



Estudio y desarrollo de perovskitas basadas en zirconatos para uso como electrodos y electrolitos en celdas cerámicas protónicas

Gemma Heras Juaristi

Directores: Dr. Glenn C. Mather
Dr. Domingo Pérez Coll
Tutora: Dra. Ana I. Matesanz García

Programa de Doctorado en Química Aplicada
Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) – Consejo Superior de
Investigaciones Científicas (CSIC)
Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid (UAM)

Madrid, 2024

El trabajo de investigación de la presente tesis doctoral se ha llevado a cabo en el grupo de investigación ELAMAT perteneciente al Departamento de Vidrios del Instituto de Cerámica y Vidrio del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICV-CSIC) a través de los siguientes proyectos relacionados: ENE2012-30929 (“Electrolizadores cerámicos de conducción protónica para la eficiente producción de Hidrogeno”), ENE2015-66183-R (“Celdas Electroquímicas Estabilizadas con Haluros para una Conversión y Producción Optimizada de Hidrógeno”) y RTI2018-095088-B-I00 (“Diseño Innovador de Celdas Electroquímicas Regenerativas de Temperatura Intermedia”) financiados a través del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICIU) y del proyecto CSIC: I-LINK0743 (“Optimisation of Cathode Performance in Protonic Ceramic Fuel Cells”) dentro del Programa i-link+2013 del CSIC de Conexión Internacional.



A mis tres amores...

Y a ti, que has decidido leer esta tesis...

...nicht aufhören zu träumen...

Agradecimientos

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a todas y cada una de las personas e instituciones que han pasado por mi vida, y no sólo a aquellas que han hecho posible la realización de esta Tesis, sino a todas las que, de una forma u otra, han hecho posible que hoy esté aquí, no sé si más sabia, pero, espero y deseo de corazón, que al menos sí mejor persona.

Específicamente, me gustaría agradecer especialmente al Dr. Glenn C. Mather y al Dr. Domingo Pérez Coll la oportunidad de haber formado parte de su grupo de investigación, ELAMAT (Materiales con Aplicaciones Electroquímicas), y de haber realizado la Tesis Doctoral bajo su dirección, pero, sobre todo, por haber depositado en mí su confianza, su dedicación y su paciencia sin límites, además de por su gran generosidad y cercanía, y cómo no, por todos y cada uno de los buenos ratos pasados desde el inicio de mi llegada al grupo: en las tertulias después de las comidas, con y sin fútbol, en los descansos de las ponencias de los Congresos y también, porque no, en alguna que otra manifestación de la que guardo algún que otro recordatorio gráfico. Momentos tales, que hicieron de una etapa muy difícil en lo personal, muy feliz en lo profesional y por la que les estoy profundamente agradecida.

También me gustaría agradecer a la Dra. Ana Matesanz, del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Autónoma de Madrid, quien aceptó ser mi tutora académica y siempre ha estado rauda y eficaz cada vez que la he necesitado.

Al Prof. Dr. Carlos Moure Jiménez por brindarme su sabiduría y su ayuda a mi llegada al departamento de Electrocerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio. Mi agradecimiento a este departamento y por supuesto, a todo el personal del departamento de Vidrios, especialmente, al grupo ELAMAT por su ayuda desinteresada y que también ha hecho posible la realización de esta Tesis.

Al Dr. Fausto Rubio, por ser algo más que un director de un Instituto de investigación, por su humildad, su cercanía y por todos y cada uno de los cafés, consejos y momentos compartidos en una etapa muy dura a nivel personal y familiar, siendo también un gran apoyo en esos momentos.

Al Dr. Alberto Moure, por los consejos y la ayuda prestada durante toda mi estancia en el Instituto, especialmente, en la etapa predoctoral y ser mi primer profe en la caracterización eléctrica de materiales cerámicos.

Al Dr. Duncan P. Fagg, por ser un libro de Petete repleto de conocimientos y por compartirlos siempre de forma generosa.

Al Dr. Adilson L. Chinelatto, por su ayuda, pero, sobre todo, por los buenos momentos vividos.

Al Dr. Clemens Ritter, Dr. Rodolfo O. Fuentes, Dr. Ulises Amador, por compartir sus conocimientos.

A la Dra. M^a Jesús Pascual (ICV, CSIC), también por la ayuda prestada y proporcionarnos el material de sellado cerámico-vítreo para sellar las muestras a la celda de medida de fuerza electromotriz y de este modo, poder realizar las medidas de transporte eléctrico de las mismas.

A Dr. Julio Romero de Paz por realizar las medidas de susceptibilidad magnética en las muestras de BZCY72–BPY para evaluar el estado de oxidación y la distribución del Pr en las mismas.

A todo el personal del Instituto de Cerámica y Vidrio, especialmente al personal técnico y de gestión, por su ayuda y apoyo a lo largo de todo este tiempo.

Al personal de gestión de la Escuela de Doctorado de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), porque sin su ayuda incondicional tampoco habría sido posible la elaboración de este trabajo.

Además de mi agradecimiento expreso también al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICIU), al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), y a instituciones nacionales e internacionales como la Universidad CEU-San Pablo, la Universidad Complutense de Madrid (UCM), el Instituto Laue Langevin (Francia), la Universidad de Ponta Grossa (Brasil), la Universidad de Aveiro (Portugal) y la Comisión Nacional de Energía Atómica (Argentina).

Y por último, un especial agradecimiento a los/las que luchan por mejorar el Sistema Español de Ciencia, Tecnología e Innovación (SECTI). A todas las personas que luchan por la igualdad de oportunidades, por la inclusión y la diversidad, y, en definitiva, por una sociedad más diversa y plural.

A todas, todos y todes, ¡¡¡GRACIAS!!!.

Summary

Summary

The stimulus for this thesis is the global need to decarbonise energy systems to address climate change through hydrogen technologies. A key aspect of the overall energy transition is reducing energy demands through efficiency, electrification, and adopting zero-carbon technologies, with a focus on wind and solar energy. However, the intermittent nature of renewables requires large-scale energy-storage solutions, including electrolysis for hydrogen production. Integration of renewable energy into the electricity system is required through the advancement of "smart systems", where renewables power electrolysis plants to produce hydrogen for various sectors. In this scenario, there is an important role for high-temperature electrolyzers based on ceramic components, which are thermodynamically more efficient than low-temperature electrolyzers. Specifically, Protonic Ceramic Electrolyser Cells (PCECs) offer a promising variation of Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs), which generally operate in the range 800 – 1000 °C. PCECs offer good performance at slightly lower temperatures (< 750 °C) and versatile applications beyond hydrogen production. For converting hydrogen to electrical energy, ceramic fuel cells operating in the intermediate to high-temperature range (500 – 1000 °C), namely solid oxide fuel cells (SOFCs) and protonic ceramic fuel cells (PCFCs), are likely to be key technologies. Again, the proton-conducting analogues offer the advantage of working at lower temperatures within this range. However, stability and performance of the electrolyte and electrode components require continual improvement to achieve the full commercial potential of both PCECs and PCFCs. The core focus of this thesis is the advancement of next-generation protonic ceramic cells for green hydrogen production and conversion through the development and characterisation of different proton-conducting perovskite compositions with an emphasis on optimising electrical properties, sinterability and stability.

A comprehensive comparative analysis of the synthesis and characterisation of $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.5}$ (SZY) electrolyte and the same composition with 4 mol% Zn as sintering aid was performed. The addition of the sintering additive lowered the sintering temperature required for near full densification by around 300 °C to 1300 °C. The bulk conductivity obtained in the samples with addition of ZnO sintered in the range 1300 – 1500 °C is considerably higher in humid and dry oxygen compared to that obtained for the pure sample sintered at 1600 °C. The apparent conductivities of the grain boundaries are also much higher for the samples with the addition of Zn compared to the Zn-free sample. The optimum sintering temperature appears to be 1500 °C to minimise the grain-boundary volume and corresponding resistances. Compared to the pure sample with a sintering temperature of 1600 °C, there is an improvement in the specific conductivity of the grain boundary by two orders of magnitude in both wet and

dry oxidising conditions for samples in which ZnO has been added. An analysis based on the space-charge-layer model relates the improvement of grain-boundary transport to a higher concentration of charge carriers in the space-charge layer and lower associated potential barrier heights.

The electrical transport numbers of SZY sintered with 4 mol% ZnO at 1500 °C were determined employing a modified emf methodology under oxidising and reducing conditions. The adjusted approach produces notably improved electrical transport number (protonic, electronic and oxide-ionic) accuracy, particularly when dealing with sluggish reaction kinetics at the electrodes. Concentration cells featuring gradients in water-vapor partial pressure, oxygen partial pressure and hydrogen partial pressure were utilised to ascertain corresponding electrical transport numbers in humid oxidising and reducing conditions. Transitioning to drier conditions markedly elevates the oxide-ionic transport number while concurrently reducing the protonic transport number. Electronic conductivity exhibited near independence from water-vapour partial pressure, while oxide-ionic conductivity increased by approximately two orders of magnitude as conditions shifted from wetter to drier. The results suggest that the operational parameters of electrolyzers and fuel cells employing $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ with 4 mol% ZnO as an electrolyte will be constrained by a significant increase in electronic transport with rising temperature and low water vapour partial pressures.

The perovskite $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY72) was studied as an alternative material that offers higher electrical performance, but is susceptible to poorer stability. This composition is emerging as a leading contender for various applications involving high-temperature proton transport, including PCFCs, PCECs, and reactor membranes for processes such as methane dehydroaromatisation. A comprehensive analysis using high-resolution neutron diffraction and synchrotron X-ray diffraction reveals numerous structural complexities in this phase, which are important to understand for tailoring the material to the various potential applications. Similar to other proton-conducting perovskites, the phase stability of BZCY72 is significantly influenced by hydration levels. Upon heating, a transition from orthorhombic to rhombohedral symmetry occurs above ≈ -190 °C, and subsequently, from rhombohedral to cubic symmetry at approximately ≈ 300 °C for the hydrated material (diffracting medium, low vacuum). However, in the dehydrated state, the latter transition occurs below room temperature upon cooling. The hydrated state, maintained above the phase-transition temperature, is associated with chemical cell expansion and strain broadening of neutron-diffraction peaks. On heating to dehydration, cell contraction and strain relief take place. In a deuterated sample at -263 °C (space group, Imma), the two deuteron sites closely resemble those of chemically similar perovskites.

Understanding the mixed transport of protons and electron-holes in BZCY72 is also crucial for advancing its application. Electrical characterisation under different temperature, pH_2O and pO_2 conditions employing both electromotive-force and defect-chemistry methodologies revealed the impact of various transport species. In dry conditions, more oxidising atmospheres enhance total conductivity due to a greater contribution from electron holes. Under wet conditions, protonic transport dominates at low temperatures, resulting in similar conductivity values in O_2 , air, and N_2 for temperatures below 450 °C. An apparent contribution from oxygen vacancies only manifests at temperatures ≥ 800 °C, where holes, protons, and oxide ions collectively contribute to conductivity.

Another focus of the thesis was on optimising the mixed protonic-electronic and triple protonic-oxide-ionic-electronic conduction properties of praseodymium-doped BZCY72 for its application as electrodes in protonic ceramic cells and membrane reactors. As for BZCY72, mapping of the structural transitions with advanced diffraction techniques and determining electrical transport in different temperature ranges and atmospheres is highly important for the development of these materials. The study included an analysis of two series: one involving a Ba stoichiometric solid solution, $Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-(x/0.9)}Pr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$, and a second series with increasing Ba deficiency with increasing Pr content, $Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-x}Pr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$. Neutron diffraction revealed symmetry changes ($Pnma \rightarrow Imma \rightarrow R\bar{3}c \rightarrow Pm\bar{3}m$) dependent on composition and temperature, with higher symmetry favoured for lower Pr contents and elevated temperatures. A volume shrinkage, attributed to dehydration, was observed in both series for low Pr contents in air, as evidenced by synchrotron X-ray diffraction. Magnetic measurements and structural data supported the presence of Pr in the IV valence state at the perovskite B-site for the Ba stoichiometric solid solution. In the Ba-substoichiometric series, the compensation mechanism for the nominal A-site deficiency involves Y and Pr species occupying both perovskite A and B sites, instead of vacancy formation at the A site.

Both series exhibited significant improvement of electrical conductivity upon Pr doping, increasing in several orders of magnitude for higher Pr contents. Both series demonstrated electron-hole transport with positive pO_2 dependence, augmenting with temperature. Higher electrical conductivity and a shift of oxygen loss to higher temperatures with increasing Pr content highlighted its role in promoting electron-hole formation at the expense of oxygen vacancies. Conductivity was generally lower in humidified N_2 and air compared to corresponding dry atmospheres, aligning with the consumption of holes by less mobile proton species. However, under more reducing conditions (N_2) and low Pr contents, conductivity in both series was higher in humidified atmospheres, indicating an apparent protonic contribution to transport.

Resumen

Resumen

El estímulo para la realización de esta tesis proviene de la necesidad global de descarbonizar los sistemas energéticos para hacer frente al cambio climático a través de las tecnologías del hidrógeno. Como aspectos clave de la transición energética se requiere la reducción de la demanda de energía mediante el aumento de la eficiencia, la electrificación de sistemas carbonizados y la adopción de tecnologías de carbono cero, con especial atención a energías renovables como la eólica y la solar. Sin embargo, la naturaleza intermitente de las energías renovables requiere soluciones de almacenamiento de energía a gran escala, incluida la electrólisis para la producción de hidrógeno. La integración de las energías renovables en el sistema eléctrico es necesaria mediante el avance de los "sistemas inteligentes", en los que dichas energías renovables alimentan plantas de electrólisis para producir hidrógeno que puede ser empleado en diversos sectores. En este escenario, los electrolizadores de alta temperatura, basados en componentes cerámicos, son termodinámicamente más eficaces que los de baja temperatura, por lo que pueden desempeñar un papel fundamental en la integración efectiva de los sistemas. En concreto, las Celdas Electrolizadoras Cerámicas Protónicas (PCECs) constituyen una variación atractiva de las Celdas Electrolizadoras de Óxido Sólido (SOECs), que generalmente funcionan en el rango de 800 – 1000 °C, debido a que poseen un buen rendimiento a temperaturas ligeramente inferiores (< 750 °C), y por ofrecer aplicaciones versátiles más allá de la producción de hidrógeno. Para convertir el hidrógeno en energía eléctrica, las pilas de combustible cerámicas que funcionan en el intervalo de 500 – 1000 °C, es decir, las Pilas de Combustible de Óxido Sólido (SOFCs) y las Pilas de Combustible Cerámicas Protónicas (PCFCs), se postulan como tecnologías clave, debido a que realizan una transformación electroquímica directa con altas eficiencias. Al igual que ocurre con los electrolizadores, los conductores protónicos empleados en las pilas presentan la ventaja de funcionar a temperaturas más bajas dentro de este rango. Sin embargo, la estabilidad y el rendimiento del electrolito y de los electrodos en los sistemas cerámicos de transporte protónico requieren una mejora continua para alcanzar todo el potencial comercial en las PCECs y en las PCFCs. El objetivo central de esta tesis es contribuir al avance de la próxima generación de celdas cerámicas protónicas para la producción y conversión de hidrógeno verde, mediante el desarrollo y la caracterización de diferentes composiciones de perovskita conductoras de protones, haciendo hincapié en la optimización de las propiedades eléctricas, la sinterabilidad y la estabilidad.

En la búsqueda de compuestos con alta estabilidad, se realizó un análisis exhaustivo del electrolito $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SZY). La adición de un aditivo sinterizante de 4% mol de Zn

redujo la temperatura de sinterización necesaria para una densificación casi completa en unos 300 °C, fijándola en 1300 °C. La conductividad aparente obtenida en las muestras con adición de ZnO, sinterizadas en el intervalo de 1300 – 1500 °C, es considerablemente superior en oxígeno húmedo y seco en comparación con la obtenida para la muestra pura sinterizada a 1600 °C. Las conductividades aparentes de los límites de grano también son mucho mayores en las muestras con adición de Zn, en comparación con la muestra sin Zn. La temperatura óptima de sinterización se establece en 1500 °C, porque permite minimizar el volumen de los límites de grano y las resistencias correspondientes. En comparación con la muestra pura con una temperatura de sinterización de 1600 °C, se produce una mejora de la conductividad específica del límite de grano de dos órdenes de magnitud en condiciones oxidantes, húmedas y secas, para las muestras con el aditivo de ZnO. Un análisis basado en el modelo de capa de cargas espaciales permite relacionar la mejora del transporte del límite de grano con una mayor concentración de portadores de carga en la capa de cargas espaciales y con las correspondientes menores barreras de potencial.

Los números de transporte eléctrico de la SZY sinterizada con 4% mol de ZnO a 1500 °C se determinaron empleando una metodología de fuerza electromotriz modificada en condiciones oxidantes y reductoras. El método optimizado permite determinar valores de los números de transporte eléctrico (protónico, electrónico y de ion óxido) notablemente más precisos, sobre todo cuando los sistemas poseen una cinética lenta de reacción en los electrodos. Se utilizaron celdas de concentración de gases con gradientes en la presión parcial de vapor de agua, en la presión parcial de oxígeno y en la presión parcial de hidrógeno, para determinar los números de transporte correspondientes en condiciones oxidantes y en condiciones reductoras. La transición de condiciones húmedas a condiciones más secas eleva notablemente el número de transporte de iones óxido, al tiempo que reduce el número de transporte protónico. La conductividad electrónica se mostró prácticamente independiente de la presión parcial de vapor de agua, mientras que la conductividad de iones óxido aumentó aproximadamente dos órdenes de magnitud al pasar de condiciones más húmedas a más secas. Los resultados indican que los parámetros operativos de los electrolizadores y las pilas de combustible que emplean electrolitos basados en $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ con 4% mol de ZnO, se ven limitados por un aumento significativo del transporte electrónico con el aumento de la temperatura y a bajas presiones parciales de vapor de agua.

Con el objetivo de obtener un material alternativo, con un mayor rendimiento eléctrico, se estudió la perovskita $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY72), que, a priori, es susceptible de una menor estabilidad. Esta composición se perfila como una de las principales candidatas para diversas aplicaciones que implican el transporte de protones a alta temperatura, como las

PCFCs, las PCECs y las membranas reactoras para procesos de deshidrogenación de gases, como la deshidroaromatización del metano. Un análisis exhaustivo mediante difracción de neutrones de alta resolución y difracción de rayos X de sincrotrón revela numerosas complejidades estructurales en esta fase, que es importante comprender para adaptar el material a las diversas aplicaciones potenciales. Al igual que otras perovskitas de conducción protónica, la estabilidad de fase de la BZCY72 se ve influida significativamente por los niveles de hidratación. Al calentarse, se produce una transición de la simetría ortorrómbica a la romboédrica por encima de unos $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$, y posteriormente, de la simetría romboédrica a la cúbica a aproximadamente unos $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, para el material hidratado. Sin embargo, en el estado deshidratado, esta última transición se produce por debajo de la temperatura ambiente, durante el proceso de enfriamiento. El estado hidratado, que se mantiene por encima de la temperatura de transición de fase, está asociado a la expansión química de la celda y al ensanchamiento por deformación de los picos de difracción de neutrones. Al calentar hasta la deshidratación, se produce la contracción de la celda y el alivio de la distorsión. En una muestra deuterada a $-263\text{ }^{\circ}\text{C}$ (grupo espacial, Imma), los dos sitios de deuterón/protón son muy similares a los de las perovskitas químicamente análogas.

Comprender el transporte mixto de protones, iones óxido y huecos electrónicos en BZCY72 es crucial para avanzar en su aplicación. La caracterización eléctrica en diferentes condiciones de temperatura, $p\text{H}_2\text{O}$ y $p\text{O}_2$, empleando metodologías de fuerza electromotriz y de química de defectos, reveló el impacto de las diferentes especies de transporte. En condiciones secas y húmedas, las atmósferas más oxidantes aumentan la conductividad total debido a una mayor contribución de los huecos electrónicos. Por otro lado, en condiciones húmedas, el transporte protónico domina a bajas temperaturas, lo que da lugar a valores de conductividad similares en O_2 , aire y N_2 para temperaturas inferiores a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es de destacar que las vacantes de oxígeno sólo manifiestan una contribución aparente a temperaturas $\geq 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde los huecos, los protones y los iones óxido contribuyen colectivamente a la conductividad.

Otro objetivo de la tesis fue optimizar las propiedades de conducción mixta protónica, electrónica y de iones óxido del BZCY72 dopado con Pr, para su aplicación como electrodos en celdas cerámicas protónicas y membranas reactoras. Como en el caso de BZCY72, el mapeo de las transiciones estructurales con técnicas avanzadas de difracción y la determinación del transporte eléctrico en diferentes rangos de temperatura y atmósferas son determinantes para el desarrollo de estos materiales. El estudio de esta tesis incluyó el análisis de dos series ligeramente modificadas: una con una solución sólida estequiométrica de Ba, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, y una segunda serie con deficiencia creciente de Ba a

medida que aumenta el contenido de Pr, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. La difracción de neutrones reveló cambios de simetría ($\text{Pnma} \rightarrow \text{Imma} \rightarrow \text{R}\bar{3}\text{c} \rightarrow \text{Pm}\bar{3}\text{m}$) dependientes de la composición y la temperatura, favoreciéndose una mayor simetría para contenidos más bajos de Pr y temperaturas elevadas. En ambas series se observó una contracción de volumen, atribuida a la deshidratación, para contenidos bajos de Pr en aire, como reveló la difracción de rayos X de sincrotrón. Por otro lado, las medidas magnéticas y los datos estructurales indicaron que el Pr se encuentra en el estado de valencia IV en el sitio B de la perovskita, para la solución sólida estequiométrica de Ba. Por el contrario, en la serie subestequiométrica de Ba, el mecanismo de compensación de la deficiencia nominal del sitio A implica que las especies de Y y Pr ocupen ambos sitios A y B de la perovskita, evitando la formación de vacantes en el sitio A. Ambas series mostraron un aumento significativo de la conductividad eléctrica al ser dopadas con Pr, aumentando en varios órdenes de magnitud con altos contenidos del dopante. Ambas series demostraron un transporte de huecos electrónicos con una dependencia positiva con $p\text{O}_2$, que se intensifica con la temperatura. La mayor conductividad eléctrica y el desplazamiento de la pérdida de oxígeno a temperaturas más altas al aumentar el contenido de Pr, pusieron de manifiesto el papel del mismo en la promoción de la formación de huecos electrónicos, a expensas de las vacantes de oxígeno. La conductividad fue generalmente menor en N_2 y aire humidificados, en comparación con las atmósferas secas correspondientes, lo que concuerda con el consumo de huecos electrónicos por especies protónicas, que presentan menor movilidad. Sin embargo, en las condiciones más reductoras (N_2) y con bajos contenidos de Pr, la conductividad en ambas series fue mayor en atmósferas humidificadas, lo que indica una apreciable contribución protónica al transporte.

Listado de Figuras

Listado de Figuras

Figura 1.1. Esquema de una celda de combustible de óxidos sólidos (SOFC).

Figura 1.2. Representación del voltaje real de una pila de combustible en función de la densidad de corriente, identificando las pérdidas habituales debidas a la velocidad de reacción, al transporte óhmico y al transporte de masa de reactantes y productos.

Figura 1.3. Esquema de una pila de combustible de conducción protónica (PCFC).

Figura 1.4. Termodinámica de la electrólisis del H_2O en función de la temperatura [82].

Figura 1.5. Diagrama esquemático de un electrolizador cerámico de conducción protónica (PCEC).

Figura 3.1. Estructura cúbica ideal de la perovskita ABO_3

Figura 3.2. Formación de defectos protónicos incorporados en la estructura perovskita en presencia de vapor de agua.

Figura 3.3. Esquema del modelo de Brick Layer de una muestra policristalina densa, donde (a) corresponde con una imagen real y (b) corresponde con el modelo utilizado.

Figura 3.4. Esquema con los perfiles de distribución de las concentraciones de portadores de carga en el núcleo ("core") y en la capa de cargas espaciales en la perovskita $SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$.

Figura 3.5. (a) Transporte en paralelo de iones óxido, protones y portadores electrónicos a través de la muestra conductora mixta sometida a un campo eléctrico; (b) circuito equivalente de una muestra conductora mixta con portadores iónicos y electrónicos genéricos sometidos a un gradiente de potencial químico de las especies iónicas activas bajo el supuesto ideal de que no hay polarización en los electrodos.

Figura 3.6. Esquema de un conductor mixto en presencia de gradientes de presión parcial de oxígeno (pO_2) y de presión parcial de hidrógeno (pH_2), y fuerza electromotriz ideal generada cuando los electrodos son no polarizables.

Figura 3.7. Modelo del circuito equivalente (a) propuesto por Patterson [44] para el transporte simultáneo de especies electrónicas, aniónicas y catiónicas en una capa densa de un óxido de un metal expuesto a gases hostiles a alta temperatura; (b) propuesto por Frade [42] para un óxido conductor con portadores electrónicos, de iones oxígeno y de protones sometidos a gradientes de presiones parciales de oxígeno y de vapor de agua.

Figura 3.8. (a) Modelo del circuito equivalente considerado para un conductor mixto de especies electrónicas, iones óxido y protones sometido a gradientes de presiones parciales

de pO_2 y pH_2O , con la introducción de las resistencias de polarización en los electrodos ($R_{\eta O}$ y $R_{\eta H}$); (b) modificación de la técnica de medida de fuerza electromotriz mediante la introducción de una resistencia auxiliar en paralelo para el sistema electroquímico sometido a un gradiente en pH_2O sin gradiente de pO_2 ; (c) modificación para el sistema electroquímico sometido a un gradiente de pO_2 sin gradiente de pH_2O .

Figura 3.9 Esquema del circuito equivalente ideal de un conductor mixto de protones, iones óxido y especies electrónicas bajo condiciones reductoras, con control simultáneo de los gradientes de pH_2 y pH_2O . En esta representación ideal no se ha tenido en cuenta el efecto de la polarización de los electrodos.

Figura 3.10. Modelos de circuitos equivalentes que representan (a) el comportamiento electroquímico esperado de una muestra de conducción mixta expuesta a gradientes de pH_2 y pH_2O ; (b) el comportamiento electroquímico de la muestra expuesta a un gradiente de pH_2O con valores fijos de pH_2 en ambos compartimentos de la celda electroquímica y una resistencia externa paralela; (c) el comportamiento de la muestra sometida a un gradiente de pH_2 , en ausencia de un gradiente de pH_2O , en paralelo con una resistencia externa.

Figura 4.1. Esquema de la reacción en estado sólido por la vía cerámica convencional, $A+B \rightarrow C$.

Figura 4.2. Esquema del proceso de síntesis para la obtención de los materiales SZY y SZY-Zn.

Figura 4.3. Esquema del proceso de síntesis mediante Pechini, mostrando la obtención de citrato metálico.

Figura 4.4. Esquema del proceso de síntesis mediante Pechini, mostrando la polimerización del citrato metálico.

Figura 4.5. Esquema del proceso de síntesis para la obtención de los compuestos $BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, $Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-x/0.9}Pr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$ y $Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-x}Pr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$.

Figura 4.6. Representación esquemática del difractor D2B del Instituto Laue Langevin.

Figura 4.7. Equipo de medidas D10B-XRD1 del "Laboratorio Synchrotron" (LNLS).

Figura 4.8. Espectro de impedancias ideal de un material cerámico.

Figura. 4.9. (a) Diagrama esquemático de la celda de medida de fuerza electromotriz. (1: tubo de alúmina, 2: termopar, 3: conmutador, 4: resistencia auxiliar variable, 5: equipo de medidas de espectroscopía de impedancias, 6: voltímetro, 7: entrada gas 1, 8: entrada gas 2, 9: tubo YSZ, 10: sellado vitrocerámico, 11: muestra, 12: electrodos de platino, 13: hilos de platino).

(b) Imagen fotográfica del sellado de la muestra a un tubo de YSZ mediante un sello vitrocerámico.

Figura 4.10. Diagrama esquemático de la configuración del montaje experimental para la administración de la mezcla de gases con los gradientes de pO_2 (condiciones oxidantes), pH_2 (condiciones reductoras) y pH_2O controlados.

Figura 4.11. Montaje experimental para la determinación del número de transporte del material mediante el método modificado de fuerza electromotriz.

Figura 5.1. Curvas de contracción obtenidas en aire de las muestras SZY y SZY-Zn en función de la temperatura de sinterización, mostrando (a) contracción relativa lineal y (b) ritmo de contracción relativo lineal.

Figura 5.2. Micrografías electrónicas de barrido obtenidas para las muestras SZY-Zn en función de la temperatura de sinterización en el rango de temperaturas de 1300 – 1500 °C (SZY-Zn-1300, SZY-Zn-1400 y SZY-Zn-1500) y la muestra SZY sinterizada a 1600 °C, SZY-1600.

Figura 5.3. Representación del volumen de la celda unitaria en función de la temperatura de sinterización para las muestras SZY-Zn (1300 – 1500 °C) y la muestra SZY sinterizada a 1600 °C.

Figura 5.4. Refinamiento de Rietveld de la muestra SZY-Zn sinterizada a 1500 °C. La imagen insertada muestra una ampliación de la zona de 2θ comprendida entre 27 – 35 °.

Figura 5.5. Espectros de impedancias obtenidos para la muestra SZY-Zn-1500 en condiciones húmedas de O_2 en el rango de medidas de 250 – 400 °C.

Figura 5.6. Espectros de impedancias obtenidos a 300 °C para las muestras SZY-Zn sinterizadas en el rango de temperaturas de 1300 – 1500 °C y la muestra SZY sinterizada a 1600 °C. La imagen insertada muestra una ampliación de los espectros en la zona de altas frecuencias correspondiente a los procesos de interior de grano. Los números indicados en los diferentes espectros corresponden a los valores aproximados de \log_{10} de la frecuencia en Hz.

Figura 5.7. Conductividades de grano (círculos), límite de grano (GB, triángulos) y total (cuadrados), obtenidas en el rango de temperaturas de 300 – 900 °C, de la muestra SZY-1600, en condiciones húmedas (símbolos rellenos) y secas (símbolos sin relleno) de oxígeno.

Figura 5.8. Comparación entre la conductividad de grano (círculos) y total (cuadrados) a 450 °C, en función de la temperatura de sinterización en condiciones húmedas (símbolos con relleno) y secas (símbolos sin relleno) de oxígeno.

Figura 5.9. Conductividad aparente de frontera de grano en condiciones de oxígeno húmedo, para las muestras con y sin aditivo de ZnO sinterizadas entre 1300 – 1600 °C.

Figura 5.10. Capacidad de límite de grano normalizada por la geometría de la muestra (a) y normalizada por la geometría y el tamaño de grano (b) para las muestras con y sin ZnO sinterizadas entre 1300 – 1600 °C, en condiciones de oxígeno húmedo.

Figura 5.11. Frecuencia de relajación de límite de grano (a) y conductividad específica del límite de grano (b) en oxígeno húmedo, para las muestras de SZY-Zn sinterizadas entre 1300 – 1500 °C y la muestra SZY sinterizada a 1600 °C.

Figura 5.12. (a) Altura de la barrera de potencial Schottky en función de la temperatura y (b) perfiles de concentración para protones y huecos electrónicos en la capa de cargas espaciales, normalizados con respecto a las concentraciones en el grano, obtenidos a la temperatura de 500 °C, para las muestras preparadas con ZnO sinterizadas entre 1300 – 1500 °C y la muestra SZY sinterizada a 1600 °C, determinados en condiciones de O₂ húmedo. Hay que hacer notar que los protones y los huecos electrónicos deben poseer el mismo perfil de concentración con respecto a la concentración de la especie en el grano, aunque se espera que la concentración de protones en el grano sea aproximadamente 2 órdenes de magnitud mayor que la concentración de los huecos.

Figura 5.13. Espesor de la capa de cargas espaciales a diferentes temperaturas, en condiciones de oxígeno húmedo, para las muestras preparadas con ZnO sinterizadas entre 1300 – 1500 °C y la muestra SZY sinterizada a 1600 °C.

Figura 6.1. Esquema básico para la determinación de los números de transporte mediante la medida de la fuerza electromotriz modificada (E_{obs}) al aplicar gradientes de pO_2 (condiciones oxidantes), pH_2 (condiciones reductoras) y pH_2O controlados, y la modificación de la resistencia eléctrica externa (R_{aux}).

Figura 6.2. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida de la membrana SZY-Zn-1500.

Figura 6.3. Datos experimentales obtenidos tras aplicar la modificación del método de fuerza electromotriz, para la muestra SZY-Zn-1500 sometida a un gradiente $pO_2'/pO_2'' = 0.3/0.1$ atm/atm bajo condiciones secas a 850 °C.

Figura 6.4. Números de transporte electrónico e iónico de oxígeno, obtenidos en condiciones secas para un gradiente de pO_2 de 0.3/0.1 (atm/atm) en el intervalo de medida de 750 – 900 °C. El número de transporte iónico de oxígeno obtenido por el método clásico aparece también representado ($t_{o,app}$).

Figura 6.5. Representación de Arrhenius de la conductividad total en condiciones secas en atmósferas de O_2 , aire y N_2 .

Figura 6.6. Representación de Arrhenius de la conductividad total, electrónica y de iones óxido en condiciones secas con un gradiente de pO_2 de 0.3/0.1 (atm/atm).

Figura 6.7. Datos experimentales obtenidos en las medidas de fuerza electromotriz modificada, con un valor fijo de $pO_2 = 0.2$ atm y bajo un gradiente de pH_2O de 2.4×10^{-2} atm/ 1.8×10^{-3} atm, a 850 °C.

Figura 6.8. Número de transporte protónico promedio medido a través de la membrana en función de la pH_2O promedia a 700 y 850 °C. La muestra fue expuesta a varios gradientes de pH_2O en ausencia de un gradiente de pO_2 . Se representan también los números de transporte protónico aparentes a efectos comparativos ($t_{H,app}$).

Figura 6.9. Número de transporte protónico promedio en función de la temperatura para la muestra sometida a diferentes gradientes de pH_2O en ausencia de un gradiente de pO_2 .

Figura 6.10. Representación de la conductividad protónica en función de la pH_2O promedia a través de la membrana, sin gradiente de pO_2 , a diferentes temperaturas.

Figura 6.11. Representación de la suma de conductividades de iones óxido y electrónica en función de la pH_2O promedia a través de la membrana, sin gradiente de pO_2 .

Figura 6.12. Números de transporte de iones óxido, protónico, iónico total y electrónico en función de la pH_2O^{av} a través de la membrana, a la temperatura de 750 °C.

Figura 6.13. Representación logarítmica de la conductividad asociada a los protones, iones óxido y huecos electrónicos frente a la pH_2O^{av} , con un valor de $pO_2^{av} \approx 0.2$ atm.

Figura 6.14. Representación de los datos experimentales obtenidos empleando el método modificado para la determinación del número de transporte de iones óxido en condiciones reductoras, de acuerdo con la Ecuación 3.70.

Figura 6.15. Representación de los datos experimentales obtenidos para la determinación del número de transporte iónico total, empleando el método modificado según la Ecuación 3.75, bajo un gradiente de $pH_2/pH_2' \approx 0.07/0.03$ (atm/atm) con un valor fijo de $pH_2O \approx 0.005$ atm a 600 °C.

Figura 6.16. Número de transporte protónico en condiciones reductoras en función de la presión parcial de vapor de agua a 600 y 900 °C. Los símbolos abiertos y cerrados

corresponden a los valores calculados de acuerdo con los valores obtenidos por el método clásico (Ecuación 3.66) y el método modificado (Ecuaciones 3.74 – 3.79), respectivamente.

Figura 6.17. Número de transporte protónico en función de la temperatura obtenido a diferentes p_{H_2O} y con un valor promedio $p_{H_2}^{av} \approx 0.05$ atm.

Figura 6.18. Número de transporte electrónico en función de la temperatura obtenido a diferentes p_{H_2O} ($p_{H_2}^{av} \approx 0.05$ atm).

Figura 6.19. Dependencia de la conductividad protónica con la temperatura para un valor promedio de $p_{H_2}^{av} \approx 0.05$ atm, a diferentes valores de $p_{H_2O}^{av}$.

Figura 6.20. Conductividad protónica, electrónica y total para un valor promedio de $p_{H_2}^{av} \approx 0.05$ atm, a diferentes $p_{H_2O}^{av}$, obtenidas a las temperaturas de 600 y 900 °C.

Figura 6.21. Comparación de la conductividad protónica en función de la presión parcial de vapor de agua en condiciones reductoras ($p_{H_2}^{av} \approx 0.05$ atm) y condiciones oxidantes ($p_{O_2}^{av} \approx 0.2$ atm). En la inserción de la figura se representa la conductividad protónica en función de p_{H_2} para un valor fijo de $p_{H_2O} \approx 0.01$ atm, a 800 °C.

Figura 6.22. Estimación de los perfiles de concentración de defectos para los diferentes portadores de carga en función de p_{H_2O} , obtenidos al resolver los equilibrios de la química de defectos empleando las constantes de equilibrio presentadas en la Tabla 6.4.

Figura 6.23. Resultados experimentales de conductividad (símbolos discretos) comparados con los valores calculados a partir del equilibrio de la química de defectos (líneas sólidas) empleando los valores de las constantes de equilibrio y las relaciones de movilidad de la Tabla 6.4.

Figura 6.24. Resultados experimentales de los números de transporte (símbolos) comparados con los valores calculados (líneas) a partir de los equilibrios de la química de defectos, usando los valores de constantes de equilibrio y relaciones de movilidades de la Tabla 6.4.

Figura 7.1. Patrón de difracción de neutrones obtenido experimentalmente (círculos rojos) y calculado (línea negra continua) de BZCY72 recopilados a temperatura ambiente, con una longitud de onda incidente de 1.594 Å. Las posiciones de los picos de Bragg están indicadas por las barras verticales. Las flechas indican reflexiones de superestructura con una indexación de $\frac{1}{2}\{ooo\}$ ("o" representa un índice con número impar), resultante de una inclinación antifase.

Figura 7.2. Región seleccionada del patrón de difracción de neutrones de BZCY72 en perspectiva, que muestra la intensidad decreciente de la reflexión (113) de la red $R\bar{3}c$

(coordenadas hexagonales) con el aumento de la temperatura, mostrando la transición al grupo espacial $Pm\bar{3}m$.

Figura 7.3. Patrón de difracción de neutrones obtenido experimentalmente (círculos rojos) y calculado (línea negra continua) de BZCY72 recopilados a 400 °C, con una longitud de onda incidente de 1.594 Å. Las posiciones de los picos de Bragg están indicadas por las barras verticales.

Figura 7.4. Patrón de difracción de neutrones obtenido experimentalmente (círculos rojos), calculado (línea continua negra) y diferencia (línea continua azul en la parte inferior) de BZCY72 recogido a temperatura ambiente utilizando una longitud de onda incidente es 1.594 Å. Las posiciones de los picos de Bragg se indican mediante barras verticales.

Figura 7.5. Cuadrado del ángulo de inclinación octaédrico (ϕ^2) en función de la temperatura, (cuadrados, eje “y” primario), y ϕ en función de la temperatura (círculos, eje “y” secundario) ajustado con las leyes de potencia $\phi = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{0.25}$ (línea roja discontinua) y $\phi = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{0.5}$ (línea roja sólida), que representan transiciones de fase tricrítica y de segundo orden, respectivamente.

Figura 7.6. Patrón de difracción de neutrones obtenido experimentalmente (círculos rojos), calculado (línea negra continua) y diferencia (línea continua azul en la parte inferior) de BZCY72 recogido a 400 °C utilizando una longitud de onda incidente de 1.594 Å. Las posiciones de los picos de Bragg se indican mediante barras verticales.

Figura 7.7. Representación, en el eje primario, del volumen de red pseudocúbica de BZCY72 obtenida experimentalmente (símbolos) y calculada (líneas de colores), a partir de los datos de difracción de neutrones en calentamiento (símbolos rojos abiertos) y enfriamiento (símbolos cerrados azules) en vacío, y de los datos de difracción de rayos X de sincrotrón (símbolos verdes abiertos) en calentamiento en aire. Los datos calculados emplean un modelo basado en la expansión térmica y la expansión química debido a la hidratación, adoptando valores de pH_2O de 1×10^{-3} y 2×10^{-2} atm para los experimentos de DNP y RS-DRX, respectivamente. La pérdida de oxígeno que ocurre a partir de la fórmula nominal del material hidratado durante el calentamiento, determinada a partir del refinamiento de la ocupación de oxígeno de los datos de DNP, también se muestra con referencia al eje secundario (triángulos negros invertidos, con línea negra como guía visual). Los campos cristalográficos indicados en la gráfica se refieren a los grupos espaciales determinados a partir de los datos de DNP durante el ciclo de calentamiento en vacío.

Figura 7.8. Patrón de difracción de neutrones obtenido experimentalmente (círculos rojos) y calculado (línea negra continua) de BZCY72 recopilados a $-263\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una longitud de onda incidente de 1.594 \AA . Las flechas indican reflexiones de superestructura con una indexación de $\frac{1}{2}\{000\}$, resultante de una inclinación antifase.

Figura 7.9. Patrón de difracción de neutrones obtenido experimentalmente (círculos rojos), calculado (línea negra continua) y diferencia (línea azul continua en la parte inferior) de BZCY72 a $-263\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando una longitud de onda incidente de 1.594 \AA . Las posiciones de los picos de Bragg se indican mediante barras verticales.

Figura 7.10. Mapas de densidad nuclear de Fourier en el plano ac , calculados para la estructura a $-263\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el grupo espacial $Imma$, a alturas de $y = 0.25$ (imagen izquierda) e $y = 0$ (imagen derecha), que muestra la falta de densidad de dispersión atribuible a los deuterones (D).

Figura 7.11. Diagramas esquemáticos de la posición D (esferas blancas) en relación con el oxígeno (esferas rojas) y el octaedro BO_6 (amarillo) para tres temperaturas con diferentes simetrías. Hay que tener en cuenta que la ocupación estadística del sitio de la posición D es de 0.1.

Figura 7.12. Patrón de difracción de neutrones obtenido experimentalmente (círculos rojos), calculado (línea continua negra) y diferencia (línea continua azul en la parte inferior) de BZCY72 recogido al enfriar a temperatura ambiente desde alta temperatura, utilizando una longitud de onda incidente de 1.594 \AA . Las posiciones de los picos de Bragg se indican mediante barras verticales.

Figura 7.13. Anchura a media altura (FWHM) de la reflexión (400) de la celda cúbica básica durante el calentamiento (símbolos abiertos rojos) y enfriamiento (símbolos cerrados azules) de una muestra de BZCY72 hidratada en condiciones de bajo vacío. Los rombos, los triángulos y los cuadrados hacen referencia a los grupos espaciales $Imma$, $R\bar{3}c$ y $Pm\bar{3}m$, respectivamente.

Figura 8.1. Imagen de microscopía electrónica de barrido de una fractura transversal de la membrana BZCY72 sinterizada a $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 8.2. Representación de Arrhenius de la conductividad eléctrica obtenida en condiciones secas (a) y húmedas (b) de O_2 , aire, N_2 y $10\%\text{H}_2: 90\%\text{N}_2$.

Figura 8.3. Comparativa de las conductividades eléctricas totales de BZCY72 en atmósferas secas y húmedas de O_2 , aire, N_2 y $10\%\text{H}_2: 90\%\text{N}_2$.

Figura 8.4. Representación log-log clásica de la dependencia de la conductividad eléctrica en función de pO_2 para un valor fijo de $pH_2O \approx 0.022$ atm, a 600, 700 y 800 °C.

Figura 8.5. Representación alternativa de la dependencia de la conductividad eléctrica en función de pO_2 para un valor fijo de $pH_2O \approx 0.022$ atm, a temperaturas de 600, 700 y 800 °C, según la Ecuación 3.89.

Figura 8.6. (a) Representación logarítmica clásica del efecto de la humidificación sobre la dependencia de la conductividad eléctrica con pO_2 a 600 °C, para $pH_2O \approx 0.022$ y 0.0022 atm, desde condiciones muy reductoras a condiciones oxidantes; (b) ampliación de la representación logarítmica clásica en el rango entre las condiciones moderadamente reductoras y las condiciones oxidantes.

Figura 8.7. Representación de σ vs $pO_2^{1/4}$ de acuerdo con la Ecuación 3.89 a 600 °C, para $pH_2O \approx 0.022$ y 0.0022 atm.

Figura 8.8. Representación de la dependencia con la temperatura de la constante de equilibrio de hidratación.

Figura 8.9. Representación de las conductividades parciales de iones óxido, protones y huecos electrónicos en función de pH_2O a 800°C ((a) y (b)) y 600°C ((c) y (d)); $pO_2 = 0.2$ atm para (a) y (c), y $pO_2 = 10^{-5}$ atm para (b) y (d).

Figura 8.10. Representación de Arrhenius de las conductividades parciales para $pH_2O = 0.022$ atm, con las condiciones de (a) $pO_2 = 0.2$ atm y (b) $pO_2 = 10^{-5}$ atm.

Figura 8.11. Configuración simplificada de la muestra con presencia de una resistencia variable en paralelo, bajo diferentes condiciones de gradientes controlados de pO_2 y pH_2O . La fuerza electromotriz resultante se ajusta de acuerdo al modelo desarrollado en la sección 3.4.

Figura 8.12. Representación de los números transporte protónico (a) y electrónico por huecos (b), determinados por el modelo de química de defectos (símbolos con relleno) y empleando el método de fuerza electromotriz modificado (símbolos sin relleno) en función de la pH_2O , para $pO_2 = 0.2$ atm.

Figura 8.13. Representación de los números de transporte protónico, de ion óxido y electrónico tipo p en función de la temperatura, para una condición de humedad de $pH_2O = 0.022$ atm, con las condiciones de (a) $pO_2 = 0.2$ atm y (b) $pO_2 = 10^{-5}$ atm.

Figura 8.14. Representación 3D de los números de transporte protónico (a) – (d), de iones óxido (e) – (h) y de huecos electrónicos (i) – (l), en función de pO_2 y pH_2O , entre 600 – 900 °C.

Figura 9.1. Patrón de difracción de neutrones obtenido experimentalmente (círculos rojos) y calculado (línea continua negra) de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ con (a) $x = 0.225$ y (b) $x = 0.445$, recogidos a temperatura ambiente, con una longitud de onda incidente de 1.594 \AA . Las flechas indican reflexiones de superestructura con una indexación de $\frac{1}{2}\{000\}$, resultante de una inclinación antifase.

Figura 9.2. Patrones de difracción de neutrones obtenidos experimentalmente (círculos rojos), calculados (línea negra continua) y diferencia (línea continua azul en la parte inferior) de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ para (a) $x = 0.225$ y (b) $x = 0.445$, obtenidos a temperatura ambiente, utilizando una longitud de onda incidente de 1.594 \AA . Las posiciones de los picos de Bragg se indican mediante barras verticales.

Figura 9.3. Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética por unidad de fórmula en un campo magnético aplicado de 100 mT para los miembros de la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ $x = 0.225$ (círculos amarillos), 0.445 (triángulos verdes), 0.675 (diamantes rojos) y 0.9 (cuadrados azules). En la imagen insertada se muestran las correspondientes gráficas de χ^{-1} frente a la temperatura.

Figura 9.4. Cuadrado del ángulo de inclinación octaédrico (ϕ^2) para $x = 0.445$ en función de la temperatura (cuadrados, eje de ordenadas primario) y ϕ en función de la temperatura (círculos, eje de ordenadas secundario), ajustado con la ley de potencia $\phi = \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{0.5}$, lo que sugiere una transición de fase de segundo orden.

Figura 9.5. Constantes de red pseudo-cúbica de la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ determinadas a partir de los datos de difracción de neutrones (ND) al calentar en condiciones de bajo vacío, y a partir de los datos de difracción de rayos X de radiación sincrotrón (SXR) al calentar en aire sintético.

Figura 9.6. Gráficas de termogravimetría para la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en atmósfera de $100\% \text{ CO}_2$ con una velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura 9.7. Representaciones de Arrhenius de la conductividad total para la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en (a) aire seco y (b) N_2 seco.

Figura 9.8. Comparaciones de las representaciones de Arrhenius obtenidas de la conductividad total en aire seco y N_2 seco para (a) $x = 0$ y 0.225 y (b) $x = 0.445$, 0.675 y 0.9 .

Figura 9.9. Dependencia de la conductividad total con la temperatura para la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en (a) y (b) aire seco y húmedo ($p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0.023 \text{ atm}$), para (a) x

= 0 y 0.225 y (b) $x = 0.445, 0.675$ y 0.9 , y en (c) y (d) N_2 seco y húmedo ($p_{H_2O} \approx 0.023$ atm) para (c) $x = 0$ y 0.225 y (d) $x = 0.445, 0.675$ y 0.9 .

Figura 10.1. Mejora porcentual de los criterios de refinamiento de Rietveld $R_{Bragg} \left\{ \left(\frac{R_{B,vac} - R_{B,sep}}{R_{B,vac}} \right) \times 100 \right\}$ mostrado como círculos, y χ^2 (cuadrados), de la serie $Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-x}Pr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$, al comparar el mecanismo de distribución ($R_{B,sep}, \chi_{B,sep}^2$) y el mecanismo de vacantes ($R_{B,vac}, \chi_{B,vac}^2$). Los resultados mostrados en color verde emplean el mecanismo de distribución de compensación de carga solo con Pr, y en color azul, con un mecanismo de distribución de catión múltiple; las composiciones empleadas se muestran en la Tabla 10.1. Los datos se determinaron a partir de la difracción de neutrones a 300 °C.

Figura 10.2. Variación térmica de la susceptibilidad magnética para el miembro $x = 1$ de la serie $Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-x}Pr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$ en un campo aplicado de 100 mT. La figura insertada muestra χ^{-1} vs T, donde la línea roja se refiere al mejor ajuste ($r^2 = 0.99999$) de los datos obtenidos entre -243 °C y temperatura ambiente.

Figura 10.3. Patrones de difracción de neutrones obtenidos experimentalmente (círculos rojos), calculados (línea negra continua) y diferencia (línea continua azul en la parte inferior de cada gráfico) para (a) $x = 0.2$ a $T = 40$ °C, (b) $x = 0.4$ a temperatura ambiente, (c) $x = 0.6$ a 65 °C y (d) $x = 0.8$ a 65 °C. En todas las representaciones se indican las posiciones de los picos de Bragg con barras verticales.

Figura 10.4. Campos de fase de la serie $Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-x}Pr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$ determinados a partir de los datos de DNP.

Figura 10.5. Cuadrado del ángulo de inclinación octaédrica (ϕ^2) del miembro $x = 0.8$ de la serie $Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-x}Pr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$ en función de la temperatura (cuadrados, eje de ordenadas primario) y ϕ como función de la temperatura (círculos, eje de ordenadas secundario).

Figura 10.6. Constantes de red pseudocúbica de la serie $Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-x}Pr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$ determinadas a partir de datos de DNP al calentar en bajo vacío y a partir de datos de RS-DRX al calentar en aire sintético.

Figura 10.7. Diagrama esquemático del contenido de oxígeno en función de la temperatura y el contenido de Pr (x) para la serie $Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-x}Pr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$.

Figura 10.8. Diagrama de termogravimetría de la serie $Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-x}Pr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$, realizado en 100% CO_2 con una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹.

Figura 10.9. Espectros de impedancia a 300 °C en N₂ húmedo y seco, y a 900 °C en N₂ húmedo (figura insertada), para la composición $x = 0.8$ de la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Los números mostrados en las representaciones de los espectros se refieren a \log_{10} de la frecuencia.

Figura 10.10. Representaciones de Arrhenius de la conductividad total para la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en (a) aire seco y (b) N₂ seco. Comparaciones de conductividades en aire seco y N₂ seco para (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.6$ y (e) $x = 1.0$.

Figura 10.11. Comparación de la conductividad total frente a la temperatura para miembros de la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en aire seco y húmedo (a)–(c), y N₂ seco y húmedo (d)–(f).

Listado de Tablas

Listado de Tablas

Tabla 3.1. Esquema de la notación de Kröger-Vink para defectos puntuales en sólidos.

Tabla 5.1. Densidades relativas obtenidas para las muestras SZY sinterizada a 1600 °C y SZY-Zn sinterizadas en el rango de temperaturas de 1300 – 1500 °C.

Tabla 5.2. Tamaño de grano promedio de las muestras SZY sinterizada a 1600 °C y SZY-Zn sinterizadas en el rango de temperaturas de 1300 – 1500 °C.

Tabla 5.3. Parámetros estructurales obtenidos a partir de los refinamientos Rietveld empleando los difractogramas de rayos X (PDF No. 44-0161, grupo espacial Pnma) para las muestras SZY-Zn sinterizadas en el rango de 1300 – 1500 °C y la muestra SZY sinterizada a 1600 °C.

Tabla 5.4. Longitudes de enlace para las muestras SZY-Zn sinterizadas entre 1300 – 1500 °C y la muestra SZY sinterizada a 1600 °C.

Tabla 5.5. Energías de activación de grano ($E_{a,B}$), límite de grano ($E_{a,GB}$) y total ($E_{a,T}$) y permitividad relativa (ϵ_r) obtenidas en condiciones de oxígeno húmedo, para las muestras SZY-Zn sinterizadas entre 1300 – 1500 °C y la muestra SZY sinterizada a 1600 °C.

Tabla 6.1. Composición de los gases aplicados a cada cámara para la determinación del número de transporte de iones óxido en el intervalo 600 – 900 °C.

Tabla 6.2. Composición de los gases aplicados en cada cámara para la determinación del número de transporte iónico total en función de pH_2O en el rango 600 – 900 °C. Además, se muestran los valores obtenidos de $E_{OBS-OCV}$ a la temperatura de medida de 700 °C.

Tabla 6.3. Composición de los gases aplicados a cada cámara para la determinación del número de transporte iónico total en función de pH_2 en el rango 600 – 900 °C. Además, se muestran los valores obtenidos de $E_{OBS-OCV}$ a la temperatura de medida de 800 °C.

Tabla 6.4. Valores de constantes de equilibrio y relación entre movilidades de diferentes portadores de carga, empleados para la determinación de los perfiles de defectos y las conductividades. Se muestran algunos resultados publicados previamente en la literatura para su comparación.

Tabla 7.1. Parámetros estructurales, distancias interatómicas seleccionadas y factores de calidad de refinamiento obtenidos para BZCY72 a partir de datos obtenidos de DNP a tres temperaturas representativas.

Tabla 8.1. Valores de la constante de equilibrio de las reacciones de hidratación obtenidas a diferentes temperaturas.

Tabla 9.1. Parámetros estructurales, distancias interatómicas de hasta 3.5 Å y factores de calidad para $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ obtenidos de los datos de DNP recogidos a temperatura ambiente.

Tabla 9.2. Datos magnéticos para la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$: constante de Curie (C), constante de Weiss (θ) y paramagnetismo independiente de la temperatura (χ_0), obtenidos a partir del ajuste de la susceptibilidad magnética experimental a la Ecuación 9.1; momento magnético (μ) calculado como $\sqrt{8C}$.

Tabla 9.3. Coeficientes de expansión térmica para la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, determinados en aire.

Tabla 9.4. Energía de activación de la conductividad eléctrica para la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en función de la concentración de Pr, en atmósferas de aire y N_2 , seco y húmedo, en el rango de temperatura 250 – 500 °C.

Tabla 10.1. Composiciones de las fases y posibles mecanismos de compensación en la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Tabla 10.2. Parámetros estructurales, distancias interatómicas y factores de calidad para miembros seleccionados de la serie de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ obtenidos a partir de datos de DNP.

Tabla 10.3. Energía de activación (E_a) de la conductividad eléctrica para $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en función de la concentración de Pr, en aire seco y húmedo y N_2 seco y húmedo, en el rango de temperatura 250 – 450 °C.

Listado de abreviaturas

Listado de abreviaturas

ABO₃	Fórmula química de perovskita
AFCs	Pilas de combustible alcalinas (Alkaline Fuel Cells)
ATD	Análisis térmico diferencial
BCY20	BaCe _{0.8} Y _{0.2} O _{2.9} , cerato de bario dopado con itria
BNEF	Asesoría independiente de mercados energéticos de la compañía Bloomberg (Bloomberg New Energy Finance, por sus siglas en inglés)
BZCY	Zirconato-cerato de bario dopado con itrio
BZCY72	Zirconato-cerato de bario dopado con itrio, BaZr _{0.7} Ce _{0.2} Y _{0.1} O _{3-δ}
BZCY72–BPY	Solución sólida de zirconato-cerato de bario dopado con itrio y praseodimio
CCUS	Técnicas de captura, uso y almacenamiento del carbono (Carbon Capture, Use and Storage)
CET	Coefficiente de expansión térmica
DNP	Difracción de neutrones en polvo
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
FWHM	Anchura completa a la media altura (full width half maximum) de los picos de difracción
LTEs	Electrolizadores de baja temperatura (Low Temperature Electrolysers)
MCFCs	Pilas de combustible de carbonatos fundidos (Molten Carbonate Fuel Cells)
MDA	Deshidroaromatización del metano (Methane dehydroaromatization)
NAFION	Nombre comercial de membranas de un fluoropolímero a base de tetrafluoroetileno sulfonado
NASA	Administración estadounidense de Aeronáutica y el Espacio (National Aeronautics and Space Administration)
NO_x	Óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO ₂)
PAFC	Pila de combustible de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cells)

PCEC	Electrolizador cerámico de conducción protónica (Protonic Ceramic Electrolyser Cell)
PCFC	Pila de combustible cerámica protónica (Protonic Ceramic Fuel Cell)
PEMFC	Pila de combustible de membrana de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
RS-DRX	Difracción de rayos X de radiación sincrotrón
SOEC	Electrolizador de óxido sólido (Solid Oxide Electrolysis Cell)
SOFC	Pila de combustible de óxido sólido (Solid oxide fuel cell).
SZY	$\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, Zirconato de estroncio dopado con itria
TG	Análisis termogravimétrico
UE	Unión Europea
WDS	Espectroscopía por dispersión de longitud de onda de rayos X (Wavelength Dispersive Spectroscopy)
JCPDS	Base de datos de patrones de difracción estándar obtenidos por difracción de rayos X (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).
YSZ	Zirconia estabilizada con itria

Listado de símbolos

Listado de símbolos

A	Área de los electrodos
A_B	Área efectiva de todos los granos
a, b, c	Parámetros de red de la estructura perovskita
$a_{0,T}$	Parámetro de celda a la temperatura genérica T
$a_{0,300}$	Parámetro de celda a la temperatura de 300 K
C	Constante de Curie ($C = 30,22 \mu\text{B}$)
C_B	Capacidad asociada al proceso de grano
C_{GB}	Capacidad asociada al proceso de límite de grano
c_i	Concentración de la especie cargada i
$c_i(\mathbf{x})$	Concentración de la especie cargada i en la posición \mathbf{x} de la capa de cargas espaciales
$c_i(\infty)$	Concentración de la especie cargada i en el interior del grano
d	Distancia interplanar de la red cristalina
δ_{GB}	Espesor medio de un límite de grano individual
ΔG	Variación de la energía libre de Gibbs
ΔH	Diferencia de entalpía
ΔH_{hyd}	Diferencia de entalpía de hidratación
$\Delta\phi(\mathbf{x})$	Diferencia de potencial electrostático en la posición genérica \mathbf{x} de la zona de cargas espaciales en relación con el interior de grano
$\Delta\phi(0)$	Valor de la barrera de potencial en la interfase “core”-capa de cargas espaciales
E	Valor real de voltaje de una pila en las condiciones de operación, considerando todas las pérdidas eléctricas
E_a	Energía de activación
$E_{a,B}$	Energía de activación de grano
$E_{a,GB}$	Energía de activación de límite de grano
$E_{a,T}$	Energía de activación de total

E_{direct}	Fuerza electromotriz bajo las condiciones de flujo directo
E_{Nernst}	Potencial de Nernst
E_o	Voltaje máximo que se puede producir entre el cátodo y el ánodo de una pila cuando el sistema está en equilibrio
E_{obs}	Fuerza electromotriz observada medida directamente
$E_{reverse}$	Fuerza electromotriz bajo las condiciones de flujo inverso
E_{th}	Fuerza electromotriz teórica bajo la aproximación de que los electrodos no son polarizables
e^-	Electrón
e'	Electrón libre en notación Kröger Vink
ε	Rendimiento termodinámico real de la pila
ε_{max}	Rendimiento termodinámico ideal de la pila
F	Constante de Faraday, que equivale a la carga de 1 mol de electrones (96485.33 C/mol ⁻¹)
f_{GB}	Frecuencia de relajación del proceso de conducción de límite de grano
H	Campo magnético aplicado
h^\bullet	Hueco electrónico libre en notación Kröger Vink
H^+	Protón
η_{act}	Pérdidas de voltaje por polarización relacionadas con la energía de activación de las reacciones electroquímicas en los electrodos de la pila
η_m	Pérdidas de voltaje por polarización por concentración como resultado de la limitación de las velocidades de transporte de masa de los reactantes y productos
η_{ohm}	Pérdidas de voltaje por polarización óhmica
$I(t)$	Intensidad de corriente que atraviesa el sistema
k	Constante de Boltzmann ($k = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
K_o	Constante de equilibrio de la reacción de oxidación
K_w	Constante de equilibrio de la reacción de hidratación

L	Espesor de la muestra
L_B	Espesor asociado a la suma todos los granos del material
λ	Longitud de onda
λ^*	Espesor de la capa de cargas espaciales
M	Medida de la magnetización en continua
m_{agua}	Masa aparente de la muestra sumergida en el agua
m_{aire}	Masa de la muestra seca (pesada en aire)
μ	Momento magnético
μ_i	Movilidad de la especie cargada i
n	Número de moles de electrones intercambiados por mol de producto
N_{GB}	Número total de límites de grano de la muestra
OH^\bullet	Grupo hidroxilo en notación Kröger Vink (portadores protónicos)
O_O^x	O^{2-} en sitio natural de la red en notación Kröger Vink
pH_2	Presión parcial de hidrógeno
pH_2^{av}	Presión parcial de hidrógeno promedio
pH_2O	Presión parcial de agua
pH_2O^{av}	Presión parcial de agua promedio
pO_2	Presión parcial de oxígeno
pO_2^{av}	Presión parcial de oxígeno promedio
ρ_{agua}	Densidad del agua a temperatura ambiente
ρ_B	Resistividad del proceso de conducción del interior del grano
$\rho_{i,B}$	Resistividad de interior de grano de la especie i
q_i	Carga de la especie cargada i
r_A	Radio iónico del catión en el sitio A de la perovskita
R_{aux}	Resistencia variable en paralelo con la celda electroquímica
r_B	Radio iónico del catión en el sitio B de la perovskita
\bar{r}_B	Radio medio de los sitios catiónicos

R_B	Resistencia atribuida al proceso de conducción de interior de grano (bulk)
R_e	Resistencia asociada al transporte de electrones (o huecos electrónicos)
R_{GB}	Resistencia total atribuida a la contribución de límite de grano
R_H	Resistencia asociada al transporte protónico
R_j	Resistencia asociada al transporte del portador j
r_o	Radio iónico del ion óxido
\bar{r}_o	Radio medio de los iones óxido
R_o	Resistencia asociada al transporte de iones óxido
R_T	Resistencia total del material
$R_{\eta H}$	Resistencia de polarización de electrodo asociada a la reacción de los protones
$R_{\eta O}$	Resistencia de polarización de electrodo asociada a la reacción de los iones óxido
σ	Conductividad
σ_B	Conductividad del proceso del grano
σ_{GB}	Conductividad específica de límite de grano
σ_{GB}^{app}	Conductividad aparente de límite de grano
σ_h	Conductividad de huecos electrónicos
σ_h^0	Conductividad de huecos electrónicos a $pO_2 = 1 \text{ atm}$ y $pH_2O = 0 \text{ atm}$
σ_H	Conductividad protónica
σ_H^0	Conductividad protónica a $pH_2O = 1 \text{ atm}$
σ_i	Conductividad de la especie cargada i
σ_j	Conductividad del portador j
σ_0	Término pre-exponencial de la conductividad de un material conductor iónico
σ_T	Conductividad total
σ_V	Conductividad de iones óxido
σ_V^0	Conductividad de iones óxido a $pH_2O = 0 \text{ atm}$

t	Factor de tolerancia de Goldschmidt
T_c	Temperatura de transición
t_H	Número de transporte protónico
t_e	Número de transporte electrónico
t_{ion}	Número de transporte iónico total
t_{ion}^{app}	Número de transporte iónico aparente
t_j	Número de transporte asociado al portador j
t_o	Número de transporte de iones óxido
V	Volumen de la celda unitaria
$V(t)$	Potencial eléctrico dependiente del tiempo
V_O^\bullet	Vacante en sitio O (2-) en notación Kröger Vink
ω_{max}	Frecuencia del máximo de impedancias que relaciona la resistencia y la capacitancia
ϕ	Ángulo de inclinación octaédrico
χ	Susceptibilidad magnética molar
χ_0	Paramagnetismo independiente de la temperatura
Y'_B	Y^{3+} en sitio B (4+) en notación Kröger Vink
$Z(\omega)$	Impedancia dependiente de la frecuencia
Z'	Componente real de la impedancia eléctrica
Z''	Componente imaginaria de la impedancia eléctrica

Índice

Summary	i
Resumen	v
Listado de Figuras	x
Listado de Tablas	xxiii
Listado de abreviaturas	xxvi
Listado de símbolos	xxix
Índice	xxxiv
Capítulo 1	1
1. Introducción	2
1.1 Papel del hidrógeno en la transición energética	2
1.2 Pilas de Combustible	4
1.2.1 Principios de operación de una pila de combustible	5
1.2.2 Ventajas de las pilas de combustible	8
1.2.3 Tipos de pilas de combustible	9
1.2.4. Pilas de combustible cerámicas de conducción protónica	10
1.2.4.1. Funcionamiento de las PCFCs	11
1.2.4.2. Ventajas e inconvenientes de las PCFCs	11
1.3. Electrolizadores de alta temperatura	12
1.3.1. Electrolizadores cerámicos de conducción protónica	13
1.4. Materiales cerámicos para uso de electrodos y electrolitos	15
1.4.1. Propiedades eléctricas	15
1.4.2. Materiales cerámicos de conducción protónica	17
1.4.3. Conductores protónicos de tipo perovskita	17
1.4.4. Perovskitas de conducción protónica basadas en zirconatos y ceratos	18
1.5. Referencias	21
Capítulo 2	31
2. Motivación y desarrollo del trabajo	32
2.1. Referencias	36
Capítulo 3	39
3. Principios fundamentales	40
3.1. Química de defectos de los materiales	40
3.1.1. Estructura perovskita	40
3.1.2. Condiciones de equilibrio	42
3.2. Modelo de brick layer	44
3.3. Modelo de la capa de cargas espaciales	48
3.4. Determinación de los números de transporte por el método de fuerza electromotriz modificado. 52	
3.4.1. Fundamentos teóricos para la determinación de los números de transporte	52

3.4.2. Determinación de los números de transporte en condiciones oxidantes	57
3.4.2.1. Determinación del número de transporte protónico	58
3.4.2.2. Determinación del número de transporte de iones óxido.....	60
3.4.3. Determinación del número de transporte en condiciones reductoras	61
3.4.3.1. Determinación del número de transporte de ion óxido	63
3.4.3.2. Determinación del número de transporte iónico total.....	64
3.5. Determinación de las conductividades parciales por el método de química de defectos.....	65
3.6. Referencias	69
Capítulo 4	74
4. Procedimiento experimental	75
4.1. Métodos de síntesis.....	75
4.1.1. Síntesis por vía cerámica o reacción en estado sólido convencional.....	75
4.1.2 Síntesis por vía no convencional: método de Pechini	78
4.2. Conformado de las piezas en verde.....	82
4.2.1. Prensado uniaxial.....	82
4.2.2. Prensado isostático	83
4.3. Sinterización	83
4.3.1. Variables de control de la sinterización	84
4.4. Caracterización estructural y microestructural	85
4.4.1. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG)	85
4.4.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	85
4.4.3. Difracción de neutrones en polvo (DNP)	86
4.4.4. Radiación sincrotrón de rayos X (RS-DRX).....	87
4.4.5. Medida de la susceptibilidad magnética	88
4.4.6. Dilatometría	89
4.4.7. Densidad geométrica y aparente	89
4.4.8. Microscopía electrónica de barrido	90
4.5. Caracterización eléctrica	91
4.5.1. Preparación de muestras para medidas eléctricas	91
4.5.2. Espectroscopía de impedancias	91
4.5.3. Método de fuerza electromotriz modificado para la determinación de las transporte eléctrico.	94
4.5.4. Método de química de defectos en diferentes condiciones de pO_2 y pH_2O para la determinación de las componentes de transporte eléctrico.....	98
4.6. Referencias	99
Capítulo 5	102
5. Efecto de las condiciones de sinterización en las propiedades eléctricas de $SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	103
5.1. Introducción	103
5.2. Procedimiento experimental	103

5.3. Resultados y discusión.....	104
5.3.1. Formación de fases, estructura y microestructura.....	104
5.3.2. Propiedades eléctricas del interior de grano y del límite de grano.....	109
5.3.3. Análisis de las propiedades del límite de grano según el modelo de Brick Layer.....	114
5.3.4. Análisis de las propiedades del límite de grano a partir del modelo de la capa de cargas espaciales.....	118
5.4. Conclusiones.....	122
5.5. Referencias.....	123
Capítulo 6	127
6. Análisis de los números de transporte eléctrico en $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	128
6.1. Introducción.....	128
6.2. Procedimiento experimental.....	128
6.3. Resultados y discusión.....	129
6.3.1. Caracterización de fases.....	129
6.3.2. Componentes eléctricas en condiciones oxidantes.....	130
6.3.2.1. Números de transporte en condiciones oxidantes secas.....	130
6.3.2.2. Números de transporte en condiciones oxidantes húmedas.....	134
6.3.3. Componentes eléctricas en condiciones reductoras.....	140
6.3.3.1. Números de transporte eléctrico en condiciones reductoras.....	140
6.3.3.2. Conductividad protónica y electrónica bajo condiciones reductoras.....	146
6.4. Conclusiones.....	154
6.5. Referencias.....	155
Capítulo 7	158
7. Análisis estructural de $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	159
7.1. Introducción.....	159
7.2. Procedimiento experimental.....	159
7.3. Resultados y discusión.....	160
7.3.1. Caracterización de la estructura a temperatura ambiente.....	160
7.3.2. Caracterización de la estructura y evolución con la temperatura.....	165
7.3.3. Ubicación de los sitios de deuterón.....	170
7.3.4. Expansión química y térmica.....	172
7.4. Conclusiones.....	177
7.5. Referencias.....	179
Capítulo 8	183
8. Estudio de las conductividades parciales del compuesto $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	184
8.1. Introducción.....	184
8.2. Procedimiento experimental.....	185
8.3. Resultados y discusión.....	185
8.3.1. Caracterización de fases y microestructura.....	185

8.3.2. Estudio de la conductividad total y conductividades parciales	186
8.3.2.1. Conductividad total	186
8.3.2.2. Conductividades parciales	188
8.3.3. Números de transporte eléctrico	195
8.4. Conclusiones	200
8.5. Referencias	201
Capítulo 9	204
9. Estructuras y propiedades eléctricas del sistema $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	205
9.1. Introducción	205
9.2. Procedimiento experimental	206
9.3. Resultados y discusión	207
9.3.1. Formación de fases y estructuras a temperatura ambiente	207
9.3.2. Medidas magnéticas y estado de oxidación de Pr	211
9.3.3. Transiciones de fase y campos de fase	213
9.3.4. Evolución térmica en aire y CO_2	215
9.3.5. Conductividad eléctrica	219
9.4. Conclusiones	224
9.5. Referencias	226
Capítulo 10	230
10. Estructuras y propiedades eléctricas del sistema deficiente en Ba, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	231
10.1. Introducción	231
10.2. Procedimiento Experimental	232
10.3. Resultados y discusión	233
10.3.1. Formación de fases, campos de fases y distribución de cationes	233
10.3.2. Comportamiento térmico en CO_2	244
10.3.3. Conductividad eléctrica	245
10.4. Conclusiones	251
10.5. Referencias	252
Capítulo 11	255
11. Conclusiones	256
Apéndice: Listado de Publicaciones	260

Capítulo 1

Introducción

Capítulo 1

Introducción

- 1.1. Papel del hidrógeno en la transición energética**
- 1.2. Pilas de combustible**
- 1.3. Electrolizadores cerámicos**
- 1.4. Materiales cerámicos para uso de electrodos y electrolitos en celdas cerámicas protónicas**
- 1.5. Referencias**

1. Introducción

1.1 Papel del hidrógeno en la transición energética

Las sociedades actuales forman parte de un mundo cada vez más globalizado, con una creciente demanda energética dependiente principalmente de los combustibles fósiles, como el petróleo, el gas natural o el carbón, cuya duración es limitada y que contribuyen de forma determinante a las emisiones de CO₂ y NO_x. Estos gases son los principales causantes del efecto invernadero y del correspondiente calentamiento global de la tierra, así como otros fenómenos nocivos como el smog fotoquímico y la lluvia ácida. La producción y el consumo de energía en todos los sectores económicos contribuyen con más del 75 % de las emisiones de gases de efecto invernadero en la Unión Europea (UE) [1]. Por otro lado, existen diversos factores socioeconómicos que hacen que los precios de los combustibles sean altamente fluctuantes y dependientes de la situación de conflicto de los países productores, dando lugar a una gran inestabilidad y existiendo un alto riesgo de generar una crisis energética global.

Por tanto, es indispensable realizar un cambio hacia un modelo energético alternativo que sea sostenible, eficiente y limpio [2]. En ese contexto, las pilas de combustibles surgieron como una de las más importantes alternativas para la conversión limpia y eficiente de la energía química procedente de un combustible líquido o gaseoso en energía eléctrica [3-9]. Asimismo, el hidrógeno como vector de energía es considerado como una de las alternativas más interesantes para sustituir a los combustibles convencionales. En la actualidad, la producción de hidrógeno se realiza principalmente a partir de combustibles fósiles, la cual tiene lugar generalmente sin medidas de mitigación de emisiones. Además, debido a que los combustibles fósiles son cada vez más escasos y más difíciles de extraer, se produce un precio cada vez más elevado para los hidrocarburos derivados de los mismos. Por estas razones, surge la necesidad de integrar los métodos de conversión de hidrógeno dentro de un sistema energético sostenible. En este marco, la tecnología del hidrógeno verde está surgiendo como alternativa energética frente a los combustibles fósiles [10], con el objetivo de obtener la neutralidad climática en 2050 y alcanzar los objetivos del Acuerdo de París [11-13].

Hidrógeno verde (hidrógeno renovable, según las nuevas definiciones de la UE [14]) es aquel que es producido mediante la electrólisis del agua usando electricidad procedente de energías renovables [15-18]. Para ello, se produce la descomposición del agua en sus moléculas de oxígeno e hidrógeno, requiriendo un aporte de energía eléctrica a partir de fuentes de origen renovable [19,20]. Sin embargo, el desarrollo del hidrógeno verde todavía se encuentra en un estado inicial, requiriéndose un aumento significativo de la generación mediante energías renovables para producir su despliegue real. En este sentido, se ha

producido un impulso considerable, plasmado en diversas estrategias nacionales e internacionales como la Hoja de Ruta del Hidrógeno de la UE, el Plan Nacional Integrado de Energía y Clima 2021-2030, o la Estrategia de Descarbonización a Largo Plazo 2050 [12,17,21,22]. Los últimos avances en este sentido han permitido que las tecnologías renovables hayan producido en 2021 el 47 % de toda la electricidad generada en España, siendo la energía eólica y la solar las principales fuentes de generación eléctrica [23, 24].

Para conseguir la implantación del hidrógeno renovable es necesario reducir sus costes de producción, para que sea competitivo económicamente con las tecnologías actuales [15]. El hidrógeno verde es, a nivel mundial, entre dos y cinco veces más caro que el hidrógeno gris (la forma más común con la que se genera hidrógeno, a partir del gas natural, o metano, mediante reformado con vapor) o el hidrógeno azul (el carbono generado por el reformado con vapor es sometido a técnicas de captura, uso y almacenamiento (CCUS), permitiendo reducir las emisiones de CO₂ hasta en un 95%) [10,25,26]. Las previsiones realizadas con anterioridad a la invasión de Ucrania consideraban que, en España, en 2026, el hidrógeno verde podría llegar a ser más barato que el azul [23]. En este sentido, observando los precios del gas natural en el primer semestre de 2022, en ese momento, el hidrógeno verde se encontraba cerca de ser la opción más barata de producción de hidrógeno en muchas regiones del mundo [25]. En cambio, debido a una caída en los precios del gas desde su actualización del segundo semestre de 2022, el coste normalizado promedio del hidrógeno azul ha sido un 59% más barato que el verde, para los proyectos financiados en 2023 [27]. Sin embargo, a pesar de todas las fluctuaciones geopolíticas surgidas en los últimos dos años, el informe de Bloomberg New Energy Finance (BNEF) [28], considera que en 2030 el coste de producir hidrógeno verde en España y en países como China, Brasil, India y Suecia será más barato que el de producir hidrógeno gris en las plantas ya existentes. Además, se estima que el hidrógeno verde será más barato de obtener que el hidrógeno azul, utilizando electrolizadores alcalinos, en China para 2028 y en Occidente en 2030, siendo Brasil el país donde se producirá de forma más barata a partir de energía eólica terrestre y con un electrolizador fabricado en algún país occidental.

En este escenario, cabe decir que también los yacimientos de los materiales necesarios para la fabricación de electrolizadores son un recurso limitado, concentrado en pocas zonas geográficas, por lo que, dada la dependencia originada con respecto a estos minerales, es imprescindible crear una nueva red de colaboración internacional para garantizar su suministro a escala global [29,30]. Debido a estas dificultades, la comunidad científica está investigando intensamente en la búsqueda de materiales más abundantes y baratos [31–36], en la reducción de la cantidad de materias primas empleada en los sistemas

[37,38], en el aumento de su estabilidad y durabilidad [39] y en su reciclaje [40], dentro de un marco de economía circular para garantizar la sostenibilidad [40,41].

1.2 Pilas de Combustible

Hace casi 200 años, en 1839, Sir William Robert Grove [42] demostró la posibilidad de generar corriente eléctrica a partir de la reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno. Grove observó que la reacción del hidrógeno en el electrodo negativo combinada con la del oxígeno en el electrodo positivo generaba una corriente eléctrica. Sin embargo, no fue hasta 1960 cuando la NASA encontró una utilidad a este fenómeno. Más de medio siglo después del diseño de Grove, en 1899, Nernst [43] descubrió que se podían utilizar también electrolitos sólidos en este tipo de dispositivo electroquímico, centrándose sus estudios en la zirconia estabilizada. Sin embargo, no fue hasta 1930 cuando Baur y Preis [44] construyeron la primera pila de combustible de óxido sólido con zirconia estabilizada como electrolito, Fe o C como ánodo, Fe_3O_4 como cátodo y usando combustibles de H_2 o CO. En 1943, Wagner [45] identificó la conducción en la zirconia a través del transporte de iones O^{2-} , lo que contribuyó de forma determinante a la investigación en este campo, hasta que finalmente en 1960 la NASA decidió su empleo en las misiones Géminis y Apolo [46].

En paralelo, en los años 60 se progresó en investigaciones con mayor éxito con pilas alcalinas, lo que produjo un estancamiento en el desarrollo de las pilas de óxido sólido. Posteriormente, en la década de los 70, se desarrollaron las pilas de ácido fosfórico que sustituyeron a las pilas alcalinas para centrales eléctricas estacionarias. Al mismo tiempo, se empezó a desarrollar la tecnología de reformadores de hidrocarburos y, por otro lado, General Motors desarrolló el primer vehículo de pila de combustible del mundo impulsado por hidrógeno, la Electrovan [47], que funcionaba con un depósito de hidrógeno líquido y otro de oxígeno líquido que reaccionaban en la celda de combustible. En los años 80 y 90, las pilas de carbonatos fundidos, y posteriormente las de óxido sólido, consiguieron una mayor eficiencia global debido al aprovechamiento del calor generado. Sin embargo, la corta vida útil que se consiguió con sus prototipos impidió que salieran al mercado. En los años 90, surgieron las pilas de membrana polimérica, como resultado del desarrollo de polímeros estables conductores de protones (NAFION), y los avances en catalizadores, que mejoraron la durabilidad y el rendimiento [48-50].

Aunque en la actualidad ya existen pilas de combustible que pueden ser usadas en aplicaciones de alta potencia como estaciones de generación eléctrica, propulsión de vehículos, sistemas de calentamiento de edificios, o en aplicaciones de baja potencia, todavía existen dificultades para su implantación masiva en comparación con los métodos de obtención de energía basados en combustibles fósiles. Las razones de la lenta introducción

en el mercado incluyen la escasa infraestructura de hidrogeneras (que producen su hidrógeno in situ) e hidrolíneas (instalaciones que no producen el hidrógeno pero les llega a través de camiones o mediante una red de distribución), insuficientes plantas de fabricación comerciales de pilas de combustible, una necesidad de una legislación prioritaria y normativa específica al respecto, y mejores políticas fiscales y económicas, más allá de subvenciones [51-54]. Sin embargo, cabe decir que, en los últimos años, la situación ha mejorado mucho, hasta el punto que, a finales de diciembre de 2021, se contabilizaban un total de 685 estaciones de repostaje de hidrógeno para vehículos, operativas en el mundo. Por otro lado, muy recientemente, en diciembre de 2023, Symbio [55] inauguró la primera gigafactoría de producción de pilas de combustible en Europa ubicada en Saint-Fons (Francia), que cuenta con una capacidad de producción de 16.000 unidades anuales, y prevé alcanzar 50.000 unidades en 2026. Además, se une a la mejora, un mayor reconocimiento a proyectos pioneros y singulares de hidrógeno renovable (Programa H2 PIONEROS) [56], con la realización de una segunda convocatoria en el marco del Componente 9 Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia en julio de 2023 y la aprobación en septiembre de 2023 del Reglamento (UE) 2023/1804 del Parlamento Europeo y del Consejo de 13 de septiembre de 2023 relativo a la implantación de una infraestructura para los combustibles alternativos y por el que se deroga la Directiva 2014/94/UE [57].

1.2.1 Principios de operación de una pila de combustible

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía liberada procedente de las reacciones químicas de un combustible y un oxidante en energía eléctrica y calor de forma eficiente. El proceso electroquímico mediante el cual se transforma la energía química en eléctrica está relacionado con reacciones de oxidación-reducción de manera análoga a las baterías o pilas que se utilizan habitualmente en muchos dispositivos electrónicos. Sin embargo, a diferencia de las baterías, las pilas de combustible no se agotan mientras no cese el suministro de combustible y oxidante. Además de generar electricidad con muy bajas emisiones de contaminantes, usando hidrocarburos, o sin emisiones, usando hidrógeno, su funcionamiento no produce ruido, por lo que su impacto medioambiental es pequeño y se favorece su uso en recintos urbanos [4,7,8,49].

Las partes básicas de una celda de combustible son el electrolito, el ánodo y el cátodo (Figura 1.1).

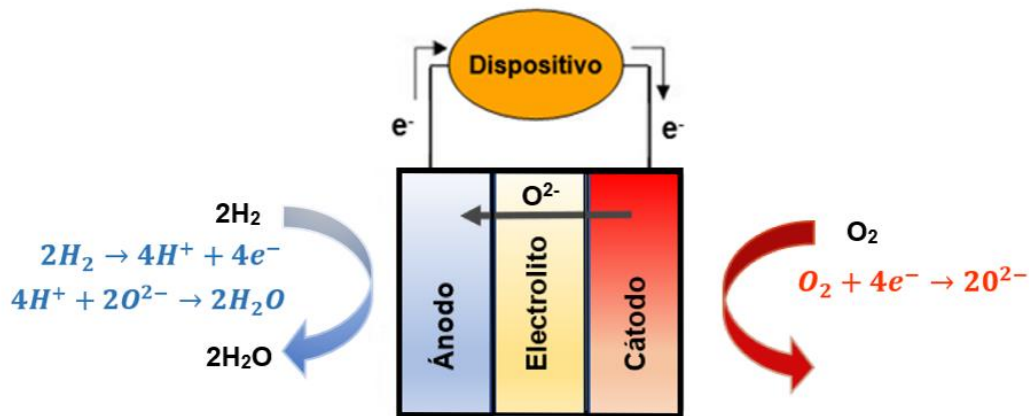
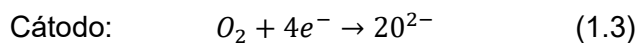
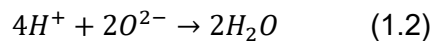
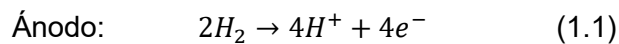
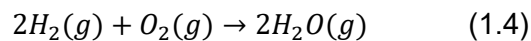


Figura 1.1. Esquema de una celda de combustible de óxidos sólidos (SOFC).

El electrolito debe ser un buen conductor iónico intercalado entre dos electrodos, que deben ser porosos para permitir la difusión de los gases desde y hacia las zonas de reacción electroquímica. En el ánodo se produce la oxidación del combustible, suministrando electrones a un circuito externo, por el cual son conducidos hacia el cátodo para participar en el proceso de reducción del oxígeno. El circuito eléctrico se cierra a través del electrolito mediante el transporte de los iones generados a partir de las reacciones electroquímicas, que en el caso de una pila SOFC se pueden expresar como:



El proceso tiene la siguiente reacción global:



El rendimiento termodinámico ideal de la pila, ε_{\max} , varía en función de la temperatura, concentración y presiones parciales de los reactivos y productos, y se define como la energía eléctrica máxima que puede ser producida en la reacción (a través de la variación de energía libre de Gibbs) dividida por el calor de formación de la reacción (incremento de entalpía de la reacción) mediante la siguiente expresión [58,59]:

$$\varepsilon_{\max} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-nFE_0}{\Delta H} \quad (1.5)$$

donde ΔG es la variación de la energía libre de Gibbs, ΔH es la diferencia de entalpía entre los productos y los reactivos, n es el número de moles de electrones intercambiados por mol de producto, F es la constante de Faraday, que equivale a la carga de 1 mol de electrones ($96486.69 \text{ C/mol}^{-1}$) y E_0 es la diferencia de potencial máximo que se puede producir entre el cátodo y el ánodo cuando el sistema está cerca del equilibrio.

Como existen pérdidas irreversibles de potencial producidas durante las condiciones de trabajo, el voltaje real de la pila, y por consiguiente su eficiencia real, disminuirán, por lo que el rendimiento real, ε [58], puede expresarse como:

$$\varepsilon = \varepsilon_{max} \varepsilon_{pot} = \left(\frac{-nFE_0}{\Delta H} \right) \frac{E}{E_0} \quad (1.6)$$

donde ε_{pot} representa la eficiencia voltaica y E representa el valor real de voltaje de en las condiciones de operación, considerando las pérdidas eléctricas, que se puede expresar según la siguiente ecuación:

$$E = E_0 - \eta_{ohm} - \eta_{act} - \eta_m \quad (1.7)$$

donde η_{ohm} corresponde con las pérdidas de polarización óhmica, que son debidas principalmente a la resistencia iónica en el electrolito y los electrodos, η_{act} se refiere a las pérdidas de polarización relacionadas con la energía de activación de las reacciones electroquímicas en los electrodos de la pila, y η_m corresponde con las pérdidas de polarización por concentración como resultado de la limitación de las velocidades de transporte de masa de los reactantes y productos [58]. Estas pérdidas dependen de la temperatura, de la microestructura y de la cantidad de zonas activas donde se producen las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción y caracterizan parte del rendimiento de la pila.

En la Figura 1.2 se muestra gráficamente la diferencia entre el voltaje ideal y real de una pila de combustible, identificando las regiones de pérdidas más habituales, debido a la polarización por activación, por transporte óhmico y por concentración.

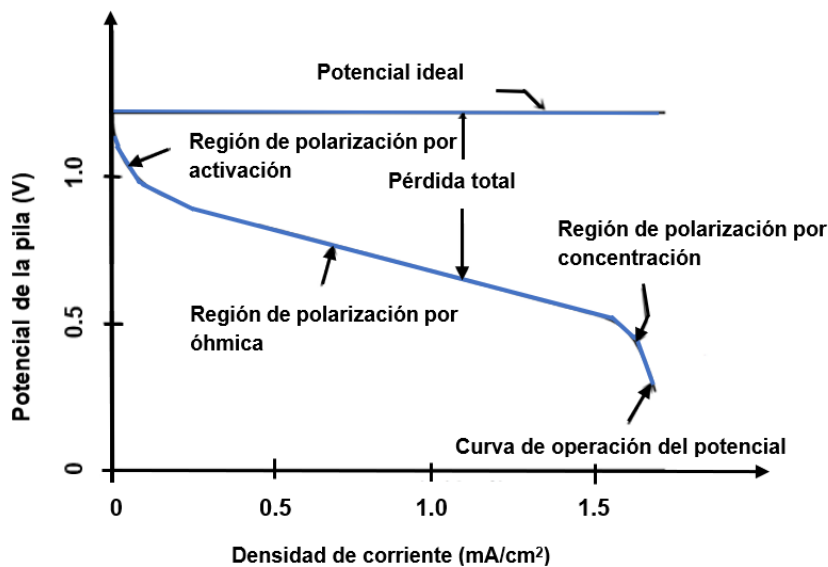


Figura 1.2. Representación del voltaje real de una pila de combustible en función de la densidad de corriente, identificando las pérdidas habituales debidas a la velocidad de reacción, al transporte óhmico y al transporte de masa de reactantes y productos.

1.2.2 Ventajas de las pilas de combustible

Una de las principales ventajas de las pilas de combustible es su alta eficiencia teórica, en comparación con otros métodos basados en el ciclo de Carnot (que no llegan más allá del 40 %). Como ejemplo, una pila de combustible ideal que funcione de forma reversible con hidrógeno puro y oxígeno, obteniendo agua en estado líquido como producto final, en condiciones estándar ($T = 25\text{ °C}$ y $P = 1\text{ atmósfera}$), puede alcanzar un rendimiento termodinámico del 83% [58]. Si además la pila de combustible trabaja en cogeneración, capturando el calor residual para proporcionar calor y energía a hogares, edificios de oficinas y fábricas, puede llegar hasta el 90% [60].

Otra de las ventajas de las pilas de combustible es que pueden ser empleadas en aplicaciones en diferentes rangos energéticos y sistemas modulares. Estos dispositivos pueden ubicarse con las potencias requeridas en localizaciones cercanas al punto de consumo, eliminando pérdidas en las líneas por transporte a largas distancias y permitiendo una mejor gestión de la red eléctrica, compensándose los picos de consumo generados. La ausencia de partes móviles (salvo por bombas de alimentación o evacuación de gases) hace que sean muy fiables (pocas averías) y silenciosas. Las emisiones de CO_2 , óxidos de nitrógeno, de azufre o partículas es muy pequeña, sobre todo si el combustible es hidrógeno, que podría provenir de fuentes renovables y ser producido por electrolizadores. Esto implicaría una ausencia total de gases de efecto invernadero y permitiría la utilización y ubicación de las pilas en las ciudades o centros residenciales.

1.2.3 Tipos de pilas de combustible

Las pilas de combustible se clasifican en función del tipo de electrolito, según el cual varían las condiciones de funcionamiento, la temperatura y el tipo de combustible [61-63]. Dentro de las pilas de combustible que trabajan a baja temperatura, se encuentran las pilas de combustible alcalinas (Alkaline Fuel Cells, AFCs) que utilizan una disolución alcalina como electrolito (KOH), donde la conducción se produce por iones OH^- . Su temperatura de funcionamiento es inferior a $250\text{ }^\circ\text{C}$ y deben utilizar H_2 muy puro como combustible para no contaminar el electrolito, por lo que su utilización está restringida a misiones espaciales u otras aplicaciones especiales.

Las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFCs) funcionan a temperaturas inferiores a $120\text{ }^\circ\text{C}$ y la membrana sólida está constituida por un polímero conductor de protones, por lo que se evitan posibles problemas de corrosión de los componentes. Como inconveniente, necesitan un control exhaustivo del agua que se genera en la reacción para evitar que se produzcan inundaciones o resecamiento en la membrana. Utilizan platino como catalizador y no admiten la presencia de CO , por lo que el combustible de H_2 debe ser muy puro, aumentándose el coste considerablemente. En la actualidad se encuentran muy desarrolladas y existen numerosos fabricantes de coches que las han instalado en vehículos para su propulsión, aunque su duración todavía es corta y su coste muy elevado.

En las pilas de combustible de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFCs) se utiliza el ácido fosfórico como electrolito. Funcionan a temperaturas en torno a los $200\text{ }^\circ\text{C}$ y admiten una variedad de combustibles (gas de síntesis o hidrocarburos). Las PAFC se utilizan a nivel mundial para la producción combinada de calor y energía eléctrica, siendo capaces de alcanzar eficiencias combinadas (de calor y electricidad) del 90%. Las pilas de combustible de carbonatos fundidos (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) trabajan a alta temperatura ($650\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$) y utilizan un electrolito sólido a temperatura ambiente, que a la temperatura de funcionamiento es líquido, utilizándose níquel como catalizador. Por el hecho de ser un electrolito líquido es necesario un diseño muy complicado, así como materiales muy específicos. Como aspecto positivo, admiten como combustible monóxido de carbono, por lo que se pueden utilizar mezclas de CO y H_2 como las que se producen en un gasificador de carbón.

Las pilas de combustible de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) utilizan un electrolito sólido, formado por un material cerámico conductor de iones óxido. Los óxidos de zirconia y ceria son los electrolitos más comunes, puesto que presentan buenas propiedades de conducción de iones óxido en el rango de $600\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$. Los combustibles más adecuados para este tipo de pilas son el H_2 , el CO y el metano, mientras que como oxidante generalmente

se utiliza el oxígeno del aire. Su principal ventaja es que, al operar a temperaturas elevadas ($> 500\text{ °C}$) [64], las reacciones son rápidas, permitiendo el uso de catalizadores baratos y el reformado de hidrocarburos dentro de la pila (reformado interno). Esto facilita la utilización eficiente del calor producido por los productos de la reacción en sistemas de calefacción y producción de agua caliente sanitaria o turbinas. Actualmente, se está investigando para disminuir la temperatura de funcionamiento hasta temperaturas intermedias, para aumentar los tiempos de vida de los materiales y los costes asociados a los mismos. Uno de los inconvenientes que limita la obtención de la máxima eficiencia deriva del hecho de que el H_2O se forma en la zona del combustible, produciendo un proceso de dilución del mismo como se puede observar en la Figura 1.1. Las pilas de combustible cerámicas protónicas (Protonic Ceramic Fuel Cells, PCFCs) son una variante de las SOFCs clásicas en las que el electrolito es un material cerámico conductor de protones en lugar de un conductor de iones óxido. Estas pilas se describen en mayor profundidad en el siguiente apartado.

1.2.4. Pilas de combustible cerámicas de conducción protónica

Las cerámicas conductoras de protones recientemente han atraído el interés en el campo de la investigación debido a su versatilidad en muchos dispositivos electroquímicos como membranas de separación de hidrógeno, sensores de hidrógeno, pilas de combustible cerámicas protónicas y electrolizadores cerámicos protónicos.

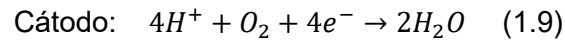
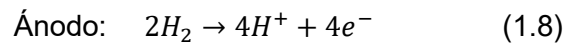
Las PCFCs [65-70] son un tipo de pila de combustible que utiliza un material electrolítico sólido cerámico como conductor de protones del ánodo al cátodo. Aunque el electrolito de una PCFC utiliza un material cerámico de óxido sólido, se ha establecido una separación en la nomenclatura entre las pilas de combustible PCFC y SOFC en base a los diferentes portadores de carga en el electrolito. Los óxidos que forman el electrolito de las PCFCs deben presentar una alta conducción de protones en atmósferas que contienen hidrógeno (es decir, H_2 o vapor de agua), a temperaturas intermedias, en el intervalo de $500 - 800\text{ °C}$. Este rango alivia los problemas tecnológicos y los costes asociados con las temperaturas de operación más altas de las celdas de combustible de óxido sólido contemporáneas, basadas en un electrolito conductor de iones óxido, y con el uso de los costosos electrocatalizadores de los dispositivos poliméricos, debido a la baja temperatura de operación, por debajo de 100 °C .

Entre los conductores de protones más comunes de alta temperatura se encuentran las perovskitas (ABO_3) basadas en Ba o Sr en el sitio A, y un catión tetravalente en el sitio B, dopadas con un aceptor trivalente.

El trabajo fundamental de esta tesis se centra en el estudio y desarrollo de materiales de estructura perovskita para su uso en celdas cerámicas protónicas.

1.2.4.1. Funcionamiento de las PCFCs

En el caso en que se utilice el hidrógeno como combustible, se producen las siguientes reacciones electroquímicas en los electrodos de las PCFCs:



Con la reacción global expresada anteriormente en la Ecuación (1.4).

El proceso global eléctrico y electroquímico que tiene lugar a través de todos los componentes de una monocelda PCFC se muestra en la Figura 1.3.

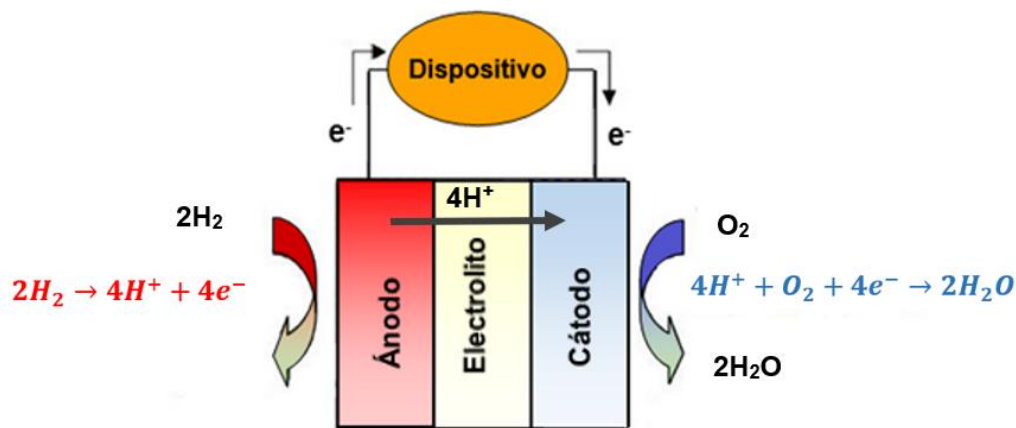


Figura 1.3. Esquema de una pila de combustible de conducción protónica (PCFC).

1.2.4.2. Ventajas e inconvenientes de las PCFCs

La principal ventaja que presentan las pilas de combustible de conducción protónica frente a las de óxido sólido clásicas (de conducción de oxígeno) es que en las primeras el agua producida se forma en el cátodo, evitando que se mezcle con el combustible, permitiendo así una mayor utilización del mismo. Sin embargo, las SOFCs permiten utilizar hidrocarburos como combustibles, debido a su capacidad de oxidar el monóxido de carbono formado, mientras que en las PCFCs la utilización de hidrocarburos requiere la separación del hidrógeno formado antes de alcanzar el lado del ánodo, o añadir agua al combustible para permitir su completa oxidación [67,69, 71,72]. En el caso de las PCFCs que utilizan electrolitos tipo perovskita que contienen elementos alcalinotérreos, el principal problema es la degradación debido a la naturaleza básica del material, que favorece la reacción con CO_2 y H_2O . Varios de estos compuestos son termodinámicamente inestables a temperaturas intermedias, incluso a las bajas presiones parciales del CO_2 presente en el aire. Otro inconveniente en este tipo de electrolitos es la alta resistencia del límite de grano.

1.3. Electrolizadores de alta temperatura

El hidrógeno puro puede producirse mediante la electrólisis del agua, a través de un proceso endotérmico que requiere una alta demanda eléctrica, con un alto coste. Esto hace que, en la actualidad, el proceso de electrólisis todavía no sea competitivo cuando se compara con las tecnologías establecidas de producción de hidrógeno [73]. Por lo tanto, es necesario el establecimiento de nuevos métodos de electrólisis eléctricamente eficientes para la producción comercial de hidrógeno. Concretamente, la electrólisis del agua a alta temperatura podría proporcionar la producción eficiente, limpia y medioambientalmente amigable de hidrógeno, utilizando las energías renovables para producir la energía eléctrica y el calor generado a partir de ciertas fuentes de energía sostenible.

Los electrolizadores se pueden clasificar en dos categorías dependiendo de su temperatura de operación. Los electrolizadores de alta temperatura utilizan un electrolito tipo óxido (cerámico) y funcionan en el rango de temperatura 450 – 1000 °C (solid oxide electrolysis cells, SOECs). Los electrolizadores de baja temperatura (low temperature electrolyzers, LTEs) se basan en un polímero sólido o electrolito alcalino. Los electrolizadores alcalinos funcionan a temperaturas alrededor de 80 – 120 °C, siendo actualmente la tecnología más madura y más barata [74]. Los electrolizadores de membrana polimérica también trabajan a baja temperatura y utilizan como electrolito una membrana de intercambio protónico. Pueden producir hidrógeno de alta pureza y funcionan de forma más flexible que los electrolizadores alcalinos [75,76]. Sin embargo, son costosos puesto que esta tecnología requiere metales preciosos. Además, los LTEs no son aptos para la operación a alta presión, tienen baja estabilidad a largo plazo y se contaminan con facilidad, requiriendo agua ultra pura para evitar la acumulación de cationes en la membrana polimérica, y la corrosión de los electrodos. Por último, los electrolizadores de membrana aniónica utilizan un electrolito de una membrana de intercambio aniónico de menor coste [77,78], pero todavía tienen que mejorar su eficiencia, estabilidad y conductividad [79].

Si bien es cierto que la tecnología de los LTEs está más madura, pues se emplean dispositivos basados en polímeros comerciales, actualmente disponibles [80], hay muchos factores que sugieren que la tecnología de alta temperatura tiene un potencial mucho mayor [81] que el alcanzable por la de baja temperatura. Una ventaja principal de las SOECs es el aumento de la eficiencia termodinámica cuando se trabaja en fase vapor, según se muestra en la Figura 1.4.

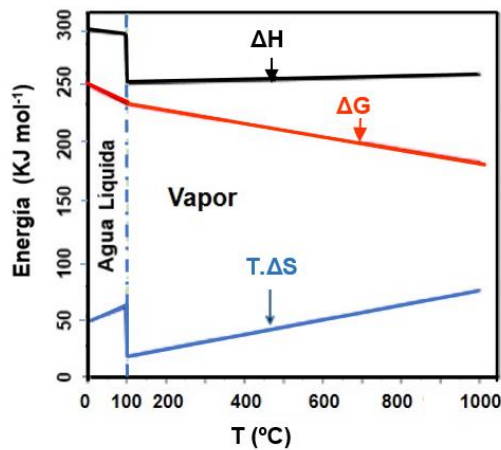


Figura 1.4. Termodinámica de la electrólisis del H₂O en función de la temperatura [82].

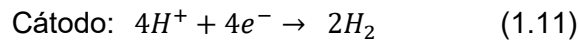
La demanda total de energía, ΔH , para la electrólisis del agua es menor en la fase gaseosa que en la fase líquida. Por otro lado, la demanda mínima de energía eléctrica, ΔG , requerida durante el proceso disminuye con el aumento de la temperatura, lo que reduce el coste de producción de hidrógeno si la demanda de energía térmica puede ser satisfecha en parte, por fuentes externas de calor. El calor obtenido por efecto joule mediante el paso de la corriente de electrólisis puede ser utilizado para suministrar parcialmente el calor necesario en el proceso endotérmico. Si además se dispone de calor residual de otras fuentes, se consigue una reducción adicional de la demanda de energía. Por ejemplo, podría utilizarse el vapor residual procedente de los sistemas geotérmicos o nucleares de producción de energía para realizar la electrólisis a temperatura elevada, ofreciendo la cogeneración de energía eléctrica con una producción eficiente de hidrógeno, con el beneficio adicional de que las celdas electrolizadoras también pueden operar en modo inverso como pilas de combustible. Además, a más altas temperaturas las reacciones electroquímicas se ven favorecidas, disminuyendo así los procesos de polarización asociados a los electrodos, no siendo necesario el uso de metales preciosos como catalizadores.

1.3.1. Electrolizadores cerámicos de conducción protónica

Aunque las ventajas de la electrólisis a alta temperatura han sido reconocidas desde hace algún tiempo, el concepto no ha sido ampliamente estudiado hasta hace poco, centrándose los estudios en la mayoría de los casos en dispositivos que utilizan electrolitos conductores de ion óxido. Cabe destacar que, en la actualidad, está ampliamente aceptado que es económicamente favorable que las SOFCs operen a temperaturas moderadas, debido a los altos niveles de degradación y el coste de los materiales, ocasionados a temperaturas superiores a 900 °C. Del mismo modo, para el caso de las SOECs, la temperatura máxima de funcionamiento también está limitada por cuestiones de estabilidad de los materiales

[75,83,84], a pesar de la ventaja termodinámica de trabajar a la temperatura más alta posible para alcanzar la más alta eficiencia. Desafortunadamente, tanto en el sistema SOFC como en el SOEC, la disminución de la temperatura trae como consecuencia peores rendimientos, debido principalmente a los peores rendimientos de los procesos de electrodo (polarización del ánodo y del cátodo), y de los electrolitos conductores de oxígeno, que presentan altas pérdidas óhmicas.

Una propuesta alternativa es un sistema SOEC con un electrolito de conducción protónica (Protonic Ceramic Electrolyser Cell, PCEC). Respecto a esto, los materiales de conducción protónica pueden disminuir la energía de activación por tener una conducción iónica favorecida, produciendo menores pérdidas óhmicas a temperaturas más bajas (< 750 °C), favoreciendo la estabilidad [85]. Las celdas electrolizadoras cerámicas de conducción protónica tienen el beneficio muy importante de que, en ausencia de transporte de iones óxido, se puede formar hidrógeno completamente seco (necesario para su almacenamiento), en contraste con el hidrógeno "húmedo" formado al usar un electrolito conductor de iones óxido, que requiere una etapa costosa de secado adicional. El diagrama esquemático de un electrolizador de conducción protónica se muestra en la Figura 1.5 con las siguientes reacciones en cátodo y ánodo:



Las Ecuaciones 1.10 y 1.11 dan lugar a la reacción global:

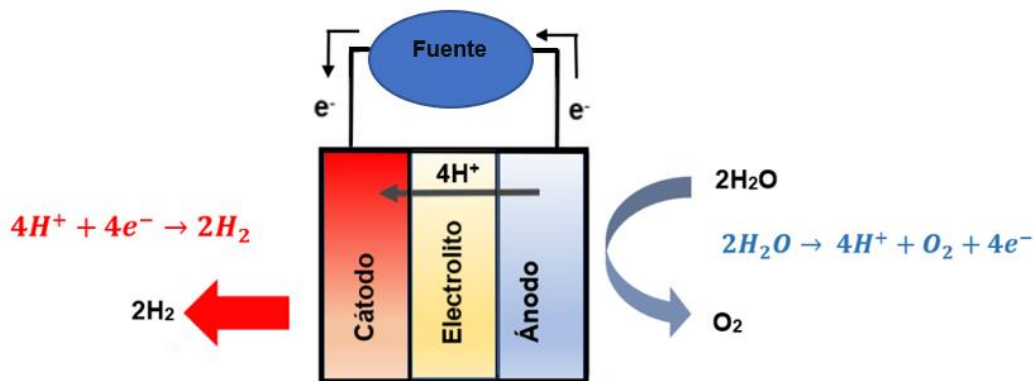
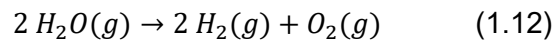


Figura 1.5. Diagrama esquemático de un electrolizador cerámico de conducción protónica (PCEC).

A finales de 1980, Iwahara [86] introdujo el concepto de electrolizadores cerámicos de conducción protónica, basándose en el electrolito de tipo perovskita SrCeO_3 , con la creación de un dispositivo de laboratorio en 1992. A pesar de poseer una baja tasa de producción de hidrógeno, debida a la mala conductividad total y ningún intento de optimización, este trabajo demostró la validez del concepto de producción de hidrógeno muy seco y puro por electrólisis utilizando un conductor de protones cerámico. En la actualidad, el desarrollo de electrolizadores con cerámicas de conducción de protones se encuentra aún en una etapa incipiente, por lo que se requiere la optimización de las propiedades de transporte, mecánicas, térmicas, químicas y electroquímicas de los materiales, para producir una tecnología de electrolizadores competitiva y sostenible [87-91]. Los avances requeridos implican el estudio de modificaciones de los espesores de electrolitos y electrodos, los efectos microestructurales y de estabilidad, y el estudio del comportamiento de polarización de los electrodos para minimizar las pérdidas de potencial altamente perjudiciales. La creciente investigación centrada en los materiales conductores protónicos deja una buena oportunidad para el avance científico con respecto a la ingeniería de materiales.

1.4. Materiales cerámicos para uso de electrodos y electrolitos

Algunos de los requisitos de un conductor iónico cerámico para ser utilizado como electrolito sólido son una alta conductividad iónica, estabilidad ante ciclos térmicos en un amplio rango de temperaturas, que no se degrade con el tiempo y que sea resistente a choques térmicos. Es necesario que posea elevada densidad para impedir la penetración de los gases presentes en los electrodos y así asegurar la estanqueidad del sistema. Para establecer una buena adherencia de los componentes de la celda y evitar problemas de delaminación, se ha de utilizar un electrolito con un coeficiente de expansión térmica similar al de los electrodos.

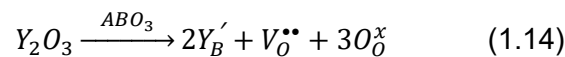
Por otro lado, los materiales de electrodos, además de poseer adecuada conductividad iónica, deben tener una alta conductividad electrónica y una alta porosidad, para permitir la difusión de los gases desde y hacia los sitios de reacción.

1.4.1. Propiedades eléctricas

Los materiales cerámicos conductores iónicos, en general, poseen una conductividad que está térmicamente activada y presenta una dependencia exponencial con la inversa de la temperatura de tipo Arrhenius [92]:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (1.13)$$

donde σ_0 es el término pre-exponencial, E_a es la energía de activación, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. En el caso de un electrolito de óxido sólido, el desplazamiento de los iones a través de su red cristalina está determinado por la existencia de defectos en ella, que, a su vez, viene determinada por la temperatura, el potencial químico de los constituyentes, el contenido de dopante y la estructura de la fase. La conductividad iónica de oxígeno de un electrolito se puede mejorar en órdenes de magnitud introduciendo un dopante aceptor [93], formado por un catión con menor estado de oxidación que el catión sustituido, que produce vacantes de oxígeno. De este modo, en el caso de las perovskitas ABO_3 de conducción protónica con cationes A^{2+} y B^{4+} , se crean vacantes de oxígeno con el dopado de cationes trivalentes (por ejemplo, Y^{3+}) en la B posición de la perovskita, según la ecuación:



El electrolito cerámico de una SOFC o una PCFC, además de una alta conductividad iónica, debe tener un margen amplio de estabilidad química frente a las presiones parciales de oxígeno, que varían en muchos órdenes de magnitud entre los lados del combustible y el oxidante. La variable que permite definir el dominio electrolítico de un material es el número de transporte iónico, como resultado del cociente entre la participación iónica en la conductividad del material. La extensión del dominio electrolítico en los materiales de tipo óxido está limitada por la aparición de conducción electrónica cuyo tipo (n o p) está ligada a la naturaleza del óxido dopante y al valor del potencial químico del oxígeno en equilibrio con la fase. Por lo tanto, cuando una componente domina sobre las demás, se puede distinguir el origen de la conducción a partir de su dependencia con la presión parcial de oxígeno. En el Capítulo 3 se desarrolla ampliamente la determinación de las componentes parciales de conducción mediante un método de química de defectos y un método de fuerza electromotriz.

Otro factor muy importante que se ha de tener en cuenta al evaluar la conductividad iónica de los materiales cerámicos policristalinos es su dependencia con la microestructura, en concreto en el proceso asociado a los bordes de grano. La región del borde de grano posee, generalmente, una conductividad iónica varios órdenes de magnitud inferior a la que existe en el interior de grano. En ocasiones, se puede deber a la presencia de impurezas o segundas fases que tienden a segregarse en los bordes de grano y en la superficie externa durante el procesamiento y subsiguiente tratamiento térmico del material cerámico. Sin

embargo, en materiales de alta pureza, puede estar asociado a la presencia de un potencial eléctrico intrínseco que actúa como barrera, limitando el movimiento de las especies cargadas.

1.4.2 Materiales cerámicos de conducción protónica

Los conductores cerámicos protónicos basados en perovskitas presentan una baja energía de activación para la migración de protones, lo que permite valores más altos de conductividad iónica a temperaturas más bajas que en los conductores de iones óxido. En el apartado 3.1 del Capítulo 3 se describe ampliamente la formación de defectos protónicos en los óxidos sólidos y la correspondiente química de defectos con referencia a la estructura perovskita.

1.4.3. Conductores protónicos de tipo perovskita

La estructura perovskita presenta una estequiometría general ABO_3 , donde A y B son cationes con una amplia variedad de combinaciones de elementos químicos, en la que los cationes de radio iónico mayor se ubican en el sitio de A (coordinación 8 a 12), mientras que los cationes B con radios más pequeños se alojan en sitios octaédricos. La estructura perovskita y sus defectos se presentan en más detalle en la sección 3.1.1. Los protones se incorporan en condiciones húmedas, como resultado del dopado con cationes aceptores en el sitio B de la perovskita, con un grupo hidroxilo y un protón de una molécula de agua del ambiente reemplazando una vacante de oxígeno. En atmósferas secas y altas temperaturas, el agua es expulsada del material, lo que resulta en la formación y migración de vacantes de oxígeno. Alternativamente, las vacantes de oxígeno pueden ser sustituidas en atmósferas oxidantes por la formación de huecos electrónicos.

A principios de la década de 1980, Iwahara et al. [86] encontraron varios óxidos de tipo perovskita que exhiben una alta conductividad protónica a temperaturas elevadas, específicamente los basados en zirconatos y ceratos de estroncio y bario ($SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$ y $SrZrO_3$). En este aspecto, los materiales basados en perovskitas de bario ($BaCeO_3$, $BaZrO_3$) han demostrado una interesante conductividad de protones asociada a la alta simetría en la estructura, su basicidad y su capacidad para retener especies protónicas a altas temperaturas. Los materiales basados en $BaCeO_3$ muestran un alto rendimiento en términos de conductividad protónica que supera a la de algunos de los mejores conductores de iones óxido en el rango de temperaturas intermedias, debido a su menor energía de activación para la migración iónica. Sin embargo, las estructuras perovskitas de ceratos presentan baja estabilidad química debido a su naturaleza básica. Se ha demostrado que reaccionan con los gases ácidos, como el CO_2 , y con vapor de agua para formar carbonatos e hidróxidos.

Además, su reactividad en presencia de vapor de agua puede ser un problema debido a las altas y continuadas presiones parciales del mismo que se generan en el cátodo de pilas de combustible.

1.4.4. Perovskitas de conducción protónica basadas en zirconatos y ceratos

Esta tesis se centra en el estudio y optimización de las propiedades eléctricas, electroquímicas y de densificación de perovskitas basadas en zirconatos y ceratos para aplicaciones electroquímicas a alta temperatura.

En referencia a esto, las perovskitas basadas en zirconatos de estroncio surgieron como buenos candidatos como electrolitos en celdas cerámicas protónicas debido a su buena estabilidad química y mecánica [94,95]. De hecho, las perovskitas basadas en $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SZY) presentan atributos propicios para aplicaciones en electrolizadores cerámicos protónicos debido a su adecuada estabilidad química [96]. Sin embargo, dada la naturaleza refractaria del SZY, que limita su proceso de densificación, ha sido necesaria la utilización de aditivos sinterizantes, como el ZnO [97], con el objetivo de encontrar el contenido ideal del mismo que permite obtener alta densificación, conservando las propiedades eléctricas deseadas. De manera similar, en sistemas basados en BaZrO_3 , se ha añadido ZnO como ayuda para disminuir la temperatura de sinterización [98-100], favoreciendo el procesamiento de películas delgadas [101]. La localización del Zn ha sido asignada a regiones intergranulares [100] o al interior del grano [101], lo que sugiere que ésta puede estar condicionada por la composición y las condiciones de sinterización.

Uno de los objetivos de esta tesis es el estudio del efecto del aditivo ZnO en $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, con un análisis especial de las características de sinterización, que tienen un impacto directo en la microestructura y las propiedades de transporte eléctrico. La determinación de los números de transporte de cerámicas conductoras iónicas para electrolizadores, pilas de combustible y otros dispositivos electroquímicos similares, es determinante para evaluar su idoneidad y rendimiento para la correspondiente aplicación. En el caso de las PCECs, se requiere un alto número de transporte de protones para maximizar la eficiencia de corriente en la electrólisis del vapor. El rango de operación de un material de electrolito está limitado por el dominio electrolítico, mientras que la difusión conjunta de defectos protónicos y vacantes de iones oxígeno da lugar al transporte neto de vapor de agua cuando se encuentra sometido a un gradiente de potencial químico de vapor [102]. Este proceso es indeseable para la producción de hidrógeno seco por electrólisis, pero podría ser favorable en una aplicación de pila de combustible, donde la transferencia de vapor desde el cátodo hasta el ánodo proporcionaría el vapor de agua necesario para la reforma interna de

hidrocarburos [103]. Otro objetivo fundamental de la tesis se centra en el estudio de las propiedades de transporte de $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ mediante un método de fuerza electromotriz, bajo diferentes condiciones de gradientes de gases y temperaturas, que permite identificar las especies de transporte y así identificar las aplicaciones de los materiales para el desarrollo futuro de los dispositivos.

Numerosas tecnologías de membranas cerámicas que requieren transporte de protones, transporte co-iónico (protones e iones óxido) y la conducción mixta protónica-electrónica a altas temperaturas se basan en los sistemas de perovskita con cationes básicos de gran tamaño [104,105], donde soluciones sólidas de zirconato y cerato de bario son de especial interés debido al compromiso de una conductividad protónica moderadamente alta y buena estabilidad, respectivamente exhibida por BaCeO_3 y BaZrO_3 dopados con un aceptor.

El material $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY72) es considerado por muchos autores como la composición optimizada para membranas electroquímicas de alta temperatura. En concreto, se ha identificado este material como candidato para electrolito en una pila de combustible cerámica protónica (PCFC) [106], o como reactor de membrana para síntesis de amoníaco [107] o conversión de metano en aromáticos [108]. El proceso no oxidativo de la deshidroaromatización del metano (MDA) convierte el gas natural en combustibles líquidos transportables, como el benceno, donde el análisis de las propiedades conductoras mixtas resulta fundamental para el desarrollo y rendimiento de dichas membranas. En el caso de la MDA, el transporte coiónico es de primordial importancia, ya que, además del transporte protónico, se requiere el transporte de iones óxido para inhibir, mediante la formación de vapor, la formación excesiva de coque [108].

Por otro lado, otras aplicaciones del material, como los cátodos de pilas de combustible y las membranas de separación de gases, se benefician de la conducción mixta protónica-electrónica [109]. El transporte puramente protónico es beneficioso para electrolitos en PCFC y celdas electrolizadoras cerámicas protónicas [110]. Para una mayor comprensión y desarrollo de este material ante las posibles aplicaciones, en la tesis se ha llevado a cabo un análisis estructural completo, que incluye la determinación de las diferentes fases cristalinas y sus grupos espaciales para el compuesto BZCY72, identificando las transiciones de fase que se producen con la temperatura, las variaciones en la expansión química tras la hidratación y la ubicación de los sitios de protón/deuterón. El análisis es completado mediante la determinación de los números de transporte eléctrico por medio de un método de química de defectos, combinado con modificaciones de potenciales químicos de oxígeno y vapor de agua.

El cátodo juega un papel determinante en la eficiencia de las SOFCs y PCFCs, sobre todo en el rango de temperatura intermedia. Aunque se ha experimentado con diferentes

diseños de electrodos, es, sin embargo, evidente que el transporte de electrones (o huecos electrónicos) es esencial. En el caso concreto de las PCFCs, una estrategia para mejorar el rendimiento del cátodo es mediante la introducción de una mayor conductividad electrónica en una fase de conducción de protones. En esta línea, algunos autores indujeron un mayor transporte electrónico en $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ al sustituir Zr por Pr [111], aunque la conductividad resultó demasiado baja para la aplicación directa del material como un cátodo de una sola fase. En contraste, el enfoque de sustituir las composiciones clásicas de materiales de cátodo de SOFC con estructura perovskita por cationes que pueden inducir el transporte de protones, en particular $\text{Ba}(\text{Co,Fe,Y})\text{O}_{3-\delta}$ dopado con Zr [112,113], ha llevado a rendimientos de electrodo muy altos, tanto para PCFCs como para celdas de combustible de óxido sólido basadas en iones óxido (SOFCs).

El praseodimio es un dopante muy versátil para los conductores de protones basados en perovskita ya que, dependiendo de los niveles de concentración, se puede generar una conductividad considerable de huecos electrónicos, manteniendo niveles altos de conducción protónica, con alto interés para el electrodo de aire de las celdas de combustible cerámicas y otras aplicaciones de transporte mixto. Sin embargo, los miembros de la solución sólida de perovskitas ricos en Pr, típicamente muestran una pobre estabilidad en gases húmedos y reductores, por lo que elegir el mejor nivel de dopante para un sistema particular es determinante. En esta tesis se ha profundizado en el análisis de los efectos de la sustitución de Pr en la perovskita BZCY72, tanto en un sistema con una cantidad estequiométrica de Ba, como en un sistema con deficiencia de Ba. En general, la deficiencia del sitio A es una estrategia ampliamente adoptada para ajustar la química de defectos y los mecanismos de dopaje, con el fin de mejorar las propiedades fisicoquímicas, en perovskitas con aplicaciones tecnológicas. Debido al alto interés que presentan estos sistemas para el desarrollo de nuevos conductores mixtos de tipo protónico-electrónico, en ambos sistemas tratados en la tesis, se han analizado las transiciones de fase estructural que tienen lugar con la temperatura y la composición, así como las relaciones de las mismas con las propiedades eléctricas.

1.5. Referencias

- [1] Comisión Europea, Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo Europeo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones, El pacto verde europeo (2019);
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=COM%3A2019%3A640%3AFIN>
- [2] J.M. Serra Alfaro, D. Pérez Coll, Clean, Safe and Efficient Energy. CSIC Scientific Challenges: Towards 2030, CSIC (2021) ISBN:978-84-00-10752-9.
- [3] P.P. Edwards, V.L. Kuznetsov, W.I.F. David, N.P. Brandon, Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future, Energy Policy 36 (2008) 4356-4362.
- [4] A. B. Stambouli, E.Traversa, Fuel cells, an alternative to standard sources of energy, Renewable and Sustainable Energy Reviews 6 (2002) 295-304.
- [5] A. Demirbas, Fuel cells as clean energy converters, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects 29 (2007) 185-191.
- [6] D. K. Niakolas, M. Daletou, S. G. Neophytides, C. G. Vayenas, Fuel cells are a commercially viable alternative for the production of “clean” energy, Ambio 45 (2016) 32–37.
- [7] A. Boudghene Stambouli, Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy, Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 4507-4520.
- [8] S. Srinivasan, R. Mosdale, P. Stevens, C. Yang, Fuel cells: Reaching the era of clean and efficient power generation in the twenty-first century, Annual Review of Energy and the Environment 24 (1999) 281-328
- [9] B. Rohland, J. Nitsch, H. Wendt, Hydrogen and fuel cells — the clean energy system, Journal of Power Sources, 37 (1992) 271-277.
- [10] A. Elorza, I. Lacunza, M. Iriondo de Hond, R. Ortiz-Álvarez, S. Otero, J. L. Roscales, C. Fernández-García, Informe C. Hidrógeno verde como combustible: Claves de su contribución a una economía descarbonizada, FECYT (2022);
https://oficinac.es/sites/default/files/informes/20221114_Informe%20C%20Hidrogeno%20verde_0.pdf
- [11] Organización de Naciones Unidas (ONU), Acuerdo de París de la convención marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático (2015);
https://unfccc.int/sites/default/files/spanish_paris_agreement.pdf
- [12] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITECO), Estrategia a largo plazo para una economía española moderna, competitiva y climáticamente neutra en 2050 (2020);

- https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/prensa/documentoelp_tcm30-516109.pdf
- [13] European Commission, A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe (2020); https://energy.ec.europa.eu/system/files/2020-07/hydrogen_strategy_0.pdf
- [14] G. Erbach, S. Svensson, EU rules for renewable hydrogen, Delegated regulations on a methodology for renewable fuels of non-biological origin, European Parliamentary Research Service, PE 747.085-April 2023 (2023); [https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS_BRI\(2023\)747085](https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS_BRI(2023)747085)
- [15] International Renewable Energy Agency (IRENA), Green hydrogen cost reduction: scaling up electrolyzers to meet the 1.5 °C climate goal (2020); https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Dec/IRENA_Green_hydrogen_cost_2020.pdf
- [16] European Commission, Commission Delegated Regulation Supplementing Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council by establishing a Union methodology setting out detailed rules for the production of renewable liquid and gaseous transport fuels of non-biological origin (2022); https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=PI_COM%3AAres%282022%293836651
- [17] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITECO), Plan nacional integrado de energía y clima 2021-2030 (2020); https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/images/es/pniecocompleto_tcm30-508410.pdf
- [18] A. Velazquez Abad, P. E. Dodds, Green hydrogen characterisation initiatives: definitions, standards, guarantees of origin, and challenges, Energy Policy 138 (2020) 111300.
- [19] M. D. Rashid, M. K. Al Mesfer, H. Naseem, M. Danish, Hydrogen production by water electrolysis: A review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis, International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT) 4 (2015), ISSN: 2249 – 8958.
- [20] M. El-Shafie, Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review, Results in Engineering 20 (2023) 101426.
- [21] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITECO), Hoja de ruta del hidrógeno: una apuesta por el hidrógeno renovable (2020); https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/ministerio/planes-estrategias/hidrogeno/hojarutahidrogenorenovable_tcm30-525000.PDF

- [22] Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking, Hydrogen roadmap Europe – A sustainable pathway for the European energy transition, Publications Office of The European Union (2016);
<https://data.europa.eu/doi/10.2843/341510>
- [23] International Renewable Energy Agency (IRENA), Geopolitics of the energy transformation: the hydrogen factor (2022);
<https://www.irena.org/publications/2022/Jan/Geopolitics-of-the-Energy-Transformation-Hydrogen>
- [24] Red Eléctrica de España, El sistema eléctrico español. Avance 2021 (2022);
https://www.ree.es/sites/default/files/publication/2022/03/downloadable/Avance_ISE_2021.pdf
- [25] International Energy Agency (IEA), Global hydrogen review 2022 (2022);
<https://iea.blob.core.windows.net/assets/c5bc75b1-9e4d-460d-9056-6e8e626a11c4/GlobalHydrogenReview2022.pdf>
- [26] International Energy Agency (IEA), International Renewable Energy Agency (IRENA), UN Climate Change High-Level Champions (UNCC HLC), The breakthrough agenda report 2022, (2022);
<https://iea.blob.core.windows.net/assets/49ae4839-90a9-4d88-92bc-371e2b24546a/THEBREAKTHROUGHAGENDAREPORT2022.pdf>
- [27] R. Roca, España, uno de los cinco países del mundo donde será más barato producir hidrógeno verde en 2030, El periódico de la energía (2023);
<https://elperiodicodelaenergia.com/espana-uno-de-los-cinco-paises-del-mundo-donde-sera-mas-barato-producir-hidrogeno-verde-en-2030/>
- [28] Bloomberg New Energy Finance, Hydrogen cost update: Green Beats Gray (2023);
<https://about.bnef.com/blog/2023-hydrogen-levelized-cost-update-green-beats-gray/>
- [29] R. Vakulchuk, I. Overland, D. Scholten, Renewable energy and geopolitics: a review, Renew Sustain Energy Rev 122 (2020) 109547.
- [30] Comisión Europea, Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones, Resiliencia de las materias primas fundamentales: trazando el camino hacia un mayor grado de seguridad y sostenibilidad (2020);
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX%3A52020DC0474>
- [31] M. Retuerto, L. Pascual, F. Calle-Vallejo, P. Ferrer, D. Gianolio, A. González Pereira, Á. García, J. Torrero, M. T. Fernández-Díaz, P. Bencok, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, S. Rojas, Na-doped ruthenium perovskite electrocatalysts with improved oxygen evolution activity and durability in acidic media, Nature Communications 10 (2019) 2041.

- [32] M. Pinzón, A. Sánchez-Sánchez, P. Sánchez, A.R. de la Osa, A. Romero, Ammonia as a carrier for hydrogen production by using lanthanum-based perovskites, *Energy Conversion and Management* 246 (2012) 114681.
- [33] D. Clark D, H. Malerød-Fjeld, M. Budd, I. Yuste-Tirados, D. Beeaff, S. Aamodt, K. Nguyen, L. Ansaloni, T. Peters, P. K. Vestre, D. K. Pappas, M. I. Valls, S. Remiro-Buenamañana, T. Norby, T. S. Bjørheim, J. M Serra, C. Kjølseth, Single-step hydrogen production from NH_3 , CH_4 , and biogas in stacked proton ceramic reactors, *Science* 376 (2022) 390– 393.
- [34] J.M. Serra, J.F. Borrás-Morell, B. García-Baños, M. Balaguer, P. Plaza-González, J. Santos-Blasco, D. Catalán-Martínez, L. Navarrete, J. M. Catalá-Civera, Hydrogen production via microwave-induced water splitting at low temperature, *Nature Energy* 5 (2020) 910– 919.
- [35] C. Berges, A. Wain, R. Andújar, J.A. Naranjo, A. Gallego, E. Nieto, G. Herranz, R. Campana, Fused filament fabrication for anode supported SOFC development: Towards advanced, scalable and cost-competitive energetic systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 26174– 26184.
- [36] G. García, F. Alcaide Monterrubio, E. Pastor, Chapter 11 - Graphene materials for the electrocatalysts used for fuel cells and electrolyzers, *Emerging Carbon Materials for Catalysis* (2021) 389–415.
- [37] D. Gielen, Critical materials for the energy transition, *International Renewable Energy Agency (IRENA): Abu Dhabi* (2021).
- [38] A. Laube, A. Hofer, S. Ressel, A. Chica, J. Bachmann, T. Struckmann, PEM water electrolysis cells with catalyst coating by atomic layer deposition, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 38972–38982.
- [39] L. Navarrete, C. Hannahan, J. M. Serra, Reversible electrodes based on B-site substituted $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for intermediate temperature solid-oxide cells, *Solid State Ionics* 376 (2022) 115851.
- [40] A. M. Ferriz, A. Bernad, M. Mori, et al., End-of-life of fuel cell and hydrogen products: a state of the art, *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019) 12872–12879.
- [41] A. Al Assadi, D. Goes, S. Baazouzi, M. Staudacher, P. Malczyk, W. Kraus, F. Nägele, M. F. Huber, J. Fleischer, U. Peuker, K. P. Birke, Challenges and prospects of automated disassembly of fuel cells for a circular economy, *Resources, Conservation & Recycling Advances* 19 (2023) 200172.
- [42] W.R. Grove Esq. M.A., XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum, *Philosophical Magazine Series* 3, 14 (1839) 127-130.

- [43] W. Nernst, Über die elektrolytische leitung fester körper bei sehr hohen temperaturen zeitung, Elektrochemical, 6 (1899) 41-43.
- [44] E. Baur, H. Preis, Über brennstoff-ketten mit festleitern, Zeitung Elektrochemical, 43 (1937) 727-732.
- [45] C. Wagner, Über den mechanismus der elektrischen stromleitung im nernststift, Naturwissenschaften 31 (1943) 265–268.
- [46] NASA, The fuel cell in space: Yesterday, today and tomorrow, NASA Technical Memorandum 102366 (1989).
- [47] C. Marks, E. A. Rishavy, F. A. Wyczalek, Electrovan—A fuel cell powered vehicle, SAE Transactions 76 670176 (1968) 992-1002, 1023-1028.
- [48] W.R.W. Daud, R.E. Rosli, E.H. Majlan, S.A.A. Hamid, R. Mohamed, T. Husaini, PEM fuel cell system control: A review, Renewable Energy 113 (2017) 620-638.
- [49] Y. Wang, D.F.R. Diaz, K.S. Chen, Z. Wang, X.C. Adroher, Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells—A review, Materials Today 32 (2020) 178-203.
- [50] S. Banerjee, D. E. Curtin, Nafion® perfluorinated membranes in fuel cells, Journal of Fluorine Chemistry 125 (2004) 1211-1216.
- [51] D. L. Greene, J. M. Ogden, Z. Lin, Challenges in the designing, planning and deployment of hydrogen refueling infrastructure for fuel cell electric vehicles, eTransportation 6 (2020) 2020 100086.
- [52] P. Agnolucci, Hydrogen infrastructure for the transport sector, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 3526-3544.
- [53] R.C. Samsun, M. Rex, L. Antoni, D. Stolten, Deployment of fuel cell vehicles and hydrogen refueling station infrastructure: A global overview and perspectives, Energies 15 (2022) 4975.
- [54] J. Gao, T. Zhang, Effects of public funding on the commercial diffusion of on-site hydrogen production technology: A system dynamics perspective, Technological Forecasting and Social Change 175 (2022) 121380.
- [55] <https://www.symbio.one/en/news-and-media/symbio-inaugurates-its-first-gigafactory-symphonhy-europes-largest-integrated-site>
- [56] Programa H2 PIONEROS, Consejo de Administración de E.P.E. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), BOE Núm. 128 (2023).
- [57] Directiva 2014/94/UE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a la implantación de una infraestructura para los combustibles alternativos, Diario Oficial de la Unión Europea (2014).

- [58] EG&G Technical Service, Inc., Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory (2004).
- [59] J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained (Second Edition), Wiley, West Sussex, England (2003). ISBN 0-470-84857-X.
- [60] S.V.M. Guaitolini, I. Yahyaoui, J.F. Fardin, L.F. Encarnaçã, F. Tadeo, A review of fuel cell and energy cogeneration technologies, 9th International Renewable Energy Congress (IREC), Hammamet, Tunisia (2018) 1-6.
- [61] J.C. Ruiz-Morales, J. Canalez-Vázquez, D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, D. Pérez-Coll, P. Núñez, C. Savaniu, C. Rodríguez-Placeres, V.I. Dorta-Martín, B. Ballesteros, Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC), Ed. CCPC, 2008, ISBN:978-84-7926-567-0.
- [62] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells: Principles, types, fuels, and applications, ChemPhysChem 1 (2000) 162-193.
- [63] C.-Y. Wang, Fundamental models for fuel cell engineering, Chemicals Reviews 104 (2004) 4727–4766.
- [64] F. Ramadhani, M.A. Hussain, H. Mokhlis, S. Hajimolana, Optimization strategies for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) application: A literature survey, Renewable and Sustainable Energy Reviews 76 (2017) 460-484.
- [65] J. Dailly, M. Ancelin, M. Marrony, Long term testing of BCZY-based protonic ceramic fuel cell PCFC: Micro-generation profile and reversible production of hydrogen and electricity, Solid State Ionics 306 (2017) 69-75.
- [66] H. Shimada, Y. Yamaguchi, M. M. Ryuma, H. Sumi, K. Nomura, W. Shin, Y. Mikami, K. Yamauchi, Y. Nakata, T. Kuroha, Protonic ceramic fuel cell with bi-layered structure of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ functional interlayer and $\text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte, Journal of The Electrochemical Society 168 (2021) 124504.
- [67] Kyle Ferguson, Alexis Dubois, Kevin Albrecht, Robert J. Braun, High performance protonic ceramic fuel cell systems for distributed power generation, Energy Conversion and Management 248 (2021) 114763.
- [68] C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori, R. O'Hayre, Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures, Science 349 (2015) 1321-1326.
- [69] S. Yamate, J. Otomo, Design of cost-effective and highly efficient systems for protonic ceramic fuel cells based on techno-economic analysis, Energy Conversion and Management 301 (2024) 118016.

- [70] I.T. Bello, S. Zhai, Q. He, C. Cheng, Y. Dai, B. Chen, Y. Zhang, M. Ni, Materials development and prospective for protonic ceramic fuel cells, *International Journal of Energy Research* 46 (2022) 2087-3731.
- [71] M.G. Buonomenna, Proton-conducting ceramic membranes for the production of hydrogen via decarbonized heat: Overview and prospects, *Hydrogen* 4 (2023) 807-830.
- [72] H. Zhu, R. J. Braun, R. J. Kee, Thermodynamic analysis of energy efficiency and fuel utilization in protonic-ceramic fuel cells with planar co-flow configurations, *Journal of The Electrochemical Society* 165 (2018) F942.
- [73] D.L.Stojic, M. P. Marčeta, S. P. Sovilj, Š. S. Miljanić, Hydrogen generation from water electrolysis—possibilities of energy saving, *Journal of Power Sources*, 118 (2003) 315-319.
- [74] S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, P. Millet, Alkaline electrolyzers, *Comprehensive renewable energy* (Letcher TM. ed) (2022) 459–472.
- [75] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, S. Few, Future cost and performance of water electrolysis: an expert elicitation study, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 30470–30492.
- [76] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 4901–4934.
- [77] M. Mamlouk, Alkaline anion exchange membrane (AEM) water electrolyzers—current/future perspectives in electrolyzers for hydrogen, *Comprehensive renewable energy*, Editor Trevor M. Letcher, *Comprehensive Renewable Energy (Second Edition)*, Elsevier (2022) 473-504, ISBN 9780128197349.
- [78] P. Jannasch, Aligned for renewable power, *Nature Energy* 7 (2022) 302–303.
- [79] C. Li, J. -B. Baek, The promise of hydrogen production from alkaline anion exchange membrane electrolyzers, *Nano Energy* 87 (2021) 106162.
- [80] Hydrogenics to develop fuel cell lunar power system for Canadian Space Agency, *Renewable Energy Focus* (2010);
<http://r77.csmres.co.uk/view/6317/hydrogenics-to-develop-fuel-cell-lunar-power-system-for-canadian-space-agency/>
- [81] E. Erdle, J.Gross,V. Meyringer,Solar Thermal Central Receiver Systems, *Proceedings of the Third International Workshop Vol. 2 High Temperature Technology and its applications* (1986) 727-736.
- [82] L. Bi, S. Boulfrad, E. Traversa, Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides, *Chemical Society Reviews* 43 (2014) 8255-8270.

- [83] S. Elangovan, J. Hartvigsen, D. Larsen, I. Bay, F. Zhao, Materials for solid oxide electrolysis cells, *ECS Transactions*, 35 (2011) 2875.
- [84] M. A. Laguna-Bercero, Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: a review, *Journal of Power Sources* 203 (2012) 4–16.
- [85] K. D. Kreuer, Proton-conducting oxides, *Annual Review of Materials Research* 33 (2003) 333-359.
- [86] H. Iwahara; T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production, *Solid State Ionics* 3 (1981) 359–363.
- [87] T. Sakai, S. Matsushita, H. Matsumoto, S. Okada, S. Hashimoto, T. Ishihara, Intermediate temperature steam electrolysis using strontium zirconate-based protonic conductors, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 56-63.
- [88] C. Wang, Z. Li, S. Zhao, L. Xia, M. Zhu, M. Han M. Ni, Modelling of an integrated ceramic electrolyzer cell (PCEC) for methanol synthesis, *Journal of Power Sources* 559 (2023) 232667.
- [89] A. Triviño-Peláez, G.C. Mather D. Pérez-Coll, M. Aparicio, J. Mosa, $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ thin films by in-situ synthesis of triple alkoxide for protonic ceramic electrolyser membranes, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 95 (2020) 661-669.
- [90] Y. Zheng, J. Wang, B. Yu, W. Zhang, J. Chen, J. Qiao, J. Zhang, A review of high temperature co-electrolysis of H_2O and CO_2 to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology, *Chemical Society Reviews* 46 (2017) 1427-1463.
- [91] H. Li, X. Chen, S. Chen, Y. Wu, K. Xie, Composite manganate oxygen electrode enhanced with iron oxide nanocatalyst for high temperature steam electrolysis in a proton-conducting solid oxide electrolyzer, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 7920-7931.
- [92] M. Menzinger, R. Wolfgang, The meaning and use of the Arrhenius activation energy, *Angewandte Chemie International Edition in English* 8 (1969) 401-468.
- [93] B. C. H. Steele, Oxygen-transport and exchange in oxide ceramics, *Journal of Power Sources*, 49 (1994) 1-14.
- [94] T. Sakai, S. Matsushita, H. Matsumoto, S. Okada, S. Hashimoto, T. Ishihara, Intermediate temperature steam electrolysis using strontium zirconate-based protonic conductors, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 56-63.
- [95] A. Slodczyk, P. Colombari, G. André, O. Zaafrani, F. Grasset, O. Lacroix, B. Sala, Structural modifications induced by free protons in proton conducting perovskite zirconate membrane, *Solid State Ionics* 225 (2012) 214-218.

- [96] A. Slodczyk, O. Zaafrani, M.D. Sharp, J.A. Kilner, B. Dabrowski, O. Lacroix, P. Colomban, Testing the chemical/structural stability of proton conducting perovskite ceramic membranes by in situ/ex situ autoclave Raman microscopy, *Membranes (Basel)* 3 (2013) 311-330.
- [97] Z. Peng, R. Guo, Z. Yin, J. Li, Influences of ZnO on the properties of $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ protonic conductor, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 1534-1538.
- [98] Y. Guo, R. Ran, Z. Shao, Optimizing the modification method of zinc-enhanced sintering of $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based electrolytes for application in an anode-supported protonic solid oxide fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 5611-5620.
- [99] E. Ruiz-Trejo, J.T.S. Irvine, Ceramic proton conducting membranes for the electrochemical production of syngas, *Solid State Ionics* 216 (2012) 36-40.
- [100] P. Babilo, S.M. Haile, Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO, *Journal of the American Ceramic Society* 2368 (2005) 2362-2368.
- [101] S. Tao, J.T.S. Irvine, Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO_3 sintered at 1325 °C, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 3493-3503.
- [102] W.G. Coors, Protonic ceramic steam-permeable membranes, *Solid State Ionics* 178 (2007) 481-485.
- [103] W.G. Coors, Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane, *Journal of Power Sources* 118 (2003) 150-156.
- [104] H. Iwahara, Y. Asakura, K. Katahira, M. Tanaka, Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics, *Solid State Ionics* 168 (2004) 299-310.
- [105] T. Norby, Y. Larring, Mixed hydrogen ion–electronic conductors for hydrogen permeable membranes, *Solid State Ionics* 137 (2000) 139-148.
- [106] S. Robinson, A. Manerbino, W. G. Coors, N.P. Sullivan, Fabrication and performance of tubular, electrode-supported $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ fuel cells, *Fuel Cells* 13 (2013) 584.
- [107] E. Vasileiou, V. Kyriakou, I. Garagounis, A. Vourros, M. Stoukides, Ammonia synthesis at atmospheric pressure in a $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ solid electrolyte cell, *Solid State Ionics* 275 (2015) 110-116.
- [108] S.H. Morejudo, R. Zanon, S. Escolastico, I. Yuste-Tirados, H. Malerod-Fjeld, P.K. Vestre, W.G. Coors, A. Martinez, T. Norby, J.M. Serra, C. Kjolseth, Direct conversion of methane to aromatics in a catalytic co-ionic membrane reactor, *Science* 353 (2016) 563-566.
- [109] E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa, High-performance composite cathodes with tailored mixed conductivity for intermediate temperature solid oxide fuel cells using proton conducting electrolytes, *Energy Environmental Science* 4 (2011) 4984.
- [110] K. Xie, Y. Zhang, G. Meng, J.T.S. Irvine, Electrochemical reduction of CO_2 in a proton conducting solid oxide electrolyser, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 195-198.

- [111] E. Fabbri, I. Markus, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa, Tailoring mixed proton-electronic conductivity of BaZrO₃ by Y and Pr co-doping for cathode application in protonic SOFCs, *Solid State Ionics* 202 (2011) 30–35.
- [112] C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori, R. O'Hayre, Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures, *Science* 349 (2015) 1321–1326.
- [113] C. Duan, D. Hook, Y. Chen, J. Tong, R. O'Hayre, Zr and Y co-doped perovskite as a stable, high performance cathode for solid oxide fuel cells operating below 500 °C, *Energy & Environmental Science* 10 (2017) 176–182.

Capítulo 2

Motivación y desarrollo del proyecto

2. Motivación y desarrollo del trabajo

Existe un consenso mundial que reconoce la acuciante necesidad de descarbonizar los sistemas energéticos a nivel global para mitigar eficazmente los efectos adversos del cambio climático [1]. El cambio hacia un marco de cero emisiones netas de carbono cuenta con el apoyo de iniciativas internacionales como el Acuerdo de París [2], suscrito por Naciones Unidas dentro de su convención Marco sobre el Cambio Climático, y el Compromiso Mundial sobre el Metano [3], aprobado por más de 100 países que representan casi tres cuartas partes de la economía mundial [4]. Las estrategias nacionales de descarbonización comprometen a los países a disminuir sustancialmente sus emisiones, como en el caso de España, donde la Ley Española de Cambio Climático y Transición Energética [5] aspira a una reducción del 23% para 2030, en comparación con los niveles de 1990.

Como imperativos fundamentales en esta transición, se requiere la reducción de la demanda energética mediante una mayor eficiencia, la transición de los sistemas de consumo de energía hacia la electricidad (electrificación) y la adopción completa de tecnologías de carbono cero para la generación de electricidad [6]. Las fuentes de energía eólica y solar tienen el potencial de satisfacer varias veces las necesidades energéticas mundiales [7]. Sin embargo, la naturaleza intermitente de estas tecnologías renovables hace necesario el desarrollo de soluciones de almacenamiento y conversión de energía a gran escala, como la electrólisis para producir hidrógeno. Los costes de almacenamiento del hidrógeno y otras energías químicas resultan más económicos que los del almacenamiento en baterías, e incluso que los del almacenamiento tradicional de energía térmica y gaseosa [8]. Más allá de abordar los retos estacionales del almacenamiento de energía, es indispensable una integración más sólida del sistema energético que abarque la red eléctrica, las redes de gas y calor y el transporte [9]. La alta energía específica del hidrógeno y los combustibles sintéticos presenta ventajas frente a la posible electrificación de medios de transporte como barcos y aviones [10]. El uso de baterías para estos fines es actualmente inviable, debido a la gran cantidad de masa que se requiere [11]. En entornos industriales, la única alternativa viable para descarbonizar el calor de alto grado en procesos como la fabricación de acero es la utilización de hidrógeno, dando lugar al concepto de "acero verde" [12].

Los estudios indican que, más allá de una penetración del cuarenta por ciento de energía eólica y solar, el sistema eléctrico necesita integrarse con tecnologías de conversión y almacenamiento como la electrólisis [6], lo cual puede abordarse eficazmente implantando un "sistema inteligente". En este escenario potencial, la electricidad generada a partir de energías renovables alimenta las plantas de electrólisis, produciendo hidrógeno (verde) a partir del agua. A continuación, este hidrógeno puede utilizarse para la síntesis de productos

químicos y de combustibles, o convertirse directamente en electricidad, principalmente a través de pilas de combustible. La importancia del hidrógeno verde para integrar cantidades sustanciales de energías renovables en diversos sectores, como el transporte, los procesos industriales y la calefacción y la refrigeración, remarca el papel fundamental que tienen la electrólisis y la conversión del hidrógeno (a través de pilas de combustible), en los futuros sistemas energéticos.

Desde hace décadas, son conocidas las ventajas que poseen los electrolizadores de alta temperatura, basados en pilas conductoras de iones de óxido, frente a los sistemas más desarrollados de menor temperatura [13]. Sin embargo, aunque existe una clara ventaja termodinámica en el funcionamiento de los mismos a altas temperaturas, que permite conseguir eficiencias óptimas y una menor demanda de energía eléctrica, los problemas de estabilidad de los materiales limitan las temperaturas máximas de funcionamiento de las Celdas de Electrólisis de Óxido Sólido (SOECs) conductoras de iones óxido [14]. En este aspecto, las Celdas de Electrólisis Cerámicas Protónicas (PCECs), con una membrana electrolítica cerámica conductora de protones, ofrecen una alternativa prometedora, al operar a una temperatura ligeramente inferior ($< 750\text{ }^{\circ}\text{C}$) [15], dando prioridad a la estabilidad de los componentes de la celda y a los costes de infraestructura (balance de planta). Otra ventaja destacable que poseen es su capacidad para producir hidrógeno completamente seco mediante electrólisis, a diferencia de lo que ocurre al utilizar un electrolito conductor de iones óxido, donde se produce la mezcla $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$. Más allá de la producción de hidrógeno, las PCECs muestran versatilidad para facilitar reacciones de hidrogenación, como la síntesis de amoníaco [16], o para participar en la reducción electroquímica de CO_2 [17,18]. Aunque la tecnología de las PCECs no está tan desarrollada como la de las SOECs clásicas, el panorama de la investigación y el desarrollo de las mismas ha experimentado un rápido progreso en los últimos años.

Para la conversión de hidrógeno en energía eléctrica, la temperatura óptima de funcionamiento de las pilas de combustible depende en gran medida de los requisitos específicos de la demanda, pero las temperaturas más altas favorecen la cinética de las reacciones electroquímicas y la flexibilidad del tipo de combustible. En consecuencia, existe un interés comercial considerable en la tecnología de pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs), con componentes cerámicos que funcionan en el intervalo de $500\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una participación que va desde las empresas de nueva creación hasta los principales actores del sector energético. Las pilas de combustible que emplean óxidos de conducción protónica (conocidas como pilas de combustible cerámicas protónicas, PCFCs), poseen ventajas significativas, debido a su mayor eficiencia a temperaturas de funcionamiento más bajas en el rango de $500\text{ - }800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Además, en el ánodo, el combustible permanece puro, por lo que

no necesita la recirculación del gas a través de un condensador para separar el vapor de agua y el propio combustible. Sin embargo, los problemas de estabilidad siguen planteando retos en el desarrollo de las PCFC.

El tema central de esta tesis es el avance de la próxima generación de celdas de electrólisis cerámicas protónicas y pilas de combustible cerámicas protónicas, para la producción y conversión de hidrógeno verde. La investigación se llevó a cabo en el grupo ELAMAT (Materiales con Aplicaciones Electroquímicas) del ICV-CSIC (Instituto de Cerámica y Vidrio, Consejo Superior de Investigaciones Científicas). Se ha trabajado en colaboración con instituciones nacionales e internacionales como la Universidad CEU-San Pablo, la Universidad Complutense de Madrid, el Instituto Laue Langevin (Francia), la Universidad de Ponta Grossa (Brasil), la Universidad de Aveiro (Portugal) y la Comisión Nacional de Energía Atómica (Argentina).

El zirconato de estroncio es uno de los materiales más estables con estructura perovskita con conducción protónica, con atributos prometedores para aplicaciones en sistemas de PCEC, aunque es un material altamente refractario con una conductividad protónica modesta. Uno de los objetivos de la tesis se centra en un amplio estudio del efecto que tienen la síntesis y los procesos de densificación en las propiedades eléctricas del compuesto $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SZY), con y sin aditivo de sinterización de ZnO. Un conocimiento exhaustivo de las propiedades de conducción eléctrica requiere el conocimiento de las especies que participan en el transporte de la carga. Por esta razón, una parte considerable de la tesis se dedica al desarrollo de metodologías de medida de los números de transporte eléctrico, que permiten evaluar las condiciones óptimas de funcionamiento y el rendimiento de los materiales de electrodos y electrolitos. Dichos experimentos no son habituales en la literatura, debido a su naturaleza laboriosa y a su apreciable dificultad técnica. En este sentido, la tesis describe los principios fundamentales necesarios para una caracterización eléctrica completa de los materiales desarrollados.

Con el objetivo de avanzar en el conocimiento de materiales protónicos estables, con alta conductividad, se estudió la perovskita $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY72), que posee un buen factor de compromiso entre ambas características y es considerada como una de las composiciones más prometedoras para aplicaciones en electrolitos y en membranas de reactores en dispositivos protónicos de alta temperatura. El mapeo de las transiciones de fase estructurales que pueden tener lugar con la temperatura y con la composición es crucial para potenciar el desarrollo hacia la comercialización de membranas cerámicas de conducción protónica. En este sentido, parte del objetivo de la tesis es proporcionar un análisis estructural completo de BZCY72, que se aborda empleando técnicas de difracción de neutrones y de rayos X de sincrotrón, que permiten determinar las transiciones de fase con la temperatura, la

ubicación de los sitios de los deuterones/protones y los efectos de la hidratación en la expansión química. Paralelamente, un objetivo clave es la determinación de los números de transporte eléctrico del compuesto, para evaluar las condiciones de trabajo en aplicaciones electroquímicas.

Los materiales que tienen una alta conductividad protónica y electrónica, con la estabilidad apropiada, constituyen un importante grupo en auge, con potenciales aplicaciones como componentes de cátodos o en otros sistemas electroquímicos de alta temperatura. En este sentido, el praseodimio se considera un dopante muy prometedor para las perovskitas de conducción protónica, ya que puede generar una considerable conducción mixta de tipo protón-hueco electrónico, produciendo el beneficio del transporte simultáneo de ambas componentes eléctricas. Como parte de los objetivos de la tesis, se ha evaluado el potencial de BZCY72 dopado con Pr, para aplicaciones de conducción mixta en dispositivos PCECs y PCFCs. Esto se aborda mediante un estudio de las soluciones sólidas $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, con Ba estequiométrico, y $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, con deficiencia de Ba, determinando las transiciones estructurales que se producen con la temperatura, mediante técnicas avanzadas de difracción, y analizando de forma detallada las correspondientes propiedades de transporte eléctrico.

2.1. Referencias

- [1] J.M. Serra Alfaro, D. Pérez Coll (Eds.), Clean, Safe and Efficient Energy. CSIC Scientific Challenges: Towards 2030, CSIC (2021), ISBN:978-84-00-10752-9.
- [2] <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement> (31/01/2024)
- [3] <https://www.globalmethanepledge.org/> (31/01/2024)
- [4] https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/statement_21_5766 (31/01/2024)
- [5] <https://www.iea.org/policies/13323-climate-change-and-energy-transition-law> (31/01/2024)
- [6] A. Hauch, R. Küngas, P. Blennow, A. B. Hansen, J. B. Hansen, B. V. Mathiesen and M. B. Mogensen, Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis, Science 370 (2020) eaba6118.
- [7] R. Perez and M. Perez, A fundamental look at energy reserves for the planet, International Energy Agency SHC Program, Solar Update 62 (2009) 4–6.
- [8] H. Lund, P. A. Østergaard, D. Connolly, I. Ridjan, B. V. Mathiesen, F. Hvelplund, J. Z. Thellufsen and P. Sorknses, Energy storage and smart energy systems, International Journal of Sustainable Energy Planning and Management 11 (2016) 3–14.
- [9] B. V. Mathiesen, H. Lund, D. Connolly, H. Wenzel, P. A. Ostergaard, B. Möller, S. Nielsen, I. Ridjan, P. Karnøe, K. Sperling and F. K. Hvelplund, Smart energy systems for coherent 100% renewable energy and transport solutions, Applied Energy 145 (2015) 139–154.
- [10] Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking, Hydrogen-powered aviation – A fact-based study of hydrogen technology, economics, and climate impact by 2050, Publications Office, 2020, <https://data.europa.eu/doi/10.2843/471510> (31/01/2024).
- [11] S. Gross, The challenge of decarbonizing heavy transport, The Brookings Institution, Washington, DC, USA, October, 2020; https://www.brookings.edu/wp-content/uploads/2020/09/FP_20201001_challenge_of_decarbonizing_heavy_transport.pdf (31/01/2024)
- [12] H2 Green Steel, Stockholm, Sweden; <https://www.h2greensteel.com> (31/01/2024)
- [13] A. Hauch, S. D. Ebbesen, S. H. Jensen and M. Mogensen, Highly efficient high temperature electrolysis, Journal of Materials Chemistry 18 (2008) 2331–2340.
- [14] J.S. Herring, P. A. Lessing, J.E. O'Brien, C. Stoot, M. Kauffman II.F.1 High-Temperature Solid-Oxide Electrolyzer System, DOE Hydrogen Program, FY 2004 Progress Report.
- [15] H. Ding, W. Wu, C. Jiang, Y. Ding, W. Bian, B. Hu, P. Singh, C.J. Orme, L. Wang, Y. Zhang, D. Ding, Self-sustainable protonic ceramic electrochemical cells using a triple

- conducting electrode for hydrogen and power production, *Nature Communications* 11 (2020) 1907.
- [16] E. Vasileiou, V. Kyriakou, I. Garagounis, a. Vourros and M. Stoukides, Ammonia synthesis at atmospheric pressure in a $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ solid electrolyte cell, *Solid State Ionics* 275 (2015) 110–116.
- [17] N. Shi, Y. Xie, D. Huan, Y. Yang, S. Xue, Z. Qi, Y. Pan, R. Peng, C. Xia and Y. Lu, Controllable CO_2 conversion in high performance proton conducting solid oxide electrolysis cells and the possible mechanisms, *Journal of Materials Chemistry A* 7 (2019) 4855–4864.
- [18] K. Xie, Y. Zhang, G. Meng and J. T. S. Irvine, Electrochemical reduction of CO_2 in a proton conducting solid oxide electrolyser, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 195–198.

Capítulo 3

Principios fundamentales

Capítulo 3

Principios fundamentales

3.1 Química de defectos de los materiales

3.2 Modelo de brick layer

3.3 Modelo de la capa de cargas espaciales

3.4 Determinación de los números de transporte por el método de fuerza electromotriz modificada

3.5 Determinación de conductividades parciales por el método de química de defectos

5.6 Referencias

3. Principios fundamentales

3.1. Química de defectos de los materiales

En este capítulo se abordan los principios fundamentales en los que se ha apoyado el trabajo de investigación, cuyo objetivo fundamental es el estudio de los materiales con estructura de perovskita basados en zirconatos y ceratos para su uso como electrodos y electrolitos en celdas cerámicas protónicas. Para ello, en este primer apartado se plantea la química de defectos de estos compuestos conductores de protones, que presentan una baja energía de activación para el proceso de migración, lo que produce valores superiores de conductividad iónica a temperaturas más bajas que en los conductores de iones óxido.

3.1.1. Estructura perovskita

La estructura perovskita presenta una estequiometría general ABO_3 , donde A y B son cationes procedentes de una amplia variedad de combinaciones de elementos químicos [1–7], en la que los cationes de radio iónico mayor se localizan en la posición del sitio de A, mientras que los cationes con radios más pequeños son alojados en el sitio de B.

La estructura de una perovskita cúbica ideal se muestra en la Figura 3.1, en la que el sitio A está ocupado por un catión que normalmente tiene una valencia +2 o +3. En la simetría cúbica, el catión del sitio A está ubicado en las esquinas de la celda unitaria (0, 0, 0), mientras que el catión B ocupa la posición del hueco formado en el octaedro creado por sus vecinos iones de oxígeno, estando localizado en el centro del cubo ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). El catión B suele ser un metal de transición o de tierras raras que tiene una valencia de +4 o +3. Los átomos de oxígeno se encuentran en el centro de cada cara de la celda unidad (0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). En la celda cúbica ideal, el catión A tiene coordinación 12 mientras que el catión B tiene coordinación 6.

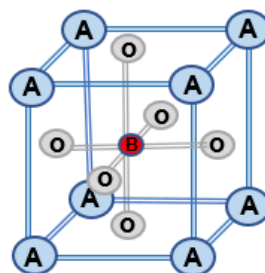


Figura 3.1. Estructura cúbica ideal de la perovskita ABO_3 .

La perovskita cúbica pertenece al grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (221). Sin embargo, esta estructura es raramente alcanzada en condiciones ambientales de temperatura y presión, debido a las diferencias entre los radios iónicos de A, B y O. El grado de distorsión de la

estructura de perovskita se describe por el factor de tolerancia de Goldschmidt, basado en la relación de tamaños de los radios iónicos:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (3.1)$$

donde r_A , r_B y r_O corresponden a los radios iónicos de los cationes A y B y del ion óxido, respectivamente [8].

La estructura perovskita es muy tolerante a la formación de vacantes de oxígeno, de forma que puede alojar la mayoría de los cationes metálicos de la tabla periódica con un número significativo de aniones diferentes. Esta flexibilidad se refleja en una amplia gama de propiedades eléctricas, como aislantes, semiconductores, superconductores y conductores iónicos, así como propiedades ferroeléctricas, ópticas y catalíticas, entre otras.

El mecanismo de la conducción protónica en el material tipo perovskita se produce a partir de la formación de defectos protónicos móviles, es decir, la formación de grupos hidroxilos, que pueden ser incorporados en la estructura en presencia de vapor de agua como se observa en la Figura 3.2. Según la notación de Kröger-Vink (Tabla 3.1), un protón de una molécula de H_2O se combina con un oxígeno de la red y el grupo OH^- del agua ocupa una vacante de oxígeno, formando dos grupos hidroxilos de acuerdo con:

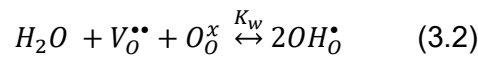
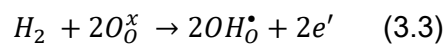


Figura 3.2. Formación de defectos protónicos incorporados en la estructura perovskita en presencia de vapor de agua.

También se pueden introducir protones en el material al reducir el óxido en hidrógeno, según la Ecuación [9,10]:



Otro mecanismo de incorporación de protones es por el consumo de los huecos electrónicos cargados positivamente en atmósferas húmedas según la reacción [10]:

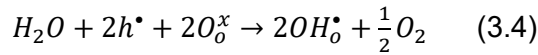


Tabla 3.1. Esquema de la notación de Kröger-Vink para defectos puntuales en sólidos.

Tipo de defecto	Símbolo	Comentario
vacante en sitio O (2-)	$V_o^{\bullet\bullet}$	($\bullet\bullet$) = carga efectiva positiva
O^{2-} en sitio natural de la red	O_o^x	(x) = (sin carga efectiva)
Y^{3+} en sitio B (4+)	Y_B'	(') = carga efectiva negativa
electrón libre	e'	(') = carga efectiva negativa
hueco electrónico libre	h^\bullet	(\bullet) = carga efectiva positiva

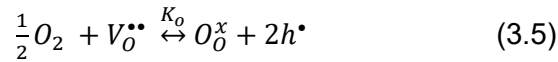
Para generar la conductividad protónica en la estructura perovskita, es necesaria la existencia de vacantes de iones óxido según la Ecuación 3.2. Estas vacantes pueden ser formadas intrínsecamente por variación de la relación de los estados de oxidación de los componentes principales, o extrínsecamente para compensar un dopante aceptor. Sin embargo, en el caso de perovskitas tipo $A^{2+}B^{4+}O_3$, como los zirconatos y ceratos, la química de defectos hace que pueda ser complicado dopar con cationes trivalentes, debido a la posibilidad de la sustitución parcial de dicho catión en el sitio de A en lugar del sitio B, produciéndose así el consumo de vacantes de oxígeno en lugar de su creación, respectivamente [4,11]. Además, las distorsiones reticulares pueden influir en las propiedades conductoras, debido al aumento de la energía necesaria para la migración protónica, lo que implica que se deben seleccionar cuidadosamente los cationes dopantes en base al radio iónico, así como su concentración, por su impacto en el rendimiento eléctrico.

Normalmente, la conductividad iónica es favorecida para una simetría cúbica con un factor de tolerancia $t \approx 1$, pero t disminuye hasta aproximadamente 0.88 en perovskitas muy distorsionadas con simetrías más bajas, como ortorrómbicas o monoclinicas.

3.1.2. Condiciones de equilibrio

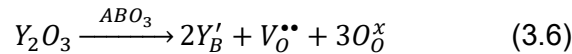
En el caso de conductores protónicos habituales con estructura perovskita, los protones se incorporan tras dopar con un catión de valencia más baja (dopaje aceptor) en el sitio B de la perovskita para producir las vacantes de oxígeno necesarias. Según la Figura 3.2, un grupo hidroxilo de una molécula de agua reemplaza la vacante de oxígeno y un protón de la molécula de agua se une a otro ion óxido de la red dando lugar a la Ecuación 3.2.

Como la reacción de hidratación correspondiente a la Ecuación 3.2 es exotérmica, en atmósferas secas y a alta temperatura, se favorece la migración de las vacantes de iones óxido en lugar de la migración de protones. Por otro lado, en atmósferas oxidantes, las vacantes de oxígeno pueden ser ocupadas por oxígeno iónico, lo que conlleva a la formación de huecos electrónicos, según la siguiente ecuación:



La química de defectos de las perovskitas de conducción mixta con transporte protónico, óxido-iónico y electrónico determina las concentraciones de los diferentes portadores eléctricos en función de las condiciones de presión parcial de oxígeno, de presión parcial de agua y de temperatura, y ha sido ampliamente discutida en la literatura [2,4,12].

En el caso de las perovskitas ABO_3 de conducción protónica con cationes A^{2+} y B^{4+} , se crean vacantes de oxígeno con el dopaje de cationes trivalentes (por ejemplo Y^{3+}) en la B posición de la perovskita según la ecuación:



Por otro lado, las constantes de equilibrio de las reacciones de hidratación y oxidación (Ecuaciones 3.2 y 3.5) pueden expresarse respectivamente como:

$$K_w \approx \frac{[OH_O^{\bullet}]^2}{[V_O^{\bullet\bullet}]p_{H_2O}} \quad (3.7)$$

$$K_o \approx \frac{[h^{\bullet}]^2}{[V_O^{\bullet\bullet}]p_{O_2}^{1/2}} \quad (3.8)$$

En sistemas fuertemente dopados, la concentración de los defectos Schottky (formados tras la extracción simultánea de cationes y aniones, produciendo vacantes de los mismos con contenidos estequiométricos) es despreciable [13]. Por otro lado, para compuestos con conductividad iónica apreciable, la concentración de los portadores iónicos tiene que ser mucho mayor que la de las especies electrónicas, ya que la movilidad de las primeras es órdenes de magnitud inferior a la de las últimas. En estas circunstancias, la condición de electroneutralidad se puede simplificar como:

$$[Y'_B] \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [OH_O^{\bullet}] \quad (3.9)$$

La solución explícita para las concentraciones de las diferentes especies eléctricas como función de las presiones parciales de oxígeno y de vapor de agua puede ser determinada mediante la combinación de las Ecuaciones 3.7–3.9 [12] de acuerdo con:

$$[OH_O^\bullet] \approx \frac{K_w p_{H_2O}}{4} \left[\left(1 + \frac{8[Y_B']}{K_w p_{H_2O}} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (3.10)$$

$$[V_O^{\bullet\bullet}] \approx \frac{K_w p_{H_2O}}{16} \left[\left(1 + \frac{8[Y_B']}{K_w p_{H_2O}} \right)^{1/2} - 1 \right]^2 \quad (3.11)$$

$$[h^\bullet] \approx \left(\frac{K_O K_w}{16} \right)^{1/2} \frac{K_O K_w}{16} \left[\left(1 + \frac{8[Y_B']}{K_w p_{H_2O}} \right)^{1/2} - 1 \right]^2 p_{H_2O}^{1/2} p_{O_2}^{1/4} \quad (3.12)$$

La dependencia de las concentraciones de las especies eléctricas presentada en las Ecuaciones 3.10–3.12 será la base de la metodología desarrollada posteriormente para la determinación de las distintas contribuciones parciales de la conductividad (sección 3.5).

3.2. Modelo de brick layer

Con el fin de explicar el transporte eléctrico en materiales cerámicos, numerosos autores han adoptado, a lo largo de varias décadas, el modelo de brick layer, según el cual los materiales cerámicos densificados están constituidos por granos, más o menos regulares, separados por un límite de grano [14–18]

. Este modelo ideal establece la relación entre los efectos microestructurales y la resistencia asociada al proceso global, lo que sirve para poder discriminar entre los efectos producidos por el propio proceso de conducción y por otros factores, asociados principalmente con el tamaño de grano y el espesor del límite de grano. Sin embargo, existen limitaciones a este modelo ideal, debido a una distribución no homogénea de tamaños de grano, posibles aglomeraciones de granos, o diferentes tipos de límite de grano [17,18].

En la Figura 3.3 se presenta una imagen real de la microestructura de una muestra cerámica policristalina densa (a) y el modelo idealizado de la muestra (b), entre dos electrodos simétricos de Pt en los que se aplica un campo eléctrico.

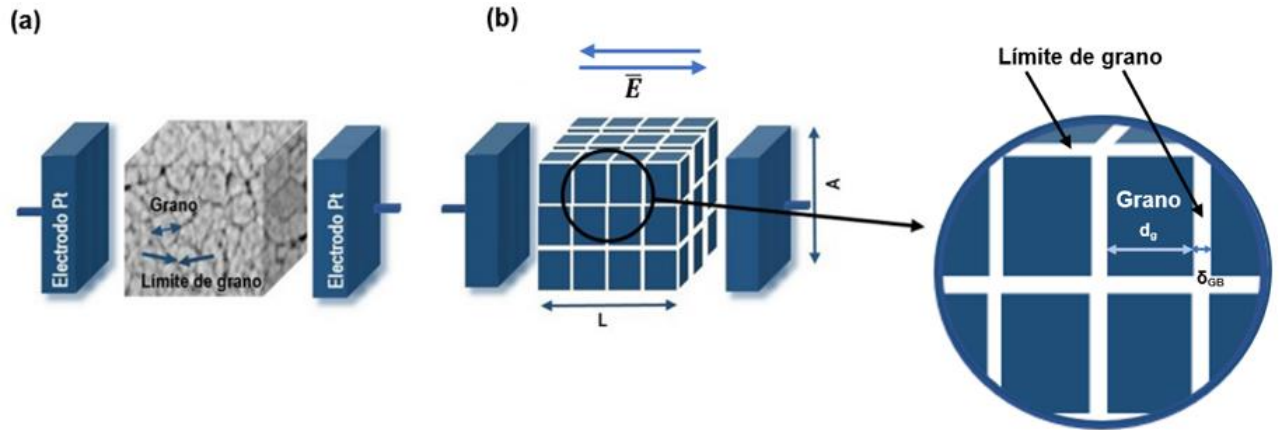


Figura.3.3. Esquema del modelo de brick layer de una muestra policristalina densa, donde (a) corresponde con una imagen real y (b) corresponde con el modelo ideal utilizado.

El modelo idealizado asume que la muestra cerámica policristalina está formada por granos cúbicos idénticos, orientados de forma paralela a los electrodos que suministran el campo eléctrico.

Las contribuciones específicas a la conductividad eléctrica, así como a la permitividad dieléctrica, se atribuyen a los siguientes elementos:

- Región del interior de grano del material policristalino (bulk).
- Región del límite de grano, que se define como la zona entre granos del material (grain boundary).
- Interfase con los electrodos, referida a la zona de interfase entre el metal y el material cerámico.

La resistencia atribuida al proceso de conducción de interior de grano (R_B) en el esquema del modelo de brick layer propuesto en la Figura 3.3, se puede expresar como:

$$R_B = \rho_B \frac{L_B}{A_B} \quad (3.13)$$

donde ρ_B es la resistividad del proceso de conducción del interior del grano, L_B es el espesor asociado a la suma todos los granos del material, y A_B es el área efectiva de todos los granos.

Si asumimos que la suma de todos los espesores de los granos del material es igual al espesor total de la muestra ($L_B \approx L$), y que el área efectiva de todos los granos sobre la que es aplicado el campo eléctrico coincide con el área de los electrodos ($A_B \approx A$), entonces la conductividad del proceso del grano puede expresarse como:

$$\sigma_B = \frac{L}{A} \frac{1}{R_B} \quad (3.14)$$

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

Siguiendo el mismo planteamiento, el proceso capacitivo total asociado al proceso de grano se expresa como:

$$C_B = \varepsilon_{r_B} \varepsilon_0 \frac{A}{L} \quad (3.15)$$

Del mismo modo, la resistencia total atribuida a la contribución de límite de grano, se puede representar como:

$$R_{GB} = \rho_{GB} \frac{L_{GB}}{A_{GB}} \quad (3.16)$$

El área transversal efectiva del proceso de límite de grano se puede aproximar al área de los electrodos ($A_{GB} \approx A$). Por otro lado, el espesor efectivo de todos los límites de grano (L_{GB}) puede considerarse como:

$$L_{GB} = N_{GB} \delta_{GB} \quad (3.17)$$

donde N_{GB} es el número total de límites de grano de la muestra, y δ_{GB} es el espesor medio de un límite de grano individual.

Suponiendo que el número total de granos (N_G) a lo largo de la muestra es prácticamente igual al número de límites de grano, éste puede expresarse en función del espesor de la muestra y del tamaño de grano medio (d_g), de la forma siguiente:

$$N_{GB} \cong N_G \approx \frac{L}{d_g} \quad (3.18)$$

Si introducimos el valor de N_{GB} en la Ecuación 3.17 y ésta en la Ecuación 3.16, la conductividad del límite de grano podría expresarse en función del tamaño de grano medio y del espesor medio de límite de grano [19]:

$$\sigma_{GB} = \frac{1}{R_{GB}} \frac{L}{A} \frac{\delta_{GB}}{d_g} \quad (3.19)$$

La Ecuación 3.19 nos indica que existe una dependencia de la resistencia del límite de grano con el espesor medio del mismo y el tamaño de grano medio, por lo que, para conductores con igual conductividad específica de límite de grano (σ_{GB}), la resistencia de límite de grano aumentará según disminuya el tamaño de grano.

El proceso capacitivo asociado al límite de grano se puede expresar según la ecuación:

$$C_{GB} = \varepsilon_{rGB} \varepsilon_0 \frac{A}{L_{GB}} \quad (3.20)$$

Al sustituir las Ecuaciones 3.17 y 3.18 en la Ecuación 3.20, se obtiene una expresión para la capacidad del límite de grano dependiente del tamaño de grano medio y del espesor medio del límite de grano:

$$C_{GB} = \varepsilon_{rGB} \varepsilon_0 \frac{A}{L} \frac{d_g}{\delta_{GB}} \quad (3.21)$$

Combinando las Ecuaciones 3.19 y 3.21, la conductividad de límite de grano se puede expresar como:

$$\sigma_{GB} = \frac{1}{R_{GB} C_{GB}} \varepsilon_0 \varepsilon_{rGB} \quad (3.22)$$

La frecuencia de relajación del proceso de conducción de límite de grano (f_{GB}) se define como la frecuencia a la cual se produce el máximo en el espectro de impedancias, y su valor viene indicado por [18–20]:

$$f_{GB} = \frac{1}{2\pi R_{GB} C_{GB}} \quad (3.23)$$

Esta magnitud es independiente de los parámetros geométricos (espesor de muestra, área del electrodo, tamaño de grano y espesor del tamaño de grano) ya que éstos ejercen efectos opuestos en la resistencia y la capacidad de la frontera de grano.

La combinación de las Ecuaciones 3.22 y 3.23 nos permite expresar la conductividad del límite de grano en función de la permitividad del material y de la frecuencia de relajación de acuerdo con:

$$\sigma_{GB} = 2\pi f_{GB} \varepsilon_0 \varepsilon_{rGB} \quad (3.24)$$

Si se asume que la permitividad del grano es aproximadamente igual a la del límite de grano ($\epsilon_{rGB} \approx \epsilon_{rB}$) [16], la permitividad del material (ϵ_r) se puede obtener a partir de la capacidad del interior de grano, del espesor de la muestra y del área de los electrodos según la Ecuación 3.15.

Por otro lado, se puede obtener una estimación del espesor medio del límite de grano [21] a partir de la combinación de las ecuaciones 3.19 y 3.22, de modo que:

$$\delta_{GB} = \frac{A \epsilon_0 \epsilon_r}{L C_{GB}} d_g \quad (3.25)$$

Teniendo en cuenta que la resistencia total del material se puede expresar en función de las contribuciones de grano y de límite de grano según la siguiente expresión:

$$R_T = R_B + R_{GB} \quad (3.26)$$

y si se considera un conductor cilíndrico de espesor L , y con un campo eléctrico aplicado sobre dos electrodos simétricos de área A en las superficies planas del material, se puede definir la conductividad total según la expresión:

$$\sigma_T = \frac{L}{A} \frac{1}{R_B + R_{GB}} \quad (3.27)$$

Por lo que, según este modelo, el proceso de conducción total a lo largo del conductor dependerá de las contribuciones asociadas a los procesos de grano y de límite de grano.

3.3. Modelo de la capa de cargas espaciales

El modelo de capa de las cargas espaciales [15,16,18,22,23] se basa en el análisis de las distintas especies químicas segregadas en el límite de grano y sus alrededores. Este análisis puede resultar fundamental para explicar el proceso de conducción iónica a lo largo del límite de grano y se ha utilizado de forma muy habitual para explicar el comportamiento altamente resistivo en muestras policristalinas con alta pureza, en las que no se observan otras fases segregadas que pudieran ser causantes de la baja conductividad del límite de grano.

Eléctricamente, el límite de grano se puede considerar que está formado por un núcleo (“grain-boundary core”) cargado positivamente, y dos capas espaciales adyacentes cargadas negativamente para mantener la electroneutralidad (“space-charge layer”). En la Figura 3.4, se presenta un esquema con los perfiles de distribución de las concentraciones de

las especies cargadas en la capa de cargas espaciales para el compuesto $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. En este tipo de materiales se puede suponer que tenemos un núcleo de límite de grano que está cargado positivamente, y que los cationes trivalentes (con carga efectiva negativa) se segregan en el límite de grano, formando una capa espacial cargada negativamente alrededor del núcleo, para mantener la electroneutralidad. El núcleo positivo se compensa por una reducción de las especies cargadas positivamente (huecos, vacantes de oxígeno o protones) y un enriquecimiento de especies cargadas negativamente (dopantes de tipo aceptor), en las capas de cargas espaciales.

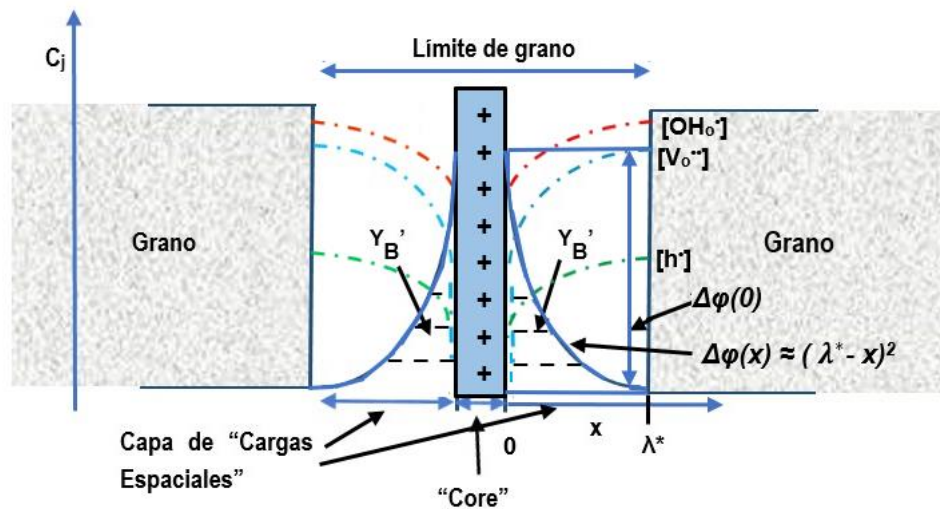


Figura 3.4. Esquema con los perfiles de distribución de las concentraciones de las especies cargadas en el núcleo ("core") y en la capa de cargas espaciales en la perovskita $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Como se puede observar en la Figura 3.4, el enriquecimiento de los cationes trivalentes Y'_B (Y'_{Zr}) alrededor del núcleo positivo produce una distribución de la concentración de los portadores positivos, que aumenta al alejarse del núcleo. En la capa de cargas espaciales se genera un potencial negativo, como consecuencia de la segregación de las especies Y'_B , que disminuye conforme nos acercamos al grano.

Aunque el concepto de capa de cargas espaciales fue desarrollado para conductores de ion óxido, tales como la zirconia estabilizada con itrio y la ceria dopada con gadolinio, posteriormente se ha adaptado a los conductores protónicos al considerar que los portadores protónicos se crean por hidratación de las vacantes de oxígeno según la Ecuación 3.1 [24–26].

En condiciones de equilibrio electroquímico, la diferencia en la concentración de cualquier defecto móvil en diferentes ubicaciones del espacio está directamente relacionada con una diferencia de potencial electrostático según [16,25]:

$$\frac{c_i(x)}{c_i(\infty)} = \exp\left[-\frac{z_i e}{kT}(\varphi(x) - \varphi(\infty))\right] \quad (3.28)$$

donde la especie i , con carga z_i tiene una concentración $c_i(x)$ y $c_i(\infty)$ en la posición x de la capa de cargas espaciales y en el interior del grano, respectivamente. Asumiendo que la movilidad no se ve afectada por la posición local del portador y que la concentración de las especies en el interior de grano es constante, la Ecuación 3.28 se puede integrar a lo largo de la capa de cargas espaciales y dividir por el espesor de dicha capa para obtener el valor medio de resistividad eléctrica de las especies correspondientes en el límite del grano ($\rho_{i,GB}$) [23,24]:

$$\rho_{i,GB} = \rho_{i,B} \frac{1}{\lambda^*} \int_0^{\lambda^*} \exp\left(\frac{z_i e}{kT} \Delta\varphi(x)\right) dx \quad (3.29)$$

donde $\rho_{i,B}$ es la resistividad de interior de grano de la especie i , y λ^* representa el espesor de la capa de cargas espaciales. El potencial electrostático en la posición genérica x de la zona de cargas espaciales en relación con el interior de grano, $\Delta\varphi(x) = \varphi(x) - \varphi(\infty)$, se obtiene a partir de la solución analítica de la Ecuación de Poisson:

$$\frac{d^2}{dx^2} \Delta\varphi(x) = -\frac{q(x)}{\varepsilon} \quad (3.30)$$

donde $q(x)$ representa la densidad de carga en la posición correspondiente de la capa de cargas espaciales y ε es la constante dieléctrica.

La aproximación de Mott-Schottky supone que la concentración del dopante aceptor, con una carga efectiva negativa en la capa de cargas espaciales, se congela a temperaturas inferiores a 1000 °C, con una distribución similar a la del bulk ($c_V(x) \approx c_V(\infty)$) [16]. Por otro lado, el núcleo positivo provoca un descenso de la concentración de portadores positivos dentro de la capa de cargas espaciales adyacente (en comparación con el interior de grano), que se espera que sea más significativo a temperaturas más bajas.

En consecuencia, la densidad de carga en la capa de cargas espaciales es principalmente gobernada por el dopante aceptor ($q(x) \approx -e c_V(\infty)$).

La Ecuación 3.30 se puede resolver utilizando las siguientes condiciones de contorno:

$$\frac{d}{dx} \Delta\varphi(x)|_{x=\lambda^*} = 0 \quad (3.31)$$

$$\Delta\varphi(x = \lambda^*) = 0 \quad (3.32)$$

de modo que el perfil de potencial de cargas espaciales se puede aproximar por la siguiente expresión [15,16]:

$$\Delta\varphi(x) = \frac{ec_Y(\infty)}{2\varepsilon}(\lambda^* - x)^2 \quad (3.33)$$

En consecuencia, el potencial de carga espacial en relación al bulk en el límite entre la capa de carga espacial y el núcleo ($x = 0$) está directamente relacionado con el espesor de la capa de carga espacial de la siguiente manera:

$$\Delta\varphi(0) = \frac{ec_Y(\infty)}{2\varepsilon}\lambda^{*2} \quad (3.34)$$

Esta relación representa la altura de la barrera de potencial del límite de grano. La recombinación de las Ecuaciones 3.28, 3.33 y 3.34 proporciona una relación entre el perfil de concentración de la especie i en la capa de cargas espaciales con respecto a la concentración en el interior de grano y la altura de la barrera de potencial:

$$\frac{c_i(x)}{c_i(\infty)} = \exp\left[-\frac{z_i e}{kT}\Delta\varphi(0)\left(1 - \frac{x}{\lambda^*}\right)^2\right] \quad (3.35)$$

Integrando la Ecuación 3.29, mediante la expresión del potencial de cargas espaciales (Ecuación 3.33), podemos relacionar los valores experimentales entre la conductividad de grano y del límite de grano de la especie i con el valor de potencial en la interfase core-capa de cargas espaciales ($\Delta\varphi(0)$) [16,22]:

$$\frac{\rho_{i,GB}}{\rho_{i,B}} = \frac{\sigma_{i,B}}{\sigma_{i,GB}} \approx \frac{\exp[z_i e \Delta\varphi(0)/(kT)]}{2z_i e \Delta\varphi(0)/(kT)} \quad (3.36)$$

De acuerdo con las ecuaciones 3.28 y 3.36, dos especies diferentes (i, j) con la misma carga ($z_i = z_j$) presentarán similar perfil de concentración en la capa de cargas espaciales y similar relación de conductividades entre el interior de grano y el límite de grano.

3.4. Determinación de los números de transporte por el método de fuerza electromotriz modificado

La determinación de los números de transporte eléctrico es fundamental para tener un amplio conocimiento de las propiedades eléctricas y electroquímicas de cerámicas conductoras iónicas utilizadas en electrolizadores y pilas de combustible, con el fin de evaluar su idoneidad y su rendimiento para una aplicación electroquímica concreta. En numerosas ocasiones se utiliza el método de fuerza electromotriz (fem) clásico para la determinación del número de transporte eléctrico de cada una de las especies que contribuyen a los procesos de conducción [12,27–29]. Esta técnica es de especial importancia para evaluar las conductividades asociadas a cada especie en aquellos conductores mixtos, predominantemente iónicos, en los que la conducción a través de las especies minoritarias pueda quedar enmascarada por la de las especies mayoritarias (dominantes) o en el caso en que las contribuciones asociadas a los diferentes procesos de conducción sean del mismo orden de magnitud.

El método de fem clásico se ha empleado extensamente para la determinación de los números de transporte en cerámicas conductoras de iones óxido [30,31], pero se ha observado que los efectos de la polarización de los electrodos conducen a una subestimación significativa del número de transporte iónico [32]. El método de “carga activa” desarrollado para conductores iónicos [32,33] proporciona un medio de corrección para la resistencia de polarización de los electrodos en el que se implementa una resistencia externa variable en paralelo con la celda electroquímica, simulando el efecto de una conductividad electrónica modificada. Sin embargo, este método ha sido empleado en muy pocos trabajos para la determinación de los números de transporte protónico [34,35]. En el trabajo desarrollado en esta tesis se realiza un análisis profundo de los fundamentos teóricos y la metodología modificada para la determinación de los números de transporte para los materiales cerámicos protónicos en diferentes condiciones de medida.

3.4.1. Fundamentos teóricos para la determinación de los números de transporte

En los óxidos de conducción mixta con varios tipos de especies conductoras, se define el número de transporte de las diferentes especies como:

$$t_j = \frac{\sigma_j}{\sigma_{tot}} = \frac{\sigma_j}{\sum_j^n \sigma_j} = \frac{1/R_j}{\sum_j^n 1/R_j} \quad (3.37)$$

donde σ_j y σ_{tot} se corresponden con la conductividad del portador j y la conductividad total, respectivamente, y R_j es la resistencia asociada al transporte del portador j a través de la muestra. A partir de la Ecuación 3.37 se obtiene que:

$$\sum_j^n t_j = 1 \quad (3.38)$$

Cuando los portadores de carga son protones, iones óxido y electrones (o huecos electrónicos), y se produce la aplicación de un campo eléctrico sobre la muestra, el transporte de carga a través de la misma puede ser representado por el circuito equivalente mostrado en la Figura 3.5(a).

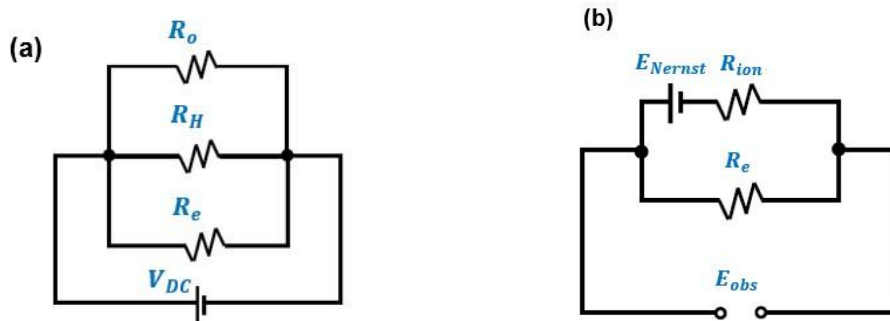


Figura 3.5. (a) Transporte en paralelo de iones óxido, protones y portadores electrónicos a través de la muestra conductora mixta sometida a un campo eléctrico; (b) circuito equivalente de una muestra conductora mixta con portadores iónicos y electrónicos genéricos sometidos a un gradiente de potencial químico de las especies iónicas activas bajo el supuesto ideal de que no hay polarización en los electrodos.

Las ecuaciones 3.37 y 3.38 conducen a las siguientes expresiones para los números de transporte protónico (t_H) y de iones óxido (t_o), respectivamente:

$$t_H = \frac{R_H^{-1}}{R_H^{-1} + R_o^{-1} + R_e^{-1}} = 1 - (t_e + t_o) = 1 - R_T \cdot \left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_o} \right) \quad (3.39)$$

$$t_o = 1 - R_T \cdot \left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_H} \right) \quad (3.40)$$

donde los sufijos H , O y e representan a los protones, iones óxido y portadores electrónicos, respectivamente, y R_T es la resistencia total de la muestra, correspondiente con la suma de la resistencia de interior de grano y de la frontera de grano.

Por otra parte, el número de transporte iónico total viene dado por:

$$t_{ion} = t_H + t_0 = 1 - t_e = 1 - R_T \frac{1}{R_e} \quad (3.41)$$

La aplicación de un campo eléctrico externo a la muestra produce un proceso combinado de transporte de carga con flujos en paralelo de las especies eléctricas. Como consecuencia de esto, puede ocurrir que la principal contribución de conducción predomine mayoritariamente y las contribuciones de componentes menores queden enmascaradas. Por lo tanto, la identificación de cada componente de transporte de carga requiere métodos experimentales específicos.

El método de fuerza electromotriz se basa en la determinación del voltaje en circuito abierto entre dos electrodos reversibles de un material de conducción mixta expuesto a un gradiente de potencial químico de las especies activas [30,31]. De acuerdo a la Ecuación 3.37 y el modelo presentado en la Figura 3.5(b), para un material de conducción mixta con portadores electrónicos e iónicos genéricos, el número de transporte iónico promedio a través de la muestra (t_{ion}^{app}) se puede obtener por comparación entre la fuerza electromotriz observada (E_{obs}) y el potencial de Nernst (E_{Nernst}) como:

$$t_{ion}^{app} = \frac{R_e}{R_e + R_{ion}} = \frac{E_{obs}}{E_{Nernst}} \quad (3.42)$$

donde el potencial de Nernst se corresponde con el voltaje en circuito abierto teórico para un conductor iónico ideal expuesto al mismo gradiente de las especies activas [27,30,31,36]. Cuando la celda de concentración se somete a un gradiente de gases reactivos de las especies activas, el voltaje de Nernst se expresa en términos de las presiones parciales de los gases de reacción como:

$$E_{Nernst} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) \quad (3.43)$$

donde R y T son la constante de los gases ideales y la temperatura, respectivamente, p_1 y p_2 son las presiones parciales de los gases activos en ambas superficies del conductor iónico, y n son los moles de electrones transferidos.

Sin embargo, la Ecuación 3.42 se deriva bajo el supuesto de que los procesos electroquímicos en las interfases son infinitamente rápidos (Fig. 3.5(b)), lo que limita su uso en dispositivos reales que se ven afectados por los sobrepotenciales de los electrodos [37].

En la mayor parte de los estudios de la literatura, la influencia del sobrepotencial de electrodo ha sido despreciada, sobre todo para los materiales conductores mixtos con la presencia de portadores protónicos [38,39], lo que lleva a la posibilidad de cometer grandes errores en la determinación de los números de transporte.

Un estudio correcto de las propiedades de transporte de óxidos conductores mixtos requiere una metodología que conjugue los enfoques teóricos y prácticos, como ha sido extensamente empleado para conductores mixtos de iones óxido y de especies electrónicas [32,37,40–42], para los materiales estudiados en esta tesis, formados por conductores mixtos de iones óxido, protones y especies electrónicas [12,34,35].

Se ha demostrado en la literatura [28,43] que la presencia de gradientes de presión parcial de oxígeno (pO_2) y/o de presión parcial de hidrógeno (pH_2) a través de estos conductores mixtos da lugar a una fuerza electromotriz (Figura 3.6.), que, bajo la aproximación de que los electrodos no son polarizables, se puede expresar en términos de los números de transporte promedios de iones óxido y protones como:

$$E_{th} = \frac{RT}{4F} t_0 \ln \left(\frac{pO_2'}{pO_2''} \right) - \frac{RT}{2F} t_H \ln \left(\frac{pH_2'}{pH_2''} \right) \quad (3.44)$$

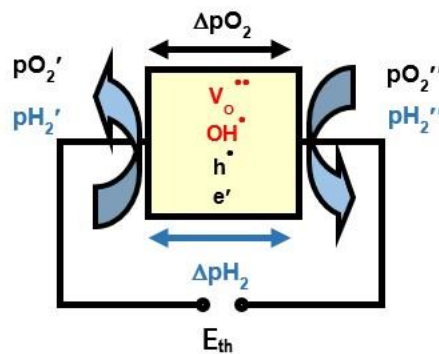
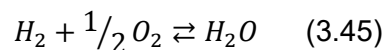


Figura 3.6. Esquema de un conductor mixto en presencia de gradientes de presión parcial de oxígeno (pO_2) y de presión parcial de hidrógeno (pH_2), y fuerza electromotriz ideal generada cuando los electrodos son no polarizables.

Sin embargo, en las aplicaciones prácticas, puede ser difícil controlar simultáneamente las presiones parciales de hidrógeno y oxígeno debido al equilibrio entre el hidrógeno, el oxígeno y el vapor de agua de acuerdo con:



Usando este equilibrio, la Ecuación 3.44 se puede expresar en términos de la presión parcial de oxígeno y vapor de agua (pH_2O) como:

$$E_{th} = \frac{RT}{4F}(t_0 + t_H) \ln\left(\frac{pO_2'}{pO_2''}\right) - \frac{RT}{2F}t_H \ln\left(\frac{pH_2O'}{pH_2O''}\right) \quad (3.46)$$

La Ecuación 3.46 es una expresión útil para determinar la fuerza electromotriz del conductor mixto en condiciones oxidantes, en las que la pO_2 y la pH_2O pueden ser fácilmente establecidas de manera práctica.

Por otro lado, para representar el comportamiento de conducción mixta de un material con transporte simultáneo de especies iónicas y electrónicas sometidas a gradientes de potencial químico, se han propuesto varios circuitos equivalentes. Patterson [44] propuso el modelo de circuito equivalente presentado en la Figura 3.7(a) para el transporte simultáneo de especies electrónicas, catiónicas y aniónicas a través de una capa densa de óxido de un metal expuesto a gases hostiles a alta temperatura.

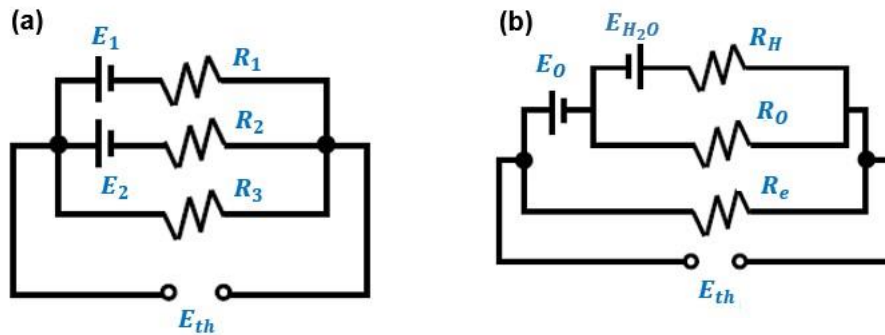


Figura 3.7. Modelo del circuito equivalente (a) propuesto por Patterson [44] para el transporte simultáneo de especies electrónicas, aniónicas y catiónicas en una capa densa de un óxido de un metal expuesto a gases hostiles a alta temperatura; (b) propuesto por Frade [42] para un óxido conductor con portadores electrónicos, de iones oxígeno y de protones sometidos a gradientes de presiones parciales de oxígeno y de vapor de agua.

Este modelo es además la base adoptada por Bentzer *et al.* [34] en un estudio de la técnica de fuerza electromotriz para la determinación del número de transporte iónico del material $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ bajo varias condiciones de trabajo, incluyendo el efecto de la polarización en los electrodos. Alternativamente, Frade [42] propuso un circuito equivalente ligeramente diferente, que se muestra en la Figura 3.7(b), cuya solución está en buen acuerdo con la relación deducida teóricamente en la Ecuación 3.46, donde:

$$E_O = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{pO_2'}{pO_2''} \right) \quad (3.47)$$

$$E_{H_2O} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{pH_2O'}{pH_2O''} \right) \quad (3.48)$$

Sin embargo, los dos circuitos equivalentes presentados en las Figuras 3.7(a) y 3.7(b) conducen a la misma solución analítica si $R_1 = R_O$, $R_2 = R_H$, $R_3 = R_e$, $E_1 = E_O$ y $E_2 = -(E_{H_2O} - E_O) = -E_{H_2}$ [28]. Esto puede ser expresado en términos del equilibrio entre H_2 , O_2 y H_2O (Ecuaciones 3.44 y 3.45), donde:

$$E_{H_2} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{pH_2'}{pH_2''} \right) \quad (3.49)$$

3.4.2. Determinación de los números de transporte en condiciones oxidantes

En el modelo presentado en la Figura 3.7(a) para un conductor mixto, la fuerza electromotriz E_2 es dependiente de E_1 , mientras que el modelo presentado en la Figura 3.7(b) refleja mejor la situación real para la determinación del número de transporte en condiciones oxidantes, dado que la fuerza electromotriz que corresponde a la rama protónica está directamente relacionada con el gradiente de la presión parcial de vapor de agua (Ecuación 3.48). Esto permite que ambas fuerzas electromotrices puedan ser fijadas de una manera sencilla en condiciones oxidantes mediante el establecimiento de los valores de pO_2 y pH_2O . La cinética no ideal de las reacciones electroquímicas en las interfases es considerada como elementos resistivos en serie ($R_{\eta O}$ y $R_{\eta H}$) con el proceso de transporte correspondiente de las especies iónicas (Figura 3.8(a)).

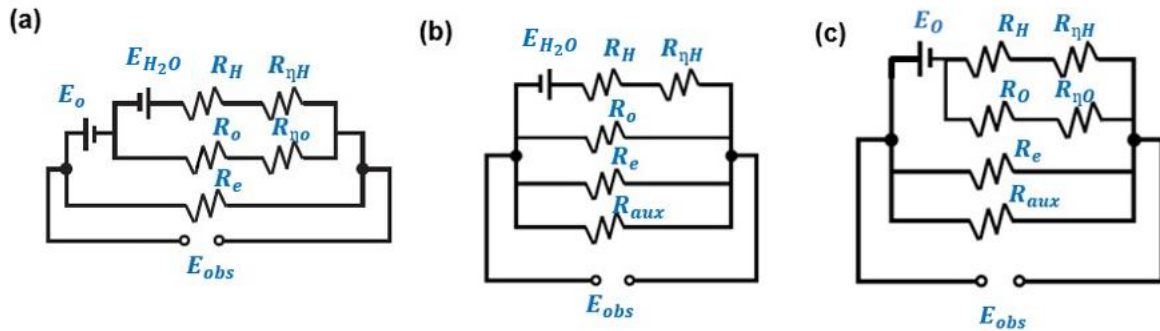


Figura 3.8. (a) Modelo del circuito equivalente considerado para un conductor mixto de especies electrónicas, iones óxido y protones sometido a gradientes de presiones parciales de pO_2 y pH_2O , con la introducción de las resistencias de polarización en los electrodos ($R_{\eta O}$ y $R_{\eta H}$); (b) modificación de la técnica de medida de fuerza electromotriz mediante la introducción de una resistencia auxiliar en paralelo para el sistema electroquímico sometido a un gradiente en pH_2O sin gradiente de pO_2 ; (c) modificación para el sistema electroquímico sometido a un gradiente de pO_2 sin gradiente de pH_2O .

A partir de la Ecuación 3.46, se deduce que la fuerza electromotriz teórica del material conductor mixto sometido a un gradiente de pH_2O y sin gradiente de pO_2 está directamente relacionada con t_H . Por otra parte, cuando hay un gradiente de pO_2 , sin gradiente de pH_2O , la fuerza electromotriz teórica depende de $t_{ion} = t_O + t_H$. Estas relaciones han sido aprovechadas anteriormente en la literatura para realizar las medidas independientes de la fuerza electromotriz con el fin de obtener los números de transporte de iones óxido y de protones [34,35]. Sin embargo, de la Figura 3.8(a) se observa que la medida directa de la fuerza electromotriz del sistema (E_{Obs}) difiere considerablemente del valor teórico (E_{th}) deducido a partir del formalismo electroquímico clásico presentado en la Ecuación 3.46, debido a la presencia, en la práctica, de elementos de polarización del electrodo. Este inconveniente puede solucionarse, como se detallará en la metodología presentada a continuación, mediante la modificación de las medidas clásicas a través de la introducción de una resistencia variable auxiliar en paralelo [32].

3.4.2.1. Determinación del número de transporte protónico

Con el fin de determinar t_H , se introduce la misma pO_2 en ambos lados del material, mientras que se establece un gradiente controlado de pH_2O . En estas circunstancias, se deduce desde el equilibrio de la Ecuación 3.45 que:

$$pO_2' \approx pO_2'' \quad (3.50)$$

$$\frac{pH_2'}{pH_2''} \approx \frac{pH_2O'}{pH_2O''} \quad (3.51)$$

Como consecuencia de la ausencia de un gradiente en pO_2 , el circuito equivalente que representa el sistema electroquímico (Figura 3.8(a)) se simplifica considerablemente mediante la eliminación de la fuente continua E_0 (Ecuación 3.47) y la resistencia de polarización asociada con las reacciones electroquímicas de oxidación-reducción de oxígeno en los electrodos ($R_{\eta O}$). La modificación de las medidas de fuerza electromotriz se realiza mediante la introducción de una resistencia variable en paralelo (R_{aux}), siguiendo la metodología ampliamente desarrollada para los conductores mixtos de iones óxido y especies electrónicas [40,42] y recientemente adoptada para materiales conductores mixtos de protones, iones óxido y especies electrónicas [34,35]. En estas circunstancias, el circuito equivalente correspondiente a todo el sistema, incluyendo la resistencia externa auxiliar, se representa en la Fig. 3.8(b). Resolviendo este circuito, se deduce que:

$$E_{obs} \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R_H + R_{\eta H}} + \frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_{aux}} \right) = -E_{H_2O} \frac{1}{R_H + R_{\eta H}} \quad (3.52)$$

$$\frac{-E_{H_2O}}{E_{obs}} - 1 = (R_H + R_{\eta H}) \frac{1}{R_{aux}} + \left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_0} \right) (R_H + R_{\eta H}) \quad (3.53)$$

El factor $\left(\frac{-E_{H_2O}}{E_{obs}} - 1 \right)$ se puede expresar como una función lineal de $\frac{1}{R_{aux}}$, del tipo $y = A_1x + B_1$, donde:

$$A_1 = (R_H + R_{\eta H}) \quad (3.54)$$

$$B_1 = \left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_0} \right) (R_H + R_{\eta H}) \quad (3.55)$$

El ajuste lineal de la Ecuación 3.53 para valores diferentes de la resistencia externa proporciona una manera simple de determinar el número de transporte protónico promedio a través de la muestra, mediante la combinación de las ecuaciones 3.39, 3.54 y 3.55:

$$t_H = 1 - R_T \frac{B_1}{A_1} \quad (3.56)$$

donde la resistencia total de la muestra, R_T , es la suma de las resistencias de interior de grano y de frontera de grano, que se puede determinar mediante la medida independiente por espectroscopía de impedancias en las mismas condiciones de trabajo, como se indica en el Capítulo 4.

3.4.2.2. Determinación del número de transporte de iones óxido

Para calcular el número de transporte de iones óxido (t_o), se establece la misma pH_2O a ambos lados del material, cuyo valor debe ser igual al valor medio de los valores empleados para el cálculo del apartado anterior 3.4.2.1. Del mismo modo, la celda se somete a un gradiente de pO_2 cuyo valor medio debe ser igual al valor constante de la pO_2 fijado en el apartado anterior. Bajo estas circunstancias, se ha considerado que, para pequeños gradientes de presiones parciales de las especies activas, el comportamiento completo del sistema electroquímico se aproxima al de las condiciones medias. En estas condiciones, el sistema electroquímico, incluyendo la resistencia externa, se puede representar como se muestra en la Figura 3.8(c).

Así pues, considerando el equilibrio de la Ecuación 3.45, se deduce que:

$$pH_2O' \approx pH_2O'' \quad (3.57)$$

$$\frac{pH_2'}{pH_2''} \approx \left(\frac{pO_2'}{pO_2''}\right)^{-1/2} \quad (3.58)$$

Como se ha indicado en la literatura [28], es importante tener en cuenta que la presencia de un gradiente de pO_2 es suficiente para permear las especies protónicas desde el lado de menor pO_2 al lado de mayor pO_2 , sin la presencia de un gradiente de pH_2O , debido a la existencia de un gradiente de pH_2 . Como consecuencia, la contribución asociada a las reacciones de oxidación-reducción del hidrógeno en los electrodos ($R_{\eta H}$) deben incluirse en el circuito equivalente que representa todo el sistema electroquímico (Figura 3.8(c)). La solución del circuito puede ser expresada como:

$$E_{obs} \left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_{aux}} + \frac{1}{R_H + R_{\eta H}} + \frac{1}{R_O + R_{\eta O}} \right) = E_0 \left(\frac{1}{R_H + R_{\eta H}} + \frac{1}{R_O + R_{\eta O}} \right) \quad (3.59)$$

obteniendo:

$$\frac{E_0}{E_{obs}} - 1 = \frac{(R_H + R_{\eta H})(R_O + R_{\eta O})}{(R_H + R_{\eta H}) + (R_O + R_{\eta O})} \frac{1}{R_{aux}} + \frac{1}{R_e} \frac{(R_H + R_{\eta H})(R_O + R_{\eta O})}{(R_H + R_{\eta H}) + (R_O + R_{\eta O})} \quad (3.60)$$

El factor $\left(\frac{E_0}{E_{obs}} - 1\right)$ se puede representar como una función lineal de $\frac{1}{R_{aux}}$, con $y = A_2x + B_2$, donde:

$$A_2 = \frac{(R_H + R_{\eta H})(R_O + R_{\eta O})}{(R_H + R_{\eta H}) + (R_O + R_{\eta O})} \quad (3.61)$$

$$B_2 = \frac{1}{R_e} \frac{(R_H + R_{\eta H})(R_O + R_{\eta O})}{(R_H + R_{\eta H}) + (R_O + R_{\eta O})} \quad (3.62)$$

Si se realiza el ajuste lineal de la Ecuación 3.60 para diferentes valores de resistencia externa (R_{aux}), combinado con la Ecuación 3.41, se deduce que:

$$t_e = R_T \frac{B_2}{A_2} \quad (3.63)$$

$$t_O = 1 - R_T \frac{B_2}{A_2} - t_H \quad (3.64)$$

donde t_H se determina usando la metodología del apartado anterior 3.4.2.1. Los valores de conductividad asociados con cada una de las especies se pueden determinar a partir de la combinación de las ecuaciones 3.37, 3.56, 3.63 y 3.64.

3.4.3. Determinación del número de transporte en condiciones reductoras

En condiciones reductoras es conveniente utilizar H_2 y H_2O como gases de reacción, por lo que se puede aprovechar del equilibrio representado por la Ecuación (3.45) para establecer gradientes apropiados de presión parcial de hidrógeno y presión parcial de vapor de agua. Bajo estas condiciones, el gradiente de pO_2 puede expresarse como:

$$\frac{1}{2} \ln \left(\frac{pO_2'}{pO_2''} \right) = \ln \left(\frac{pH_2O'}{pH_2O''} \right) - \ln \left(\frac{pH_2'}{pH_2''} \right) \quad (3.65)$$

La sustitución de la Ecuación 3.65 en la Ecuación 3.44 conduce a la siguiente expresión para la fuerza electromotriz teórica de la muestra de conducción mixta expuesta a gradientes de pH_2 y pH_2O :

$$E_{th} = t_0 \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2O}'}{p_{H_2O}''} \right) - (t_H + t_0) \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2}'}{p_{H_2}''} \right) \quad (3.66)$$

Esta ecuación proporciona la base de la metodología para la determinación de los números de transporte en condiciones reductoras y se corresponde con la solución del circuito equivalente que se muestra en la Figura 3.9, donde los voltajes de las fuentes E_{H_2O} y E_{H_2} toman las formas de las Ecuaciones 3.48 y 3.49, respectivamente.

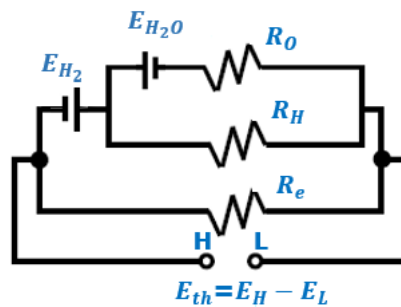


Figura 3.9 Esquema del circuito equivalente ideal de un conductor mixto de protones, iones óxido y especies electrónicas bajo condiciones reductoras, con control simultáneo de los gradientes de p_{H_2} y p_{H_2O} . En esta representación ideal no se ha tenido en cuenta el efecto de la polarización de los electrodos.

De acuerdo con la Ecuación 3.66, los gradientes de p_{H_2O} con valores simultáneos de p_{H_2} fijos proporcionan el número de transporte promedio de ion óxido, mientras que la aplicación de gradientes de p_{H_2} con un valor fijo de p_{H_2O} en ambos lados, permite obtener el número de transporte iónico total promedio. Esta metodología es consistente con los estudios previamente reportados en la literatura [45].

Sin embargo, de la misma manera que en el apartado anterior, la cinética no ideal de las reacciones electroquímicas en los electrodos debe incluirse en el circuito equivalente, en la forma de resistencias eléctricas ubicadas en serie con el proceso redox específico (proceso de oxígeno o proceso de hidrógeno) como se muestra en la Figura 3.10(a).

Para la determinación de los números de transporte en condiciones reductoras teniendo en cuenta la polarización de los electrodos, se emplea el método modificado de carga activa, como se hizo en el apartado 3.4.2 para condiciones oxidantes, que se centra en la introducción de una resistencia variable paralela y el estudio de su efecto sobre la fuerza electromotriz observada.

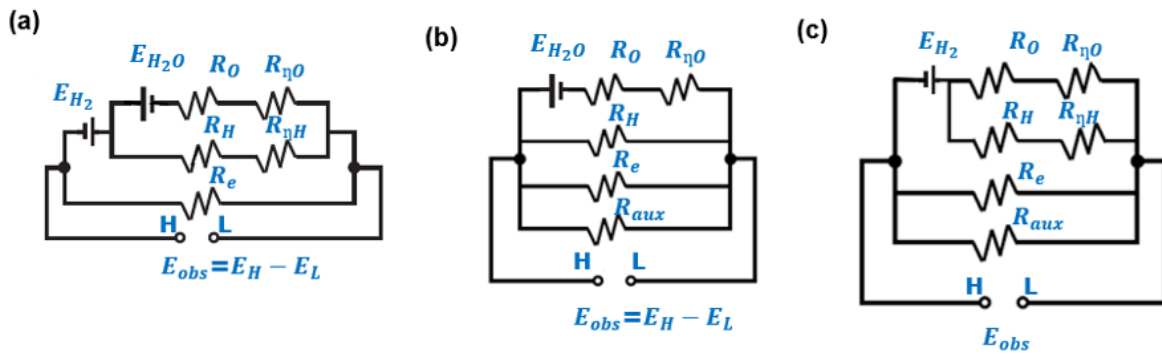


Figura 3.10. Modelos de circuitos equivalentes que representan (a) el comportamiento electroquímico esperado de una muestra de conducción mixta expuesta a gradientes de pH_2 y pH_2O ; (b) el comportamiento electroquímico de la muestra expuesta a un gradiente de pH_2O con valores fijos de pH_2 en ambos compartimentos de la celda electroquímica y una resistencia externa paralela; (c) el comportamiento de la muestra sometida a un gradiente de pH_2 , en ausencia de un gradiente de pH_2O , en paralelo con una resistencia externa.

3.4.3.1. Determinación del número de transporte de ion óxido

Bajo el enfoque anterior, se establece un gradiente de pH_2O entre los dos lados del material y la pH_2 se establece para ser igual en ambos lados. Del equilibrio entre las tres especies, según la Ecuación 3.45, se desprende que:

$$pH_2' \approx pH_2'' \quad (3.67)$$

$$\frac{pO_2'}{pO_2''} \approx \left(\frac{pH_2O'}{pH_2O''} \right)^2 \quad (3.68)$$

Es importante mencionar que la presencia de un gradiente de pH_2O en condiciones reductoras no produce necesariamente una fuerza electromotriz, en ausencia de un gradiente de pH_2 . Este sería el caso, por ejemplo, de un conductor mixto protónico-electrónico sin conductividad iónica de oxígeno, como se deduce fácilmente de la Ecuación 3.66.

En estas condiciones de trabajo, el circuito equivalente resultante modificado con la resistencia auxiliar paralela e incluyendo el sobrepotencial de los electrodos se puede representar como se muestra en la Figura 3.10(b). Dado que la pH_2 se establece para ser igual en ambos compartimentos, la fuente de E_{H_2} y la contribución de sobrepotencial relacionada con la reacción electroquímica de hidrógeno en los electrodos se eliminan del circuito equivalente mostrado en la Figura 3.10(a), mientras que el término de sobrepotencial

asociado con la oxidación-reducción de oxígeno está presente, porque el gradiente de pH_2O está directamente relacionado con el gradiente de pO_2 (3.68). Resolviendo el circuito se deduce que:

$$E_{obs}[(R_O + R_{\eta O})^{-1} + R_e^{-1} + R_H^{-1} + R_{aux}^{-1}] = E_{H_2O}(R_O + R_{\eta O})^{-1} \quad (3.69)$$

$$\frac{E_{H_2O}}{E_{obs}} - 1 = (R_O + R_{\eta O})R_{aux}^{-1} + (R_O + R_{\eta O})(R_e^{-1} + R_H^{-1}) \quad (3.70)$$

La Ecuación 3.70 se puede representar como una función lineal, $y = A_3x + B_3$ donde $y = \frac{E_{H_2O}}{E_{obs}} - 1$ y $x = R_{aux}^{-1}$, y donde:

$$A_3 = (R_O + R_{\eta O}) \quad (3.71)$$

$$B_3 = (R_O + R_{\eta O})(R_e^{-1} + R_H^{-1}) \quad (3.72)$$

La variación del valor de la resistencia auxiliar externa produce la modificación de la fuerza electromotriz observada del sistema, y t_o es directamente obtenido de la representación lineal de la Ecuación 3.70, mediante la Ecuación 3.40:

$$t_o = 1 - (t_H + t_e) = 1 - R_T(R_e^{-1} + R_H^{-1}) = 1 - R_T \frac{B_3}{A_3} \quad (3.73)$$

donde la resistencia total de la muestra R_T debe determinarse mediante una medida eléctrica independiente, como espectroscopía de impedancias, en las mismas condiciones de trabajo.

3.4.3.2. Determinación del número de transporte iónico total

De manera análoga que, en las atmósferas oxidantes, las condiciones promedio de pH_2 y pH_2O deben mantenerse con los mismos valores que los adoptados en la subsección 3.4.3.1. En este caso, se establece en ambos lados del conductor un valor constante de pH_2O igual al valor promedio del gradiente aplicado en la subsección anterior y, simultáneamente, se aplica un gradiente de pH_2 , cuyo valor promedio es igual al pH_2 constante establecido en la subsección anterior 3.4.3.1. El equilibrio entre las especies en las condiciones mencionadas cumple las ecuaciones 3.57 y 3.58.

En este contexto, el gradiente de pH_2 también produce un gradiente de pO_2 , lo que implica que pueden estar presentes las contribuciones de electrodos asignadas a las reacciones redox tanto de oxígeno como de hidrógeno. La Figura 3.10(c) muestra el circuito

equivalente resultante que representa el comportamiento de la muestra con la resistencia auxiliar paralela en estas condiciones. La solución de este circuito conduce a las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} E_{obs}[(R_O + R_{\eta O})^{-1} + (R_H + R_{\eta H})^{-1} + R_e^{-1} + R_{aux}^{-1}] &= \\ = -E_{H_2}[(R_O + R_{\eta O})^{-1} + (R_H + R_{\eta H})^{-1}] &\quad (3.74) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{-E_{H_2}}{E_{obs}} - 1 &= [(R_O + R_{\eta O})^{-1} + (R_H + R_{\eta H})^{-1}]^{-1} R_{aux}^{-1} + \\ + [(R_O + R_{\eta O})^{-1} + (R_H + R_{\eta H})^{-1}]^{-1} \cdot R_e^{-1} &\quad (3.75) \end{aligned}$$

Se puede representar el factor $\frac{-E_{H_2}}{E_{obs}} - 1$ como una función lineal de R_{aux}^{-1} :

$$y = A_4 x + B_4 \quad (3.76)$$

donde

$$A_4 = [(R_O + R_{\eta O})^{-1} + (R_H + R_{\eta H})^{-1}]^{-1} \quad (3.77)$$

$$B_4 = [(R_O + R_{\eta O})^{-1} + (R_H + R_{\eta H})^{-1}]^{-1} \cdot R_e^{-1} \quad (3.78)$$

El número de transporte iónico total ($t_{ion} = t_H + t_O$) se determina mediante la fuerza electromotriz del sistema para diferentes valores de resistencia auxiliar de acuerdo a:

$$t_{ion} = t_H + t_O = 1 - t_e = 1 - R_T R_e^{-1} = 1 - R_T \frac{B_4}{A_4} \quad (3.79)$$

Los números de transporte protónico y electrónico se determinan fácilmente a partir del número de transporte iónico total y el número de transporte iónico de oxígeno obtenido previamente en la sección anterior.

3.5. Determinación de las conductividades parciales por el método de química de defectos

Para la determinación de conductividades parciales en conductores mixtos de tipo ion óxido-electrónico existe una variedad de técnicas de corriente continua ampliamente descritas en la literatura [46]. Sin embargo, la complicación adicional del transporte de

protones limita la determinación de los números de transporte del material sometido a gradientes controlados de oxígeno y de vapor de agua [28] por el método de la fuerza electromotriz modificado explicado en el apartado anterior. Una metodología alternativa para la determinación de las conductividades parciales (y los números de transporte) de materiales con conducción mixta de protones, iones óxido y electrones (o huecos electrónicos), se basa en la química de defectos y la dependencia esperada de las diferentes concentraciones de las especies cargadas móviles con pO_2 y pH_2O presentada en las Ecuaciones 3.10–3.12 [47,48]. De forma general, la conductividad de la especie cargada i (σ_i) puede calcularse en función de la concentración (c_i), la carga (q_i) y la movilidad (μ_i), según la siguiente expresión:

$$\sigma_i = q_i c_i \mu_i \quad (3.80)$$

Suponiendo que, para el sistema perovskita dopado con el dopante aceptor Y^{3+} , como es el caso de BZCY, las movilidades son independientes de las presiones parciales de vapor de agua y de oxígeno [48], y empleando las soluciones genéricas para las concentraciones de defectos según las ecuaciones 3.10, 3.11 y 3.12, y la condición de electroneutralidad (3.9), las conductividades protónica, de iones óxido y de huecos electrónicos pueden expresarse, respectivamente, según las siguientes ecuaciones [47]:

$$\sigma_H = \sigma_H^0 \left[\left(1 + \frac{\alpha}{pH_2O} \right)^{1/2} - 1 \right] \frac{pH_2O}{(1+\alpha)^{1/2}-1} \quad (3.81)$$

$$\sigma_V = \sigma_V^0 \left[\left(1 + \frac{\alpha}{pH_2O} \right)^{1/2} - 1 \right]^2 \frac{pH_2O}{\alpha} \quad (3.82)$$

$$\sigma_h = \sigma_h^0 \left[\left(1 + \frac{\alpha}{pH_2O} \right)^{1/2} - 1 \right] \frac{pH_2O^{1/2}}{\alpha^{1/2}} pO_2^{1/4} \quad (3.83)$$

donde la constante α se define como:

$$\alpha = \frac{8[Y_B']}{K_w} \quad (3.84)$$

siendo σ_H^0 la conductividad protónica a $pH_2O = 1$ atm, σ_V^0 la conductividad de iones óxido a $pH_2O = 0$ atm y σ_h^0 la conductividad de huecos electrónicos a $pO_2 = 1$ atm y $pH_2O = 0$ atm, definidas según las expresiones:

$$\sigma_H^0 = [(1 + \alpha)^{1/2} - 1] \frac{K_w q_H \mu_H}{4} \quad (3.85)$$

$$\sigma_V^0 = \frac{[Y_B']}{2} q_V \mu_V \quad (3.86)$$

$$\sigma_h^0 = \left(K_O \frac{[Y_B']}{2} \right)^{1/2} q_h \mu_h \quad (3.87)$$

Por lo tanto, las conductividades parciales pueden determinarse a partir de las Ecuaciones 3.81–3.83 bajo las condiciones impuestas de pO_2 y pH_2O mediante la determinación de las constantes α , σ_H^0 , σ_V^0 y σ_h^0 .

La conductividad total puede expresarse como:

$$\sigma_{Tot} = \sigma_H + \sigma_V + \sigma_h \quad (3.88)$$

Para una condición fija de pH_2O , la conductividad protónica y la conductividad de iones óxido son esencialmente constantes, mientras que la conductividad electrónica presenta una dependencia con la presión parcial de oxígeno en forma potencial de $1/4$, de modo que la conductividad total puede expresarse como una función lineal de $pO_2^{1/4}$ de acuerdo con:

$$\sigma_{Tot} = a + b \cdot pO_2^{1/4} \quad (3.89)$$

donde la ordenada en el origen toma la forma:

$$a = \sigma_H + \sigma_V \quad (3.90)$$

y la pendiente, b , se expresa como:

$$b = \sigma_h^0 \left[\left(1 + \frac{\alpha}{pH_2O} \right)^{1/2} - 1 \right] \frac{pH_2O^{1/2}}{\alpha^{1/2}} \quad (3.91)$$

En definitiva, de acuerdo con la Ecuación 3.91, la pendiente de la función lineal representada por la Ecuación 3.89 solo depende de pH_2O , y las constantes σ_h^0 y α pueden determinarse a partir de la combinación de las pendientes obtenidas a dos valores diferentes

de pH_2O [48]. El valor de α permite determinar la constante K_w por medio de la Ecuación 3.84, y la entalpía de hidratación a partir de la dependencia de esta última con la temperatura según:

$$\ln K_w = \frac{\Delta S_{hydr}}{k} - \frac{\Delta H_{hydr}}{k T} \quad (3.92)$$

donde ΔS_{hydr} y ΔH_{hydr} representan la entropía y la entalpía de hidratación y k es la constante de Boltzmann. Al introducir el valor determinado de α en la Ecuación 3.90 (empleando las Ecuaciones 3.81 y 3.82), se pueden determinar las constantes σ_H^0 y σ_V^0 de la combinación de las intersecciones con el eje de ordenadas obtenidas para dos valores diferentes de pH_2O [48].

3.6. Referencias

- [1] J. Cao, Y. Jia, Z. Shao, Perovskites for protonic ceramic fuel cells: a review, *Energy & Environmental Sciences* 15 (2022) 2200–2232.
- [2] C. Y Regalado Vera, H. Ding, D. Peterson, W. T. Gibbons, M. Zhou, D. Ding, A mini-review on proton conduction of BaZrO₃-based perovskite electrolytes, *Journal of Physics: Energy* 3 (2021) 032019.
- [3] S. S. Hashim, M. R. Somalu, K. S. Loh, S. Liu, W. Zhou, J. Sunarso, Perovskite-based proton conducting membranes for hydrogen separation: A review, *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018) 15281-15305.
- [4] K.D. Kreuer, Proton-Conducting Oxides, *Annual Review of Materials Research* 33 (2003) 333–359.
- [5] S. Li, J.T.S. Irvine, Non-stoichiometry, structure and properties of proton-conducting perovskite oxides, *Solid State Ionics* 361 (2021) 115571.
- [6] R. Merkle, M. F. Hoedl, G. Raimondi, R. Zohourian, J. Maier, Oxides with mixed protonic and electronic conductivity, *Annual Review of Materials Research* 51 (2021) 461-493.
- [7] T. Norby, Solid-state protonic conductors: Principles, properties, progress and prospects. *Solid State Ionics* 125 (1999) 1–11.
- [8] V. M. Goldschmidt, Die gesetze der krystallochemie, *Naturwissenschaften*. 14 (1926) 477–485.
- [9] T. Norby, M. Widerøe, R. Glöckner, Y. Larring, Hydrogen in oxides, *Dalton Transactions* 19 (2004) 3012–3018.
- [10] E. Fabbri, D. Pergolesi, E. Traversa, Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review, *Chemical Society Reviews* 39 (2010) 4355–4369.
- [11] L. Malavasi, C.A.J. Fisher, M.S. Islam, Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: Structural and mechanistic features, *Chemical Society Reviews* 39 (2010) 4370–4387.
- [12] J.R. Frade, Theoretical behaviour of concentration cells based on ABO₃ perovskite materials with protonic and oxygen ion conduction, *Solid State Ionics* 78 (1995) 87–97.
- [13] N. Bonanos, F.W. Poulsen, Considerations of defect equilibria in high temperature proton-conducting cerates, *Journal of Materials Chemistry* 9 (1999) 431–434.
- [14] T. Vandijk, A. J. Burggraaf, Grain boundary effects on ionic conductivity in ceramic Gd_xZr_{1-x}O_{2-(x/2)} solid solutions, *Physica Status Solidi A* 63 (1981) 229.
- [15] R. Waser, R. Hagenbeck, Overview No. 137: grain boundaries in dielectric and mixed conducting ceramics, *Acta Materialia* 48 (2000) 797–825.
- [16] X. Guo, R. Waser, Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria, *Progress in Materials Science* 51 (2006) 151–210.

- [17] J. Fleig, J. Maier, A finite element study on the grain boundary impedance of different microstructures, *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 2081.
- [18] D. Pérez Coll, Materiales nanoestructurados a base de ceria para pilas de combustible propiedades de transporte iónico y electrónico, Tesis Doctoral, Universidad de La Laguna (2006). ISBN: 84-7756-682-8, <http://riull.ull.es/xmlui/handle/915/10336>
- [19] J.C.C. Abrantes, J.A. Labrincha, J.R. Frade, Applicability of the brick layer model to describe the grain boundary properties of strontium titanate ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 1603–1609.
- [20] M.J. Verkerk, B.J. Middelhuis, A.J. Burggraaf, Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics, *Solid State Ionics* 6 (1982) 159-170.
- [21] D. Pérez-Coll, P. Núñez, J.C.C. Abrantes, D.P. Fagg, V. V. Kharton, J.R. Frade, Effects of firing conditions and addition of Co on bulk and grain boundary properties of CGO, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2799–2805.
- [22] X. Guo, J. Fleig, J. Maier, Separation of electronic and ionic contributions to the grain boundary conductivity in acceptor-doped SrTiO_3 , *Journal of the Electrochemical Society* (2001) J50.
- [23] X. Guo, J. Maier, Grain boundary blocking effect in zirconia: A schottky barrier analysis, *Journal of the Electrochemical Society* 148 (2001) E121.
- [24] F. Iguchi, N. Sata, H. Yugami, Proton transport properties at the grain boundary of barium zirconate based proton conductors for intermediate temperature operating SOFC, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 6265–6270.
- [25] C. Kjøseth, H. Fjeld, Ø. Prytz, P.I. Dahl, C. Estournès, R. Haugsrud, T. Norby, Space-charge theory applied to the grain boundary impedance of proton conducting $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics* 181 (2010) 268–275.
- [26] R.A. De Souza, Z.A. Munir, S. Kim, M. Martin, Defect chemistry of grain boundaries in proton-conducting solid oxides, *Solid State Ionics* 196 (2011) 9939-9969.
- [27] H. Iwahara, H. Uchida, N. Maeda, Studies on solid electrolyte gas cells with high-temperature-type proton conductor and oxide ion conductor, *Solid State Ionics* 11 (1983) 109-115.
- [28] D. Sutija, T. Norby, P. Björnbom, Transport number determination by the concentration-cell/open-circuit voltage method for oxides with mixed electronic, ionic and protonic conductivity, *Solid State Ionics* 2738 (1995) 167–174.
- [29] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production, *Solid State Ionics* 3–4 (1981) 359-363.

- [30] N. Bonanos, B. Ellis, K.S. Knight, M.N. Mahmood, Ionic conductivity of gadolinium-doped barium cerate perovskites, *Solid State Ionics* 35 (1989) 179–188.
- [31] J. H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi, H. Arai, High temperature fuel cell with ceria-yttria solid electrolyte, *Journal of the Electrochemical Society* 135 (1988) 2077–2080.
- [32] V. V. Kharton, F.M.B. Marques, Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements I. The emf method, *Solid State Ionics* 140 (2001) 381–394.
- [33] V.P. Gorelov, Transport number determinations in ionic conductors using emf measurements with active load, *Elektrokhimiya* 24 (1988) 1380 (in Russian).
- [34] H.K. Bentzer, N. Bonanos, J.W. Phair, EMF measurements on mixed protonic / electronic conductors for hydrogen membrane applications, *Solid State Ionics* 181 (2010) 249–255.
- [35] A.D. Brandão, I. Antunes, J. R. Frade, J. Torre, V.V. Kharton, D. P. Fagg, Enhanced low-Temperature proton conduction in $\text{Sr}_{0.02}\text{La}_{0.98}\text{NbO}_{4-\delta}$ by Scheelite Phase Retention, *Chemistry of Materials* 22 (2010) 6673–6683.
- [36] H. Iwahara, Solid State, Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications, *Solid State Ionics* 52 (1992) 99–104.
- [37] M. Liu, H. Hu, Effect of interfacial resistance on determination of transport properties of mixed-conducting electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society* (1996) 4–8.
- [38] Z. Peng, R. Guo, Z. Yin, J. Li, Influences of ZnO on the properties of $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ protonic conductor, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 1534–1538.
- [39] P. Babilo, S.M. Haile, Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO, *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005) 2362–2368.
- [40] V. V. Kharton, A.P. Viskup, F.M. Figueiredo, E.N. Naumovich, Electron – hole conduction in Pr-doped $\text{Ce}(\text{Gd})\text{O}_{2-\delta}$ by faradaic efficiency and emf measurements, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 2879–2889.
- [41] J. R. Jurado, F. M. Figueiredo, J. R. Frade, Overpotential terms on the electrochemical permeability of $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}$ materials, *Solid State Ionics* 122 (1999) 197–204.
- [42] J. R. Frade, V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, E.V. Tsipis, Applicability of emf measurements under external load resistance conditions for ion transport number determination, *Journal of Solid State Electrochemistry* (2006) 96–103.
- [43] T. Norby, EMF method determination of conductivity contributions, *Solid State Ionics* 30 (1988) 1586–1591.
- [44] J.W. Patterson, Fundamental concepts in the scaling of metals, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 17 (1978) 19–24.
- [45] H.-I. Yoo and M. Martin, On the path-dependence of the open-cell voltage of a galvanic cell involving a ternary or multinary compound with multiple mobile ionic species under

- multiple chemical potential gradients, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 14699–14705.
- [46] R.M.C. Marques, F.M.B. Marques, J.R. Frade, Characterization of mixed conductors by dc techniques. Part I: Theoretical solutions, *Solid State Ionics*. 73 (1994) 15–25.
- [47] D.K. Lim, C.J. Park, M.B. Choi, C.N. Park, S.J. Song, Partial conductivities of mixed conducting $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 10624–10629.
- [48] H.D. Baek, Modeling of electrical conductivity in high-temperature proton-conducting oxides, *Solid State Ionics* 110 (1998) 255–262.

Capítulo 4

Procedimiento experimental

Capítulo 4

Procedimiento experimental

- 4.1 Métodos de síntesis
- 4.2 Conformado de las piezas en verde
- 4.3 Sinterización
- 4.4 Caracterización estructural y microestructural
- 4.5 Caracterización eléctrica
- 4.6 Referencias

4. Procedimiento experimental

En el presente capítulo se describen los métodos de procesamiento utilizados en esta tesis, así como las técnicas empleadas, tanto en la caracterización de los polvos precursores como de los materiales sinterizados.

4.1. Métodos de síntesis

Existen dos grandes grupos de métodos clasificados en convencionales y no convencionales para la síntesis de polvos cerámicos. Se consideran métodos convencionales la reacción en estado sólido o por vía cerámica, la (co)precipitación y la fusión/cristalización. Los métodos no convencionales implican principalmente la vía húmeda, como ocurre en los de sol-gel, de complejos polimerizables, de síntesis hidrotérmica, de combustión ó de Pechini.

4.1.1. Síntesis por vía cerámica o reacción en estado sólido convencional

La síntesis por vía cerámica o reacción en estado sólido convencional consiste en la mezcla en proporciones estequiométricas de reactivos con los cationes precursores, seguido por uno o varios tratamientos térmicos, con moliendas intermedias (en mortero y/o con molino de atrición), hasta conseguir el compuesto final con la fase deseada, como se representa en la Figura 4.1.

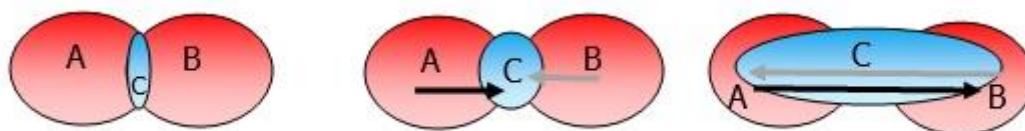


Figura 4.1. Esquema de la reacción en estado sólido por la vía cerámica convencional, $A+B \rightarrow C$.

Utilizando esta vía, la mezcla se produce a escala macroscópica, de manera que son necesarios tratamientos térmicos con elevada temperatura y duración, que permitan la difusión de los iones. Este método presenta ciertas desventajas, como la heterogeneidad de los polvos por problemas de difusión, si los reactivos de partida están formados por granos de elevado tamaño, que puede solucionarse con moliendas intermedias entre los tratamientos térmicos.

Para la obtención del compuesto cerámico $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SZY, Capítulos 5 y 6) se ha utilizado la síntesis por vía cerámica convencional de reacción de estado sólido a partir de SrCO_3 (Alfa Aesar, pureza 99,9%, con una etapa inicial de secado a $300\text{ }^\circ\text{C}$, 12 h), ZrO_2 (Alfa

Aesar, pureza 99,7%, secado a 600 °C, 12 h) e Y_2O_3 (Alfa Aesar, pureza 99.9%, secado a 950 °C, 12 h), en las proporciones estequiométricas apropiadas. Como proceso de síntesis (Figura 4.2), se ha realizado la molienda de los reactivos en un mortero de ágata y a continuación se ha aplicado una molienda de atrición en un molino de bolas de YSZ, con el fin de lograr una mejor homogeneización. Seguidamente, se realizó un tratamiento térmico a 1100 °C durante 12 horas para eliminar los productos orgánicos. Posteriormente, se llevó a cabo un segundo tratamiento térmico a 1250 °C, durante 24 horas, en dos fases independientes de 12 horas cada una, con la realización de una molienda intermedia en un mortero de ágata. Finalmente, este polvo fue molido en un molino de atrición durante 2 horas y tamizado con una malla de 100 μm para la obtención del polvo SZY.

Para la obtención del compuesto $SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ + 4% mol ZnO (SZY-Zn), se realizó una nueva molienda de atrición del material de SZY con la adición de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar, pureza de 99,998%) en la proporción estequiométrica apropiada, y el polvo resultante fue secado y tamizado con una malla de 100 μm (Figura 4.2). La preparación de las muestras fue completada con diferentes tratamientos térmicos a distintas temperaturas de sinterización, como se detallará más adelante.

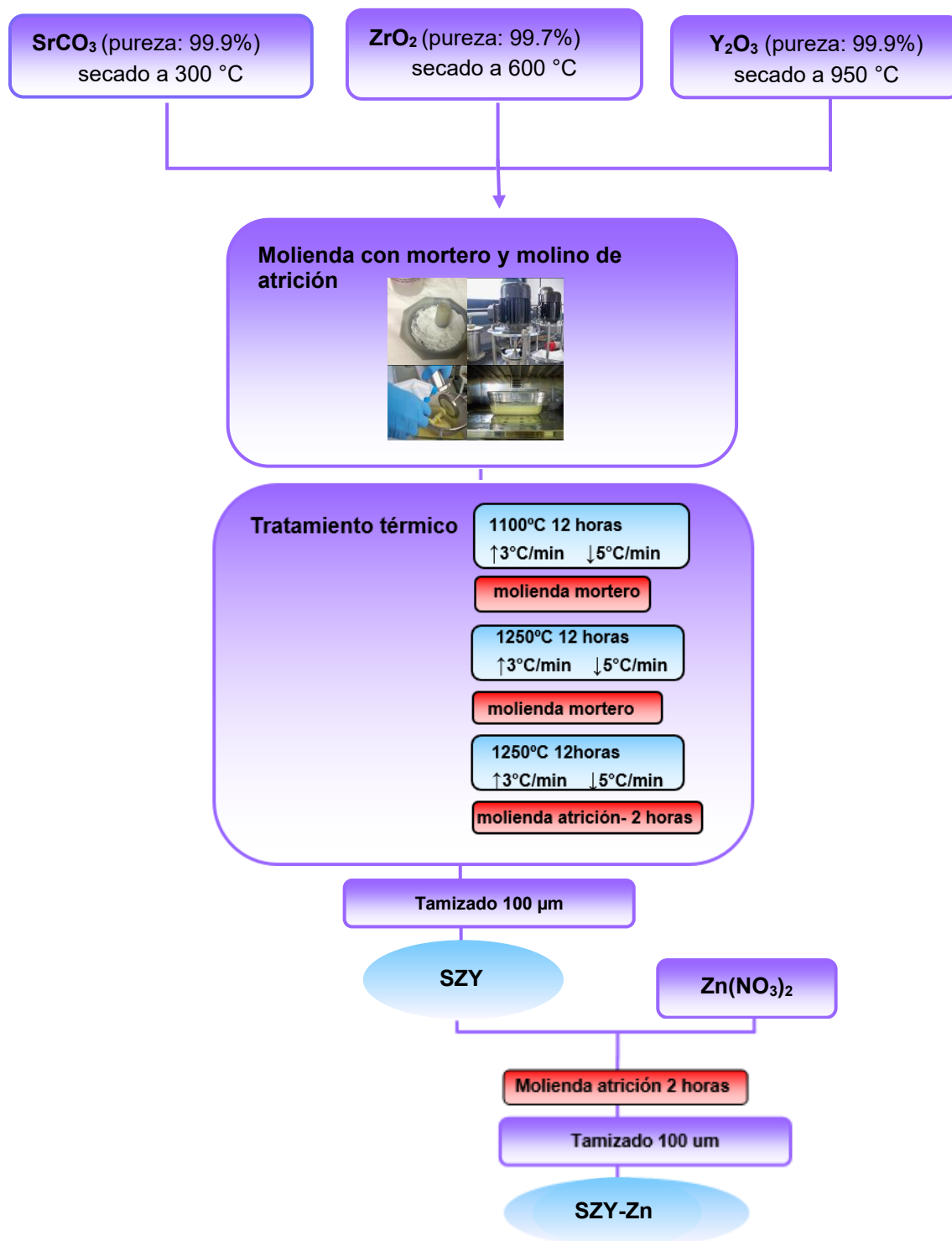


Figura 4.2. Esquema del proceso de síntesis para la obtención de los materiales SZY y SZY-Zn.

4.1.2 Síntesis por vía no convencional: método de Pechini

Los métodos de procesamiento via sol-gel han sido utilizados comúnmente en la síntesis de materiales cerámicos [1–4]. Sin embargo, cuando se quiere obtener óxidos multicomponentes, conseguir un gel con una distribución homogénea de los iones metálicos plantea dificultades si los diferentes alcóxidos empleados poseen distintas velocidades de hidrólisis, lo que resulta en una segregación de fases. Es por ello que el método de Pechini [5], basado en la formación de complejos polimerizables in-situ, ha sido ampliamente utilizado [6,7] para la obtención de óxidos complejos, ya que ofrece una mejor homogeneidad de los polvos obtenidos frente a otros métodos de síntesis. La preparación de óxidos multicomponentes mediante esta técnica también puede presentar problemas que se deben controlar en detalle, como son la gran cantidad de disolventes orgánicos empleados y su posterior eliminación, el hecho de que éstos actúen proporcionando calor de combustión (además de ser agentes quelantes y de esterificación) durante la calcinación, elevando la temperatura durante el proceso, lo que puede conducir a la formación de cristalitas grandes que estén fuertemente aglomerados.

Para la obtención de $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY72, Capítulos 7 y 8) como material de electrolito y de los potenciales electrodos de aire basados en las series $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x/0.9}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (Capítulo 9) y $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (Capítulo 10), se utilizó el método de Pechini. La reacción tiene lugar entre un precursor metálico soluble en agua (nitratos, alcóxidos, óxidos hidratados o carbonatos), el ácido cítrico como agente de quelación y etilenglicol. La quelación del catión ocurre por la acción de la temperatura, según el esquema de la Figura 4.3.

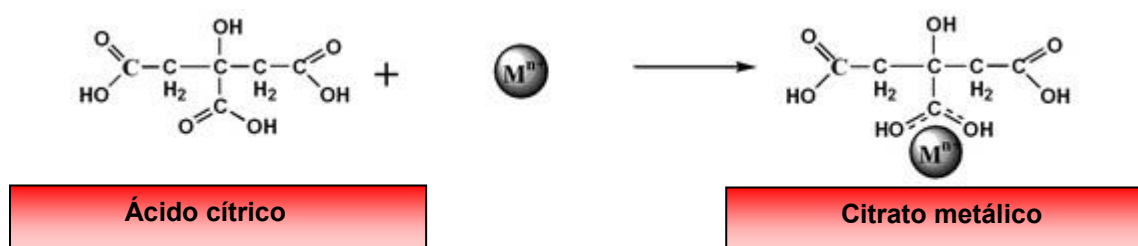


Figura 4.3. Esquema del proceso de síntesis mediante Pechini, mostrando la obtención de citrato metálico.

A continuación, se produce la poliesterificación por acción de la temperatura (polimerización por condensación o policondensación) del citrato metálico (quelato resultante), con el etilenglicol según el esquema de la Figura 4.4.

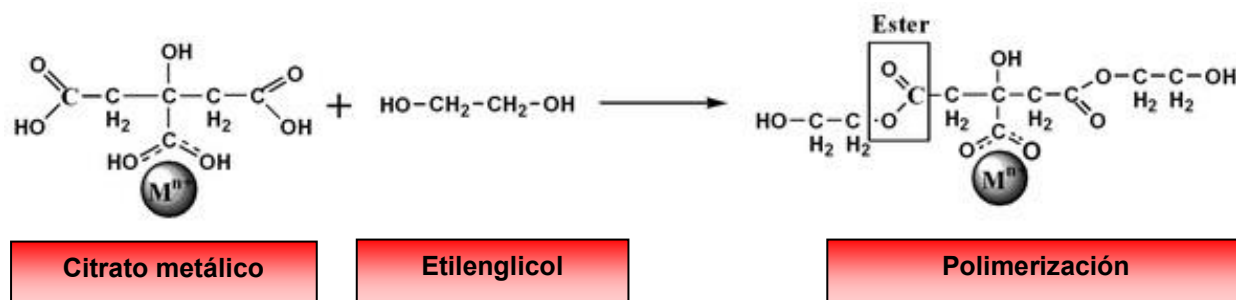


Figura 4.4. Esquema del proceso de síntesis mediante Pechini, mostrando la polimerización del citrato metálico.

El proceso da lugar a la formación de un gel que, a continuación, se somete a un proceso de secado para eliminar el disolvente. El gel seco se somete a una calcinación adicional para eliminar los componentes orgánicos restantes, sinterizar las partículas y promover la cristalización. El resultado del proceso sol-gel puede presentarse en forma de polvos, películas, recubrimientos o materiales a granel. Las propiedades del material pueden adaptarse ajustando los parámetros de síntesis durante cada etapa del proceso.

La ruta del proceso de síntesis del compuesto $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY72, Capítulos 7 y 8) y de las series $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ con $x = 0.225, 0.445, 0.675, 0.900$ (Capítulo 9) y $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ con $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ (Capítulo 10) mediante el método de Pechini se resume en la Figura 4.5. En ella, se introducen las cantidades estequiométricas de los nitratos asociados a los cationes correspondientes en el siguiente orden $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, y $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en agua desionizada, calentada a $T \approx 50^\circ\text{C}$ en una placa calefactora. En los casos de las series con Pr, se incluyó la cantidad estequiométrica apropiada de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. En cada caso, el proceso fue precedido por la determinación del contenido de agua de los precursores de nitrato mediante termogravimetría en aire. Para obtener una solución transparente de ácido cítrico y etilenglicol (en las relaciones molares de 10:1 y 40:1 con respecto al producto final), se agitó durante $t \approx 40$ minutos. En este punto, la temperatura se mantuvo en el rango de $60 - 80^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 2 horas, luego fue elevada a más de 90°C durante 4 – 5 horas, y finalmente por encima de 100°C durante más de 12 horas, para obtener un complejo polimerizado de color marrón oscuro. El material se pirolizó en una estufa a 350°C durante 4 horas. Posteriormente, el precursor polimérico se calentó a 600°C durante 4 horas, se realizó una molienda en mortero de ágata y fue tratado térmicamente a 1100°C durante 4 horas, para eliminar cualquier resto de producto orgánico. En ciertos casos, para evitar la carbonatación, fue necesario realizar un tratamiento térmico a 1250°C durante 24 horas, con moliendas de

atrición previa y posterior, de 2 horas cada una, con bolas de YSZ. Los compuestos finales fueron tamizados con malla de 100 μm .

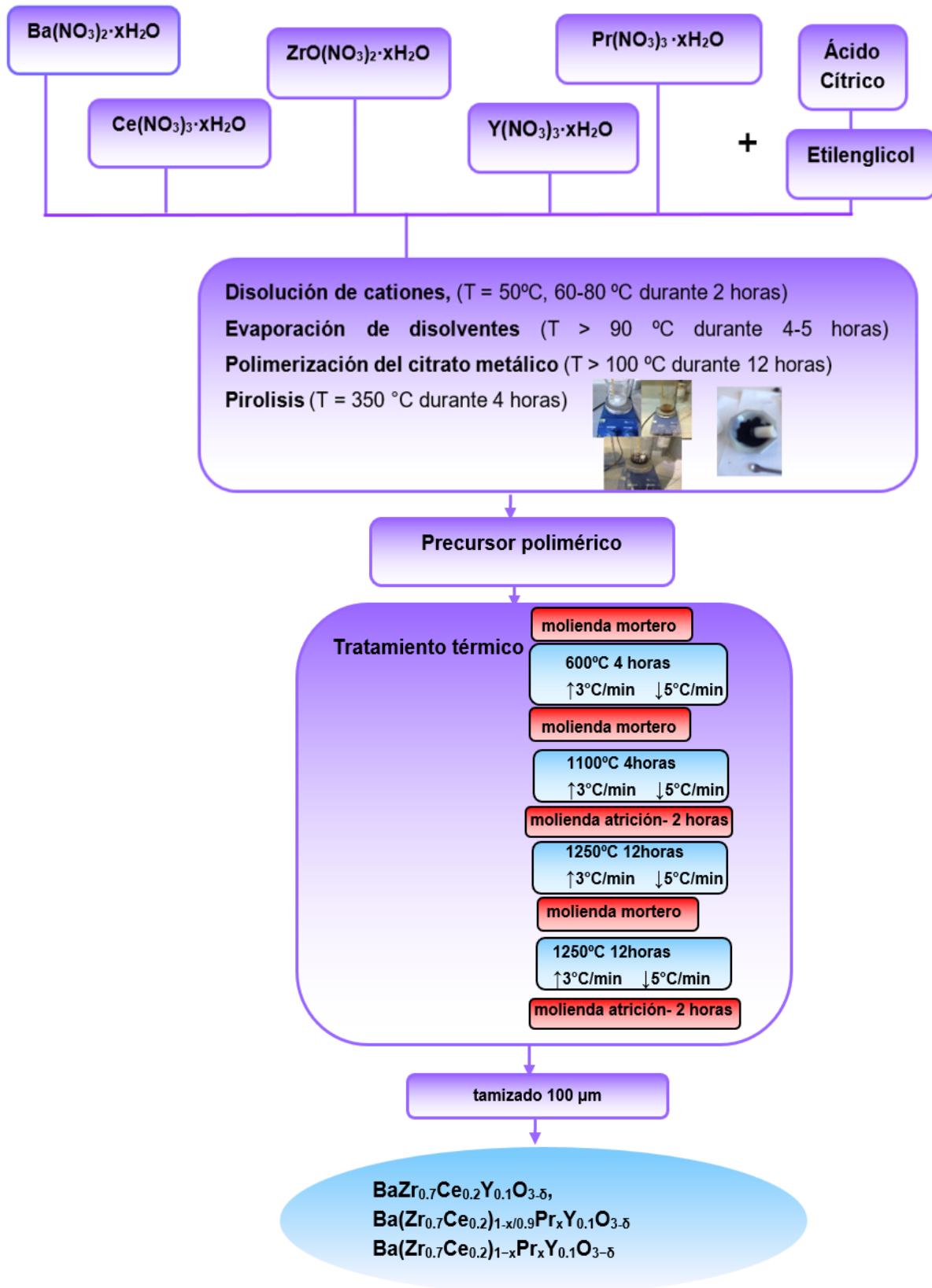


Figura 4.5. Esquema del proceso de síntesis para la obtención de los compuestos $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x/0.9}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

En ambos métodos de procesamiento empleados (reacción en estado sólido y Pechini) es muy importante controlar las variables que determinan las características de los materiales, como el tamaño y la morfología de las partículas, la distribución de tamaños de partícula o el estado de aglomeración de las mismas, para obtener una buena densificación y una apropiada microestructura. Una de las principales vías de difusión de cationes durante el proceso de sinterización es a través del borde de grano, por lo que cuanto más pequeño sea el tamaño de partícula, más activo será el polvo en el proceso de densificación [8]. Sin embargo, en estos casos, debido a su alta superficie específica, las partículas tienden a ensamblarse y a formar aglomerados, con una red de poros interconectados que dificultan la compactación de la pieza en verde y una densificación adecuada del material. Por ello, durante el procedimiento experimental de esta tesis, se han realizado diferentes etapas de molienda (con mortero de ágata y con molino de atrición), calentamiento y tamizado, para obtener materiales densos y homogéneos.

4.2. Conformado de las piezas en verde

El polvo cerámico resultante de la síntesis se conforma en piezas en verde mediante prensado, que se realiza confinando el polvo en un molde rígido o flexible, dependiendo del tipo de prensado, y aplicando la presión deseada para lograr la compactación. El polvo cerámico debe cumplir con una serie de características como son una forma y distribución granulométrica adecuadas, con el fin de conseguir que la pieza en verde conformada posea dimensiones y superficies controladas. Además, en la pieza en verde conformada es necesaria una porosidad y una distribución del tamaño de poros determinadas, que resulten adecuadas para el proceso de densificación del material en la siguiente etapa de sinterización. Es deseable un empaquetamiento de las partículas de modo uniforme, para conseguir una alta densidad en verde, que determinará el grado de contracción del material, evitando la existencia de poros grandes que son difíciles de eliminar durante el proceso de sinterización y que limitarán la densidad final del compuesto cerámico.

4.2.1. Prensado uniaxial

En el prensado uniaxial, la presión se ejerce externamente a lo largo de un solo eje, produciendo una deformación elástica, de modo que la energía permanece aplicada hasta el proceso de extracción, aumentando así el área de contacto entre las partículas. Es importante encontrar la presión adecuada a aplicar en el prensado, ya que a bajas presiones las

partículas se reordenan, pero a presiones muy altas se deforman y posteriormente pueden deslizar entre ellas. Si las partículas son muy finas y, además, no son esféricas, surge el inconveniente de que la fricción entre ellas es importante, provocando incluso la fractura y variaciones de densidad en el compacto en verde. En esta tesis, el conformado de las piezas en verde a través de prensado uniaxial se realizó mediante la adición de un lubricante apropiado sobre las superficies de contacto del pistón y la matriz de diferentes moldes de prensado cilíndricos, fabricados en acero, con diámetros de 7, 10 y 15 mm. El polvo cerámico introducido en los moldes de prensado es sometido a una compactación típica de 700-1000 Kp para formar las piezas compactadas.

4.2.2. Prensado isostático

Para conformar la pieza en verde mediante el prensado isostático, es necesario realizar previamente un prensado uniaxial, de modo que el polvo tenga una compactación inicial con la geometría deseada. A continuación, la pieza se introduce en un molde flexible, que a su vez es introducido en la cámara de la prensa isostática (marca NF), basada en el modelo de wet-bag (sumergido en fluido), que contiene un líquido formado por una mezcla de agua y aceite (taladrina 3%), que se puede someter a presión. Al aplicar la presión en el interior de la cámara, mediante bombeo hidráulico de un líquido incompresible, ésta se ejerce de forma uniforme en todas las direcciones sobre el volumen del material, evitando los gradientes de presión y de densidad típicos del prensado uniaxial. En el presente trabajo, la presión isostática aplicada correspondió a 190 MPa.

4.3. Sinterización

La sinterización se realiza mediante un tratamiento térmico, por el cual las partículas de la pieza en verde interaccionan entre sí, produciendo una contracción, que suele estar asociada con un crecimiento de las partículas y la eliminación total o parcial de la porosidad que hubiera entre las partículas de la pieza en verde. Durante el proceso, se producen fenómenos como la contracción de poros y el crecimiento de granos, que se originan debido a la disminución de energía libre en las superficies, en las fronteras de grano y en las fases. Se alcanza el estado de mínima energía a través de la reducción del área superficial total de las partículas libres, mediante la sustitución de interfases sólido-vapor (partículas-poros), con valores de energía altos, por bordes de grano, que son uniones sólido-sólido de menor energía. Como consecuencia de ello, se produce la densificación por un flujo de masa desde las partículas (esféricas, para el caso de un polvo ideal), que poseen superficies convexas con altos valores de potencial químico (fuentes de masa), hacia los poros entre las partículas,

que utilizan esta masa para llenar los huecos donde la curvatura es cóncava y el potencial químico menor (sumideros).

4.3.1. Variables de control de la sinterización

Para obtener unas cerámicas idóneas, desde el punto de vista microestructural, se deben controlar el crecimiento de grano y el engrosamiento de las partículas. Para conseguir muestras compactadas de alta densidad es necesario conseguir microestructuras homogéneas y evitar que el crecimiento de grano sea anormal o exagerado. El crecimiento de grano se activa conforme avanza la sinterización de la muestra, siendo la velocidad de densificación inversamente proporcional al tamaño de grano. En el caso que se produzca un crecimiento de grano rápido, la velocidad de densificación se reduce en esa proporción y será necesario un elevado tiempo de sinterización para conseguir la densidad deseada. El engrosamiento de la microestructura aumenta simultáneamente con el tamaño medio de los granos y de los poros, y ocurre normalmente con el proceso de la densificación. Para conseguir una buena densidad es necesario partir de muestras compactadas en verde con una distribución de poros pequeña y homogénea (conseguidas con un tamizado adecuado tras el proceso de síntesis y un correcto conformado de las piezas en verde).

Se han optimizado estas variables de densificación con el fin de conseguir la temperatura de sinterización adecuada para las diferentes composiciones, que se ha determinado a partir del máximo de velocidad de contracción, establecido mediante el estudio dilatométrico de la muestra en verde (durante el proceso de sinterización) en función de la temperatura.

En el caso de las perovskitas basadas en zirconatos de estroncio dopados con itrio, SZY y SZY-Zn, se han empleado cuatro temperaturas de sinterización en el intervalo de 1300 – 1600 °C. El proceso fue complementado mediante el análisis de dilatometría (que se detalla más adelante en la sección 4.4.6) para estudiar el efecto de ZnO sobre la densificación a diferentes temperaturas. Para todas las temperaturas de sinterización, se han obtenido valores de densidad adecuados, por lo que en los análisis posteriores se definió la temperatura de sinterización con 6 horas de tratamiento térmico y una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3 °C/min y de 5 °C/min, respectivamente.

En el caso de las perovskitas basadas en zirconatos-ceratos de bario dopados con itrio, BZCY, se han establecido cuatro temperaturas de sinterización entre 1500 – 1650 °C a partir de los análisis de dilatometría (sección 4.4.6). Se consiguieron valores de densidad adecuados a partir de 1600 °C durante 4 horas, empleando rampas de calentamiento de 3 °C/min y de enfriamiento de 5 °C/min.

Para las series $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x/0.9}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ con $x = 0.225, 0.445, 0.675, 0.900$ y $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ con $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$, se realizaron tratamientos térmicos en el rango de $1350 - 1500$ °C, durante 4 horas. Como se indicó anteriormente, para limitar la carbonatación de las pastillas empleadas para las medidas electroquímicas, las muestras en polvo fueron tratadas adicionalmente a 1250 °C, durante 24 horas, con una molienda previa y otra posterior. El polvo así obtenido fue tamizado en malla de 100 μm , antes de prensar en pastillas cilíndricas de 10 mm de diámetro, y realizar un último tratamiento térmico a 1650 °C durante 4-8 horas.

4.4. Caracterización estructural y microestructural

4.4.1. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG)

A través de las técnicas análisis térmico, se puede estudiar la evolución del polvo cerámico en función de la temperatura, en cuanto a las pérdidas o ganancias de masa (termogravimetría, TG) y en cuanto a los efectos térmicos, endotérmicos o exotérmicos (análisis térmico diferencial, ATD), que sufre la muestra, debido a evaporaciones, descomposiciones, transiciones de fase u otras reacciones químicas. En este último caso (ATD), se evalúan los cambios de temperatura que se suceden cuando la muestra es calentada o enfriada a una velocidad constante en una atmósfera controlada, con respecto a una sustancia de referencia térmicamente inerte.

En esta tesis, las curvas de ATD y TG de las diferentes composiciones se obtuvieron simultáneamente con un termoanalizador de la firma Netzsch, modelo STA-409 que incorpora un controlador de temperatura TASC 414/2 Netzsch para el horno.

Las muestras fueron depositadas sobre crisoles de platino, empleándose alúmina calcinada ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) como material de referencia. Los ensayos se realizaron en aire, a una velocidad constante de calentamiento/enfriamiento de 5 °C/min.

Con ambas técnicas es posible determinar las temperaturas más adecuadas de los tratamientos térmicos de los precursores y, por tanto, el estado más reactivo de los polvos cerámicos correspondientes.

4.4.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) [9] está basada en el fenómeno de dispersión que se produce al hacer incidir un haz de rayos X sobre un cristal, debido a su interacción con los átomos del mismo. Debido a la simetría y la ordenación de los átomos, los rayos X dispersados dan lugar a un patrón de intensidades según la ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4.1)$$

siendo d la distancia interplanar de la red cristalina, θ el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión, n un número entero, y λ la longitud de onda de los rayos X.

Para el estudio de los materiales mediante DRX, se ha empleado un difractómetro de Bruker modelo D8 Advance de alta resolución equipado con un detector Lynx-eye, usando radiación monocromática $\text{CuK}\alpha_1$ obtenida con un monocromador de germanio, con una longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Para la determinación de los parámetros de red y ajustes de Rietveld, las condiciones de trabajo típicas emplearon un voltaje de 40 kV, una intensidad de 30 mA, una anchura de paso de 0.025° , tiempo de exposición por paso de 1s y un rango de barrido de $15 \leq 2\theta \leq 109^\circ$. Se empleó un portamuestras rotatorio (30 rpm) para minimizar la influencia de la orientación cristalina sobre la intensidad de las señales obtenidas.

Para la identificación de fases cristalinas, se ha utilizado el programa comercial EVA, con la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Mediante el refinamiento por el método de Rietveld, se han determinado los parámetros de la red cristalina y los parámetros estructurales, empleando el programa Fullprof [10]. El método de refinamiento Rietveld requiere de un modelo no-estructural que describe las reflexiones de Bragg en términos analíticos y que ajusta un modelo estructural (posiciones atómicas, parámetros de celda y grupo espacial) al patrón de difracción, con una función teórica mediante el método de mínimos cuadrados.

4.4.3. Difracción de neutrones en polvo (DNP)

La técnica de difracción de neutrones en polvo (DNP) está basada en la dispersión elástica de los neutrones cuando inciden sobre una muestra cristalina. El factor de dispersión de los diferentes átomos es diferente para los neutrones que para los rayos X. Mientras que en estos últimos la dispersión depende del número atómico Z y del número de electrones, y disminuye rápidamente con el aumento de $(\sin\theta)/\lambda$, en el caso de los neutrones, éstos se dispersan por el núcleo y dicha dispersión prácticamente no varía con $(\sin\theta)/\lambda$. Por esta razón, la DNP es una técnica complementaria muy útil para determinar estructuras cristalinas, sobre todo en aquellas que poseen elementos ligeros.

Para el estudio mediante DNP de los materiales basados en BZCY, se ha empleado el difractómetro D2B de alta resolución en el Instituto Laue Langevin (Grenoble, Francia) con los polvos ubicados en frascos de vanadio. Las medidas se realizaron con una duración de aproximadamente 1 hora, en ciclos de calentamiento y enfriamiento, en el rango de

temperatura entre $-263\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se seleccionaron longitudes de onda de 1.05 y 1.594 \AA del haz primario con un monocromador de germanio. El esquema del equipo se muestra en la Figura 4.6.

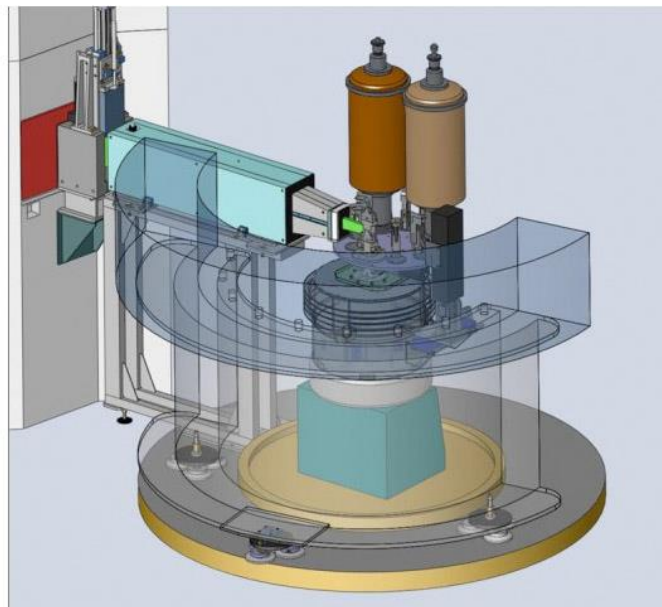


Figura 4.6. Representación esquemática del difractómetro D2B del Instituto Laue Langevin.

4.4.4. Radiación sincrotrón de rayos X (RS-DRX)

La radiación sincrotrón de rayos X (RS-DRX) es una técnica de caracterización que se basa en la radiación de un haz polarizado de una intensidad varias veces superior a la de la fuente de rayos X tradicional, con un espectro de longitudes de onda más amplio. Las medidas de RS-DRX permiten realizar estudios in-situ y seguir procesos de identificación de fases intermedias en tiempos muy cortos, cinéticas de transformaciones de fase y de cristalización, y relaciones de temperatura/tiempo en diferentes procesos.

Para el estudio mediante RS-DRX de los materiales basados en BZCY, se ha empleado el equipo D10B-XRD1 del Laboratorio Sincrotron (LNLS) de Brasil, utilizando una longitud de onda de 1.54915 \AA (Figura 4.7). Se realizaron las medidas en un intervalo de temperatura de $25 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y un tiempo de estabilización en cada temperatura de medida de 10 minutos. Se recogieron los datos en el rango de barrido de $20 \leq 2\theta \leq 90\text{ }^{\circ}$, con longitud de paso de 0.005 ° y un tiempo entre paso de 2 s.



Figura 4.7. Equipo de medidas D10B-XRD1 del “Laboratorio Synchrotron” (LNLS).

Para el tratamiento de los datos, también se ha utilizado el refinamiento de los modelos de las estructuras cristalinas con el método de Rietveld, empleando el programa Fullprof [10].

4.4.5. Medida de la susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética es una propiedad física de los materiales que permite describir la forma y grado de magnetización de un material influenciado por un campo magnético. En esta tesis, el estudio de la susceptibilidad magnética se emplea para la determinación de los estados de oxidación del Pr en los compuestos $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (Capítulos 9 y 10).

Para realizar el estudio de la susceptibilidad magnética molar χ en función de la temperatura, se ha empleado un magnetómetro superconductor de interferencia cuántica (SQUID) modelo MPMSXL de Quantum Design, que es un magnetómetro altamente sensible que se utiliza para medir campos magnéticos extremadamente pequeños con una sensibilidad $\leq 10^{-8}$ emu y un rango de medida de temperatura de -271 °C a 127 °C.

El procedimiento para elaborar este estudio consiste en realizar primeramente un enfriamiento en campo cero desde la temperatura ambiente hasta -271 °C para, posteriormente, en ciclo de calentamiento, realizar la medida de la magnetