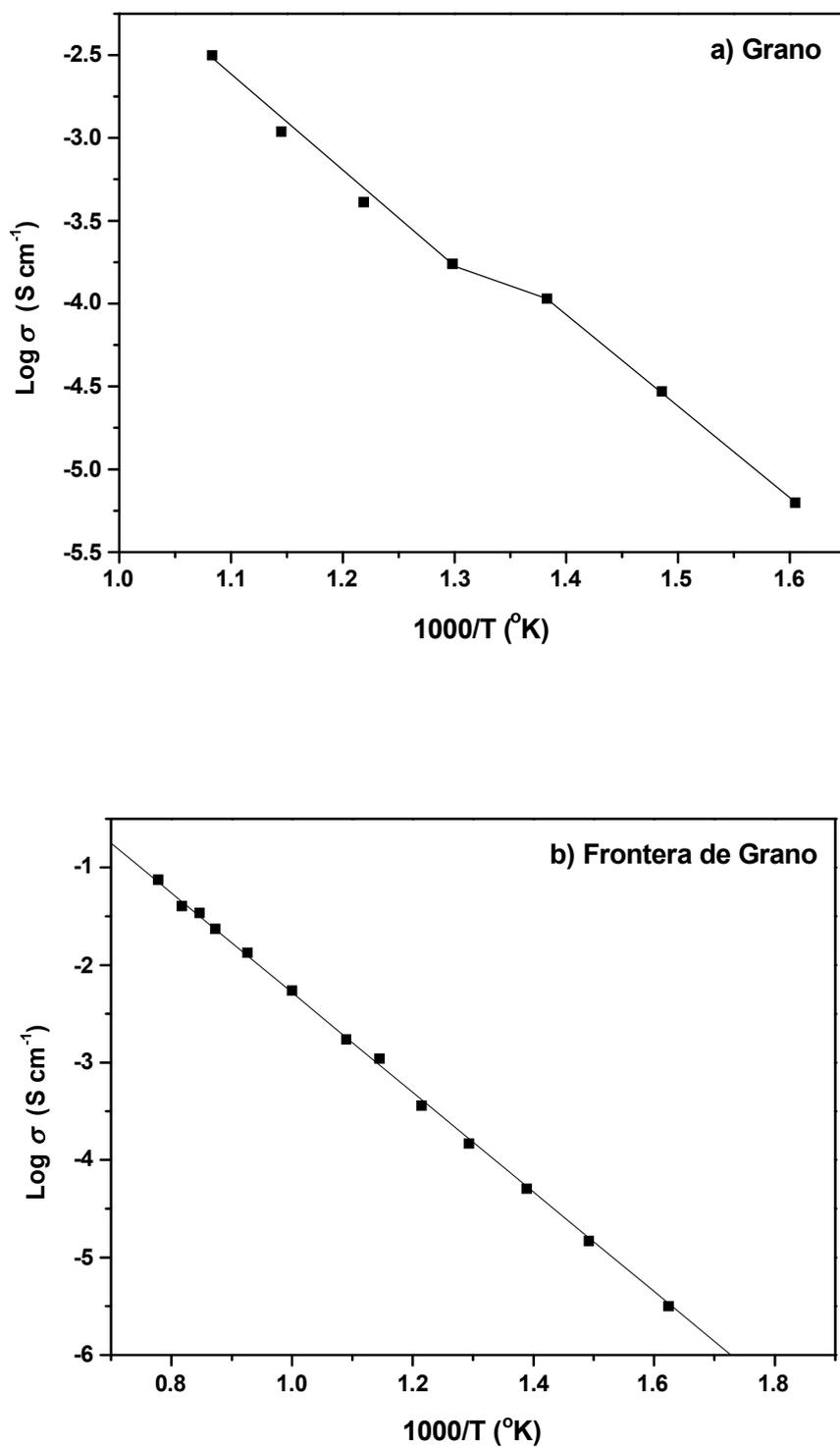
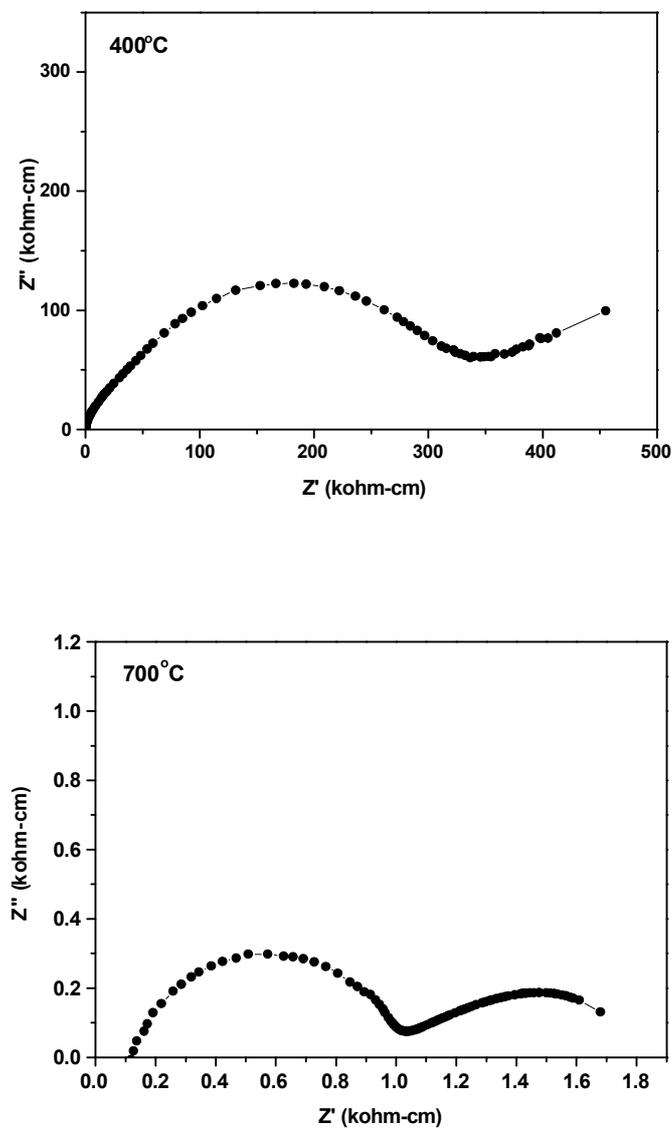


Figura 4.38. Gráfica de Arrhenius de a) grano y b) frontera de grano 8mol%YSZ/ Al_2O_3 -c, 90/10 %

4.6.2.2. 8mol%YSZ/Al₂O₃-c con proporciones de 80/20 % en peso

Para la muestra c-YSZ/A sinterizada a 1100°C durante 15h con contenido de 80/20 %; sus respuestas de transporte en un intervalo de temperatura 350 a 1000°C tanto de contribuciones de la frontera de grano, así como del bulbo obtenidas se presentan en las graficas Z' contra Z''. Figuras 4.39.



Figuras 4.39. Impedancias a 400 y 700°C.

Las respuestas de c-YSZ/A proporcionaron conductividades en un intervalo de $\sigma = 7.97475 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ a 400°C y $\sigma = 0.00722 \text{ Scm}^{-1}$ a 1000°C , las cuales también se relacionan a una conducción iónica de cristales iónicos y a electrolitos sólidos respectivamente. Estos resultados revelan que concentraciones mayores del 10% de alúmina en 8YSZ disminuyen sus propiedades de transporte y que con proporciones del 90/10 peso % la estructura cúbica es mucho más estable.

La capacitancia asociada a la muestra fue del orden de $C_g \sim 10^{-12} \text{ Fcm}^{-1}$, para los granos y $C_{fg} \sim 10^{-11} - 10^{-8} \text{ Fcm}^{-1}$ para las fronteras de grano. La gráfica de Arrhenius Figura 4.40 muestra la respuesta de conductividad al calentar la muestra hasta 1000°C . Con energía de activación de 1.14 eV para los granos y 1.2 eV en enfriamiento con los valores tomados en condiciones atmosféricas de aire normales.

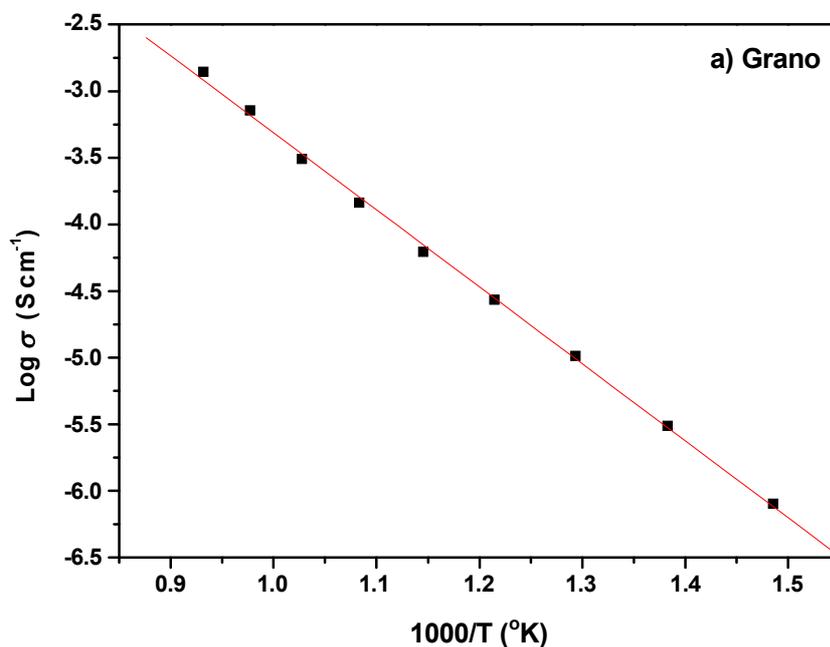


Figura 4.40. Gráfica de Arrhenius a) grano 8mol%YSZ/Al₂O₃-c, 80/20.

4.7. Análisis térmico YSZ/Al₂O₃

4.7.1 Termogravimetría 3mol%YSZ/Al₂O₃-t

Las muestras sinterizadas de 3mol%YSZ/Al₂O₃ con proporciones de 90/10 % en peso fueron analizadas por termogravimetría para determinar las modificaciones que podría sufrir el material en cuanto a peso al ser expuesto a temperatura de un intervalo de 0 a 1000°C, y la estabilidad del material. La termogravimetría permitió observar que su pérdidas insignificantes en el material relacionadas con la humedad del ambiente del orden del 0.37% hasta por debajo de 500°C y se mantiene estable a partir de 500°C hasta 1000°C con una pérdida de 0.1% en peso. Los picos antes de los 200°C se deben principalmente a la humedad en el ambiente. Lo que es favorable que la estructura tetragonal 3mol%YSZ/Al₂O₃ se mantiene aún en condiciones extremas de temperatura. Figura 4.41. Esto se pudo verificar con difracción de Rayos-X después de correr la muestra en el TGA. El patrón siguió siendo el mismo que antes de hacer el análisis.

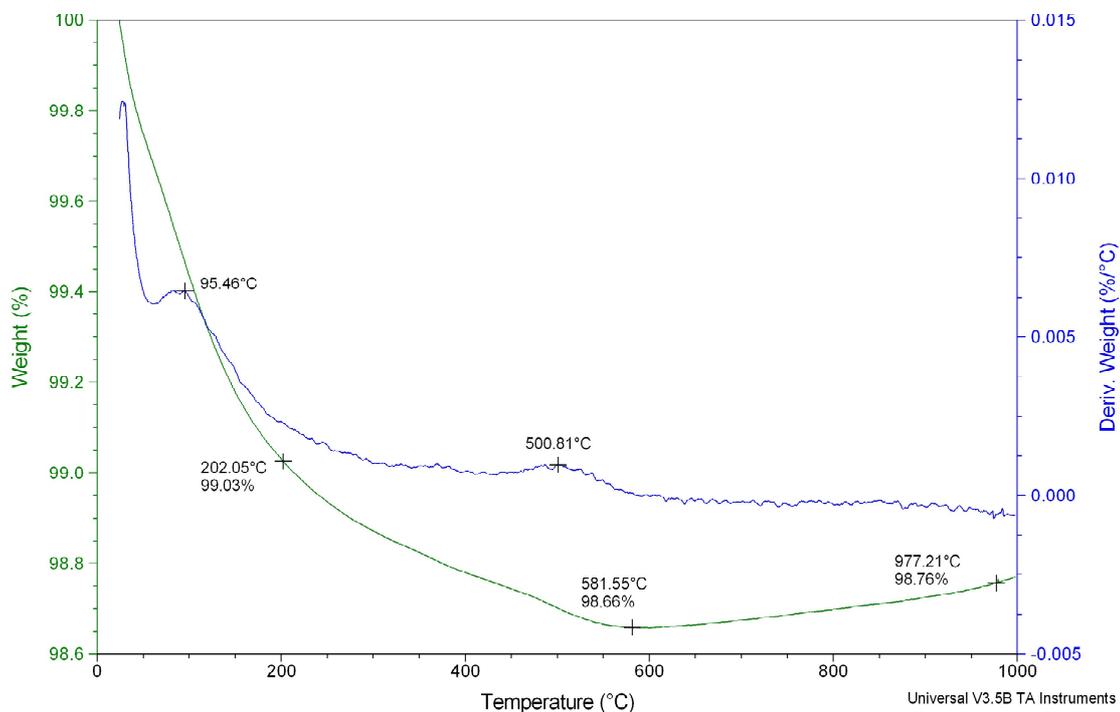


Figura 4.41. Termogravimetría 3mol%YSZ/Al₂O₃-t, 90/10.

En el caso para el cual 3mol%YSZ/ Al_2O_3 -t fue preparada con proporciones de 80/20% en peso presentó características estables similares al caso anterior. Por debajo de 500°C se observa una pérdida en peso del 0.43 % las cuales tienen que ver con la humedad en las muestra y en el ambiente y se mantiene estable hasta 1000°C con una 0.04% en peso. Figura 4.42. También este material es estable y no presenta cambios representativos con la temperatura.

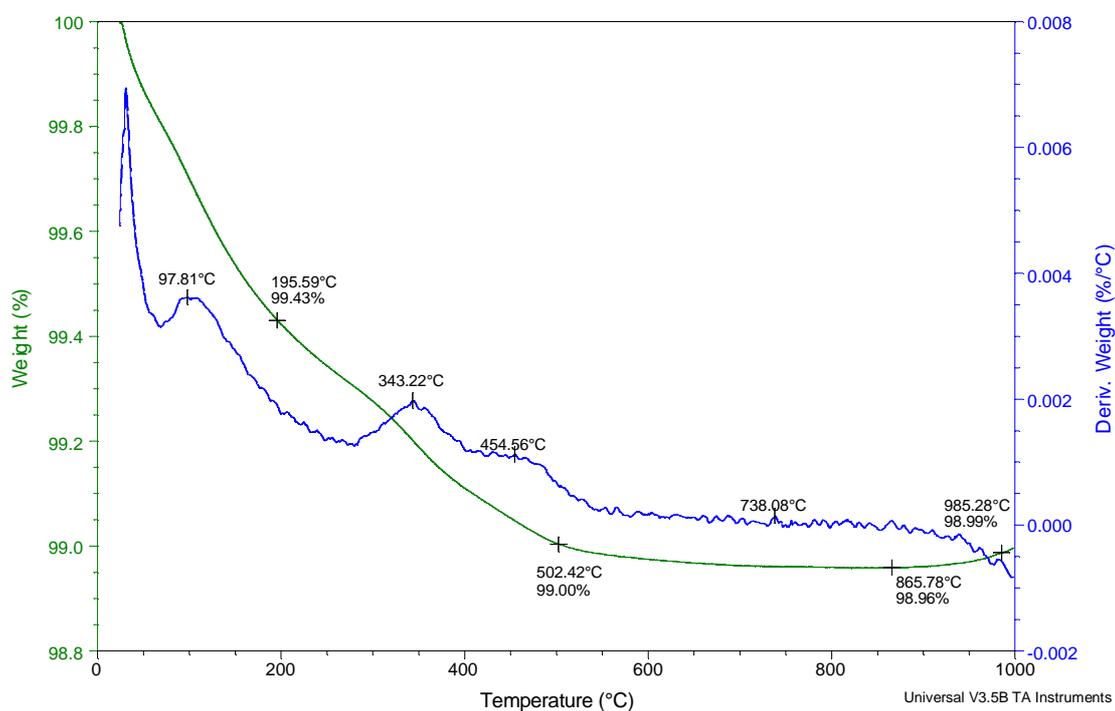


Figura 4.42. Termogravimetría 3mol%YSZ/ Al_2O_3 -t, 80/20.

4.7.2. Termogravimetría 8mol%YSZ/ Al_2O_3 -c

Las muestras sinterizadas 8mol%YSZ/ Al_2O_3 con proporciones de 90/10 % en peso fueron analizadas por mostraron las modificaciones similares al caso de la estructura tetragonal previamente analizado. El material fue expuesto a las mismas condiciones en un intervalo de 0 a 1000°C. Las variaciones en cuanto a peso fueron 0.32% en peso

hasta 500°C y alrededor de 500°C a 1000°C presento una pérdida de 0.09% en peso. Figura 4.43.

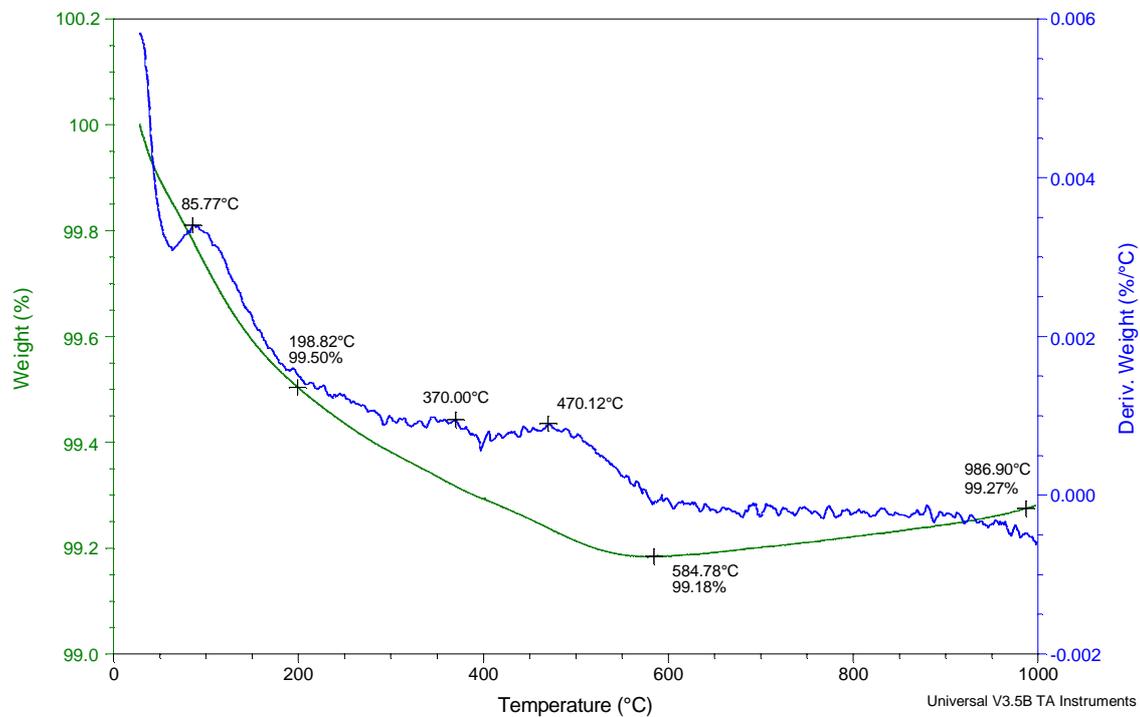


Figura 4.43. Termogravimetría 8mol%YSZ/Al₂O₃-t, 90/10.

En el caso 8mol%YSZ/Al₂O₃-c con proporciones de 80/20% en peso presentó pérdidas de 0.34% en peso hasta 500°C las cuales tienen que ver con la humedad del ambiente y las pérdidas hasta 1000°C fueron del 0.06% en peso. Figura 4.44. También este material es estable y no presenta cambios con la temperatura.

4.8. Pruebas de dureza YSZ/Al₂O₃

En esta prueba se aplicó una carga de 50 g-f sobre la superficie de la muestra con una velocidad de 4 μm/s, la indentaciones en la superficie de la muestra 3mol%YSZ/Al₂O₃-t con proporciones de 90/10% en peso sinterizadas 15h a 1100°C, en tomando promedio de 5 zonas para cada muestra, en 3 pastillas; su dureza fue de 1854HV (dureza Vickers) y las distancias en las diagonales fue de alrededor de 5μm x 5μm. Mientras que en las

Capítulo 4. Resultados

muestras 3mol%YSZ/ Al_2O_3 -t con proporciones de 80/20% en peso sinterizadas 15h, la dureza medida fue de 1532HV.

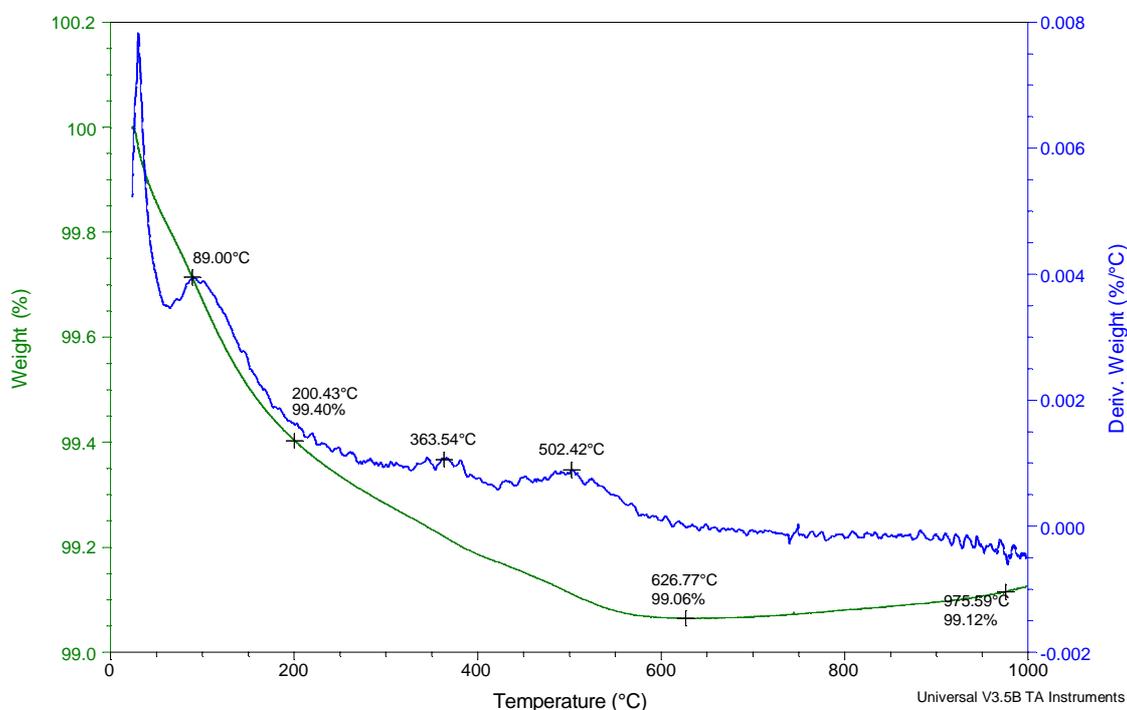


Figura 4.44. Termogravimetría 8mol%YSZ/ Al_2O_3 -t, 80/20.

Las muestras con fase cúbica 8mol%YSZ/ Al_2O_3 -c con proporción 90/10 % en peso y sinterizadas 15h a 1100°C, la dureza fue muy parecida, en promedio de 1720HV y para las proporciones 80/20% en peso de 1536HV.

Estas mediciones se compararon en la Tabla 4-7 con las propiedades para la circonia estabilizada con itria, YSZ, de TOSOH Advanced Ceramics / Zirconia Powders Basic Grades de TOSOH Corp. para observar el incremento de dureza de los materiales obtenidos con tamaño nanométrico.

Tabla 4-7 Dureza de los materiales obtenidos.

| TOSOH | TZ-3Y-E | TZ-8YS |
|---|---|---|
| Y ₂ O ₃ (mol%) | 3 | 8 |
| Apariencia | Granular | Granular |
| Tamaño de partícula (nm) | 300 | 300 |
| Dureza(HV/10) | 1250 | 1250 |
| YSZ-Al₂O₃ nanoestructurada | 3YSZ/Al₂O₃ | 8YSZ/Al₂O₃ |
| Y ₂ O ₃ (mol%) | 3 | 8 |
| Al ₂ O ₃ (% en peso) | 10 | 10 |
| Tamaño de partícula (nm) | 50-100 | 30-100 |
| Dureza (HV/50g) | 1854 | 1545 |
| Y ₂ O ₃ (mol%) | 3 | 8 |
| Al ₂ O ₃ (% en peso) | 20 | 20 |
| Tamaño de partícula (nm) | 50-100 | 30-100 |
| Dureza (HV/50g) | 1720 | 1536 |

En esta comparación se puede observar que el tamaño de partícula nanoestructurado y la adición de alúmina ayudaron a modificar tanto las propiedades de estabilidad como las mecánicas, lo cual es benéfico por la aplicación de estos materiales como electrolito sólido que exige materiales estables y con buenas propiedades que ayuden a inhibir la propagación de grietas.

En este capítulo se abordan los dos casos de las estructuras obtenidas y se hace una comparación de los resultados obtenidos con los existentes en trabajos de investigación publicados en relación a la obtención de materiales para emplearse como electrolitos sólidos.

5.1. Estructura tetragonal 3mol%YSZ/Al₂O₃-t

La caracterización de los materiales nanoestructurados obtenidos a base de circonia estabilizada YSZ con alúmina, permitieron identificar diferentes proporciones en las cuales, la alúmina se incorpora a la red de la circonia, las muestras preparadas con 3mol%YSZ/Al₂O₃-t con proporciones de 90/10 y 80/20 % en peso analizadas por difracción de rayos-X, revelaron que la estructura tetragonal correspondía para éstas proporciones, los patrones de difracción en ambos casos formaron picos anchos correspondientes a nanopartículas, sin ningún indicio de alúmina. Las proporciones mayores a 20% no ayudaron a obtener estructura tetragonal estable, para estos casos se identificó la presencia de una fase monoclinica que reduciría las propiedades de transporte de la circonia por lo que los estudios se enfocaron principalmente a YSZ/A, 90/10% en peso.

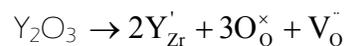
Fue posible identificar una *nueva fase tetragonal* con porciones de 90/10 % en peso, por difracción de rayos-X, por lo que fue necesario realizar un refinamiento de Rietveld para identificar los parámetros de la nueva fase, $a=5.09964$ y $c= 5.17488$ Å, estos cambios en la estructura se asocian a la ocupación de cationes de carga menor Y³⁺ y Al³⁺ por Zr⁴⁺ en la red, los cuales indican la presencia de una *estructura tetragonal similar a una cúbica* distorsionada $a=5.13921$ Å. Esto también influyó sobre las propiedades físicas del

3mol%YSZ/Al₂O₃-t, ya que se modificaron dos características importantes, la estructura y el tamaño de partícula a un orden de 50 a 100nm.

En la microscopia electrónica de transmisión las *nanopartículas observadas de 50–100nm* presentaron algunos efectos de *crecimiento lineal uniforme*. Este crecimiento se observó a un nivel de alta resolución y también en resolución del orden 50nm en fuerza atómica. Aquí los agregados de alúmina no sólo influyeron sobre la estructura, sino también sobre el *crecimiento ordenado*, una parte importante fue el control de las condiciones de síntesis y de sinterizado, sobretodo en el proceso de calentamiento en forma lenta para evitar el crecimiento de partículas submicrométricas (>100nm). Este acomodo contribuye notablemente en la formación de un material con *baja porosidad y alta densidad* (6.08 gr/cm³).

Asimismo, la microestructura observada por fuerza atómica permitió observar un crecimiento en arreglos de grupos de nanopartículas dentro del crecimiento lineal, la medición del tamaño de partícula a través del perfil reveló una gran cantidad de fronteras de partícula *ordenadas en este crecimiento*. También, fue posible observar la *homogeneidad* del compuesto por microscopia electrónica de barrido. Todas las características encontradas con estas contribuyeron a modificar las propiedades de estos materiales.

La caracterización por impedancias para este tipo de respuesta se asocia principalmente a la adición de cationes de carga menor Y³⁺ y Al³⁺ a la ZrO₂ a través de óxidos Al₂O₃ y Y₂O₃:



Lo cual teóricamente indica que tanto la alúmina como la itria generan una vacancia por mol para en ambos casos y la movilidad de oxígeno en $V_{O^{\bullet}}$ a través del bulto y las fronteras de grano.

Las concentraciones que permitieron obtener un material con *propiedades de transporte adecuadas* en 3mol%YSZ/Al₂O₃-t resultaron ser de 90/10 % en peso cuya conductividad fue $\sigma = 0.11786 \text{ Scm}^{-1}$ a 1000°C, y energía de activación cercana a $E_a \sim 1 \text{ eV}$ (1.108eV) lo cual favoreció a 3mol%YSZ, ya que los valores aceptables para que un material se considerado como un buen electrolito sólido en celdas de combustible de óxidos sólidos es de 0.075 Scm^{-1} . Sin embargo, las proporciones 80/20 no cumplieron con tal característica, se presento $\sigma = 0.00354 \text{ Scm}^{-1}$ lo que indica que el exceso de alúmina por encima del 10% no permite el adecuado transporte.

El análisis térmico permitió identificar los pequeños cambios que sufre 3mol%YSZ/Al₂O₃-t, 90/10 % en peso al ser expuesto a temperatura, los cuales son insignificantes con perdidas del orden de 0.1% en peso, después de perder los residuos de agua. Además de que *el material se mantiene estable a 1000°C*.

La adición de alúmina en proporción de 10% en peso también mejoró notablemente las propiedades de dureza del material, comparando con la circonia estabilizada comercialmente *aumento la dureza de 1250 a 1720 HV* en un porcentaje del 27.33% esto resultado benéfico ya que no afecto las propiedades de transporte hace posible la aplicación de este material como electrolito sólido estable.

5.2. Estructura cúbica 8mol%YSZ/Al₂O₃-c

La serie de muestras con 8mol%YSZ/Al₂O₃-c y proporciones de 90/10 y 80/20 % en peso analizadas por difracción de rayos-X, presentaron estructura cúbica, los patrones de difracción en ambos casos formaron picos anchos correspondientes a nanopartículas, sin ningún indicio de alúmina, la estructura cúbica fue identificada con la base de datos de difracción de rayos-X directamente. Un refinamiento de Rietveld realizado a la muestra

con 90/10 con picos más intensos permitió identificar los *parámetros correspondientes a una fase cúbica*, $a=5.13921 \text{ \AA}$. Se modificaron dos características importantes, introducir la alúmina en la estructura y obtener tamaño de partícula a un orden de 50 a 100nm.

La microscopia electrónica de transmisión permitió observar aglomerados de *nanopartículas de 50–100nm* presentado en su interior pequeñas partículas aún más pequeñas del orden de 5–10nm.

Asimismo, la microestructura observada por fuerza atómica permitió observar algunos efectos de *crecimiento con tendencia lineal uniforme ordenado*. Este acomodo contribuye notablemente en la formación de un material con *baja porosidad y alta densidad* 6.03 gr/cm^3 . Así como también fue posible observar la *homogeneidad del compuesto* por microscopia electrónica de barrido mediante un análisis EDS. Todas las características encontradas con estas técnicas cumplen con las propiedades microestructurales que se podrían reunir un electrolito sólido que se aplicaría a las celdas de combustible de óxidos sólidos.

El análisis por espectroscopia de impedancias permitió identificar *propiedades de transporte aceptables* en 8mol%YSZ/ Al_2O_3 -c con proporciones de 90/10 % en peso cuya conductividad fue $\sigma = 0.08045 \text{ Scm}^{-1}$ a 1000°C y energía de activación cercana a $E_a \sim 1\text{eV}$ (1.011eV) considerables como electrolito sólido en celdas de combustible de óxidos sólidos (0.075 Scm^{-1}). Al igual que en el caso de la estructura tetragonal, un exceso de concentración de alúmina por arriba 10% no resulta benéfico para las propiedades de transporte de este material..

En el análisis térmico se identificaron pequeños cambios en 8mol%YSZ/ Al_2O_3 -c , 90/10 % en peso al ser expuesto a la temperatura los cuales son insignificantes con pérdidas del orden de 0.09% % en peso, después de perder los residuos de agua. Además de que *el material se mantiene estable a 1000°C* .

La adición de alúmina en proporción de 10% en peso *incrementó las propiedades de dureza del material*, comparando con la circonia estabilizada comercialmente de 1250 a

1545 HV en un porcentaje del 19.09% resultando benéfico pues se mejoraron sus propiedades mecánicas sin afectar las propiedades de transporte de este material además de lograr su estabilidad. Estas características también harían posible la aplicación de estos materiales como electrolitos sólidos.

Finalmente, comparando las características físicas de ambos casos tanto en la fase tetragonal como en la fase cúbica de YSZ/ Al_2O_3 con proporciones de 90/10% en peso para ambos casos, se puede afirmar que las proporciones de alúmina son las adecuadas para obtener un material nanoestructurado, estructuralmente estable a altas temperaturas de operación (700–1000°C), compacto y denso con propiedades mecánicas superiores a las comerciales y buenas propiedades de transporte aceptables. Y que ambos pueden ser utilizados como electrolitos sólidos en celdas de combustible.

En este trabajo de investigación se obtuvieron dos series de circonia estabilizada con itria y alúmina YSZ/ Al_2O_3 nanoestructuradas, las cuales se analizaron para determinar sus propiedades físicas y las proporciones apropiadas para que pudieran funcionar como electrolitos en celdas de combustible de óxidos sólidos. Las series obtenidas fueron:

- 1) Circonia estabilizada en fase tetragonal 3mol%YSZ/ Al_2O_3 con proporciones 90/10, 80/20, 70/30 y 60/40 % en peso.
- 2) Circonia estabilizada en fase cúbica 8mol%YSZ/ Al_2O_3 con proporciones 90/10, 80/20, 70/30 y 60/40 % en peso.

Para obtener un material nanoestructurado se empleó la técnica de co-precipitación, teniendo en cuenta que al incorporar el catión Al^{3+} a la red de la circonia, ZrO_2 , el catión podría mantener estabilidad estructural en los materiales con tanto en fase tetragonal, así como también en fase cúbica.

Los análisis de difracción de rayos-X permitieron identificar la estructura de los materiales nanoestructurados policristalinos:

- ✓ Nueva fase tetragonal 3mol %YSZ/ Al_2O_3 -*t* con parámetros de red $a=5.09964$ y $c= 5.17488\text{Å}$ la cual fue posible analizar con un refinamiento de Rietveld. Para el material con proporciones de 90/10% en peso.
- ✓ Fase cúbica 8mol% YSZ/ Al_2O_3 -*c* con $a =5.13921\text{Å}$. Para el material con proporciones de 90/10% en peso.

Estos dos materiales cumplieron con la característica principal de mantener su fase pura y lo suficientemente estable. Mientras en las otras proporciones no fue posible mantener un material estable, principalmente en aquellos en los que se adicionaron 70/30 y 60/40 % en peso de YSZ/ Al_2O_3 . Estos resultados mostraron que la adición de alúmina excediendo el 20% en peso produce la formación de subproductos con fase monoclinica dentro del mismo material. Por lo cual se hizo especial enfoque en los materiales con estructura bien definida, es decir pura y estable, los cuales se enlistaron anteriormente en muestras sinterizadas 15h a 1100°C .

El tamaño de partícula y el crecimiento observado por las diferentes técnicas de microscopia mostraron características de un material nanoestructurado. De estas imágenes se pudo observar especialmente en aquellas con contenido de 10% en peso de alúmina las siguientes características:

:

- ✓ En la nueva fase tetragonal 3mol%YSZ/ Al_2O_3 se observaron nanopartículas del orden de 50–100nm con *un crecimiento lineal en bloques y homogeneidad en el compuesto. Este crecimiento favorece principalmente a la conducción de iones de oxígeno, el cual disminuye muchas obstrucciones (resistencia) en su camino. Así, la conducción a través de la formación vacancias al activar los electrolitos mejora en las fronteras de grano.*
- ✓ En la fase cúbica 8mol%YSZ/ Al_2O_3 se observaron nanopartículas que crecieron en un orden de 30–100nm con tendencia a alinearse y con homogeneidad en el compuesto.

La tendencia del crecimiento lineal se pudo apreciar principalmente con las técnicas de microscopia de fuerza atómica y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.

Este crecimiento y la obtención de nanopartículas, permitió modificar las propiedades físicas de estos materiales cuyas mejoras se pueden asociar a la estructura estable, a la homogeneidad de los materiales y a la formación de vacancias en forma favorable en las fronteras de las nanopartículas.

El análisis de impedancias permitió obtener respuestas de transporte comparadas con la conductividad iónica necesaria para que un material pueda ser usada como electrolito 0.075 Scm^{-1} a 1000°C , en el caso de la circonia estabilizada. La adición de alúmina en proporción de 90/10% en peso permitió obtener la siguiente conductividad:

- ✓ Para 3mol% YSZ/ Al_2O_3 -t, $0.11786 > 0.075 \text{ Scm}^{-1}$, lo cual indica que el material podría funcionar como electrolito sólido en celdas de combustible de óxidos sólidos.
- ✓ Para 8mol% YSZ/ Al_2O_3 -c, $0.08045 > 0.075 \text{ Scm}^{-1}$, también es aplicable como electrolito sólido.

Estas estructuras presentaron estabilidad térmica y una pérdida insignificante con respecto al peso del orden de 0.1% para ambos casos. Debidas principalmente al contenido de humedad en el ambiente y en el material.

El tamaño de partícula nanométrico también contribuyó a que las propiedades mecánicas presentaran mejoras notables, incrementando la dureza del material haciendo una comparación con los materiales comerciales:

- ✓ En la nueva fase tetragonal 3mol%YSZ/ Al_2O_3 , de 1250 a 1720 HV
- ✓ Para 8mol%YSZ/ Al_2O_3 -c, de 1250 a 1545 HV

Esto incrementa la posibilidad de incrementar la durabilidad de este tipo de electrolitos y la inhibir la formación de grietas en el material.

A partir de este análisis se puede concluir que los materiales obtenidos cumplieron con la finalidad de mejorar la estabilidad estructural, térmica y mecánica, sin deteriorar sus propiedades de transporte para ser aplicados como electrolitos en celdas de combustible de óxido sólido.

Finalmente, se puede concluir para ambos casos, tanto en la fase tetragonal como en la fase cúbica de YSZ/ Al_2O_3 que las proporciones adecuadas de alúmina para obtener un material estable y con propiedades de transporte aceptables son del 90/10% en peso. Y que ambos pueden ser utilizados como electrolitos sólidos en celdas de combustible. Una continuación de este trabajo podría ser el desarrollo de una celda en la que se pudiera analizar la potencia generada, la funcionalidad, la habilidad de respuesta y el comportamiento de estos materiales en condiciones de operación.

R eferencias

- [1]. Feynman, K. E. Drexler "Engines of creation, the coming age of nanotechnology", Anchor Books editions 1986, p.23.
- [2]. C.C. Koch, Nanostructured Materials, Norwich, N.Y. , Noyes Publications/William Andrew Pub., 2002, pp.3-51.
- [3]. M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith, M. Simmons, B. Raguse, Nanotechnology Chapman & Hall/CRC, 2002, p 4–5.
- [4]. Fuel Cells Handbook, p.1-1.
- [5]. Stefano Fabris, A.T. Paxton, M.W. Finnis; Acta Materialia, 50 (2002) 5171.
- [6]. Y. Sakka, T. Ishii, T. S. Suzuki, K. Morita; J. Eur. Ceramic Soc.,24 (2004) 449.
- [7]. D. Perednis, O. Wilhelm, S.E. Pratsinis, L.J. Gauckler, Thin Sol. Films, In press(2004) T5.
- [8]. S.T. Aruna, K.S. Rajam; Mat. Research Bull., 39 (2004) 157.
- [9]. W. Z. Zhu, M.Yan; J. Mat. Sci. Letters, 16 (1997) 1540.
- [10]. A. Lakky, R. Herzog, M. Weller, H. Shubert, C. Reetz, O. Görke, M. Kilo, G. Borchardt; J. Eur. Ceramic Soc.,20 (2000) 285.
- [11]. R. N. Viswanath, S. Ramasamy; J. Mat. Sci. 34 (1999) 2879.
- [12]. Z. X. Yuan, J. Vleugels, O. Van Der Biest; J. Mat. Sci. Letters, 19 (2000) 359.
- [13]. M. Yoshimura, T. Ohji, M. Sando, K. Niihara, J. Mat. Sci. Letters, 17 (1988) 1389.
- [14]. S. Zhuykov; J. Eur. Ceramic Soc., 20 (2000) 967.
- [15]. S. Kikkawa, A. Kijima, K. Hirota, O. Yamaguchi, Solid State Ionics, 151 (2002) 359.
- [16]. Y.W. Zhang, M. Tang, X. Jin, C. Sheng, C. Hua Yan, Solid State Sci., 5 (2003) 435.
- [17]. J. Will, A. Matterdorfer, C. Kleingel, D. Penrednis, L. J. Gaucker, Solid State Ionics, 131 (2000) 79.
- [18]. M. Leoni, R. L. Jones, P. Scardi; Surf. Coat. Tech., 108-109 (1998) 107.
- [19]. C. R. Xia, H. O. Cao, H. Wang, P.H. Yang, G.Y. Meng, D.K. Peng, J. Membr. Sci. 162 (1999) 181.
- [20]. F. J. Torres, J.M. Amigó, J. Alarcón; J. Solid State Chemistry, 163 (2002) 33.

- [21]. J. M. Calderon Moreno, M. Yoshimura; *Solid State Ionics*, 154-155 (2002) 311.
- [22]. M. Yoshimura, Sung Tag Oh, M. Sando, K. Niihara; *J. Alloys and Comp.*, 290 (1999) 284.
- [23]. Y. Wu, A. Bandyopadhyay, Sumita Bose; *Mat. Sci. and Eng. A*. 380 (2004) 349.
- [24]. S. Tekeli, M. Erdogan. B. Aktas, DTD5 (2004), In press.
- [25]. P.S. Badwal, Fabbio T. Ciacchi, Kristine M. Giampietro; *Solid State Ionics*, DTD 5 (2004), In press.
- [26]. J. Zhu. Z. G. Liu; *Mater. Lett.* 57 (2003) 4297.
- [27]. J.C. M'Peko, D.L. Spavieri Jr., C. L. da Silva, C.A. Fortulan, D.P.F. de Souza, M.D. de Souza; *Solid State Ionics*, 156 (2003) 59.
- [28]. T. P. Raming, A.J. A. Winnubst, W. E. van Zyl, H. Verweij; *J. Eur. Ceramic Soc.*, 23 (2003) 1053.
- [29]. W. M. Zeng, L. Gao, J.K. Guo, *Nanostruct. Mater.*, 10 (1998) 543.
- [30]. E.C. Lu, E. Iglesia; *J Mater. Sci.*, 36 (2001) 77.
- [31]. C. H. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset; *Mater. Res. Bull.*, 36 (2001) 2083.
- [32]. P. Duran, M. Villegas, J. F. Fernandez, F. Capel, C. Moure, *Mater. Sci. Eng. A*. 232, (1997) 168.
- [33]. J. Drennan, G. Auchterloine; *Solid State Ionics*, 134 (2000) 75.
- [34]. A. N. Makarenko, A. G. Belous, V. Pashkova; *J. Eur. Ceramic Soc.* 19 (1999) 945.
- [35]. X. Zhao, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 075105.
- [36]. M. Dokiya; *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 383.
- [37]. S.C. Singhal; *Solid State Ionics*, 135 (2000) 305.
- [38]. U.B. Pal, S.C. Singhal; *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 2937.
- [39]. B. C. H. Steele, A. Heinzl; *Nature*, 414 (2001) 345.
- [40]. K. Kendal; *Nature*, 404 (2000) 233.
- [41]. B. C. H. Steele; *Nature*, 400 (1999) 619.
- [42]. S. Park, J. M. Vohs, R.J. Gorte; *Nature*, 404 (2000) 265.
- [43]. A. Atkison, S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. Mcevoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, J. Vohs; *Nature*, 3 (2004) 17.
- [44]. Shanwen Tao, J. T. S. Irvine; *Nature*, 2 (2003) 320.
- [45]. X. J. Chen, K. A. Khor, S. H. Chan, L. G. Yu; *Mater. Sci. and Eng. A* 374 (2004) 64.
- [46]. G. Dotelli, I. Natali, C. Schmid, C. M. Mari; *Solid State Ionics*, 152 (2002) 509.
-

Referencias

- [47]. Y. Ji, Z. Lü, X. Zhao, T. He, W. Su, *Solid State Ionics*, 126 (1999) 277.
 - [48]. S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, S. Rajendran, J. Drennan; *Solid State Ionics*, 109 (1998) 167.
 - [49]. A. Yuzuki, A. Kishimoto, Y. Nakamura; *Solid State Ionics*, 109 (1998) 273.
 - [50]. A. Pimenov, J. Ullrich, P. Lunkenheimer, A. Loidl, C.H. Rüscher, *Solid State Ionics*, 109 (1998) 111.
 - [51]. X. J. Chen, K. A. Khor, S.H. Chan, L.G. Yu; *Mater. Sci. Eng. A335* (2002) 246.
 - [52]. A. J. Feighery, J.T.S. Irvine; *Solid State Ionics*, 121 (1999) 209-216.
 - [53]. C. Haering, A. Roosen, H. Schichl; *Solid State Ionics*, 176 (2005) 253.
 - [54]. J. B. Goodenough; *Nature*, 404 (2000) 821.
 - [55]. V.V. Kharton, F.M.B. Marques, a. Atkinson; *Solid State Ionics*, 174 (2004) 135.
 - [56]. J.P. Goff, W. Hayes; *Phys. Rev. B*; 59 (1999) 22.
 - [57]. S. Fabris, A.T. Paxton, M. W. Finnis; *Acta Materialia*, 50 (2002) 5171.
 - [58]. P. Zhu, Z. Lin, G. Chen, I. Kiyohiko, *Inter. J. Fatigue*, 26 (2004) 1109.
 - [59]. C. A. Fisher, H. Matsubara; *J. Euro. Ceramic Soc.* 19 (1999) 703.
 - [60]. A. Nakajima, M. Ishigame; *Solid State Ionics*, 146 (2002) 133.
 - [61]. N. Shibata, J. Katamura, A. Kuwabara, Y. Ikuhara, T. Sakuma, *Mater. Sci. And Eng. A.*, 312 (2001) 90.
 - [62]. L. Gremillard, J. Chevalier, T. Epicier, S. Deville, G. Fantozzi; *J. Euro. Ceramic Soc.* 24 (2004) 3483.
 - [63]. A. A. Sharif, M. L. Mearthey; *J. Euro. Ceramic Soc.* 24 (2004) 2041.
 - [64]. G. Pezzoti, V. Sergo, O. Sbaizero, N. Muraki, S. Meriani, T Nishida; *J. Euro. Ceramic Soc.* 19 (1999) 247.
 - [65]. W. H. Tuan, R.Z. Chen, T.C. Wang, C.H. Cheng, P.S. Kuo, *J. Euro. Ceramic Soc.* 22 (2002) 2827.
 - [66]. P. Aldebert, J. Pierre Traverse, *J.Am. Ceram. Soc.* 68 [1] (1985), 34,35.
 - [67]. E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1806.
 - [68]. H.L. Tuller, *Solid State Ionics* 131 (2000) 143-157.
 - [69]. N.M. Sammers, R. Boersma, *J. Power Sources* 86 (2000) 98.
 - [70]. G. Cacciola, V. Antonucci, S. Freni, *J. Power Sources* 100 (2001) 67.
 - [71]. O. Yamamoto, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2423.
 - [72]. J. Maier, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2003) In press.
 - [73]. S.T. Aruna, K.C. Patil. *NanoStructured Mat. Vol.10* (6) (1998), 955.
 - [74]. X. Guo, C. Qun Tang, R. Zhang Yuan, *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 25, 32.
-

- [75]. N. Sata, K. Eberman, K. Eberl, J. Maier, *Nature*, 408 (2000) 946–949.
- [76]. J. Maier, *Solid State Ionics* 157 (2003) 327-334.
- [77]. J. Santoyo–Salazar, G. Gonzalez, J.A. Ascencio, J. Tartaj-Salvador, J.A. Chávez–Carvayar, *J. Cristal Growth* 290 (2006) 307–312.
- [78]. J. Rodriguez-Carvajal, “computer program FullProf, version 3.51.” Laboratoire Leon Brillouin. CEA. CNRS, Grenoble, France 1998.
- [79]. J. Santoyo–Salazar, G. Gonzalez, P.S. Schabes–Retchman, J.A. Ascencio, J. Tartaj-Salvador, J.A. Chávez–Carvayar, *J. of Nanosci. And NanoTech.* 6, 1–7, 2006.
-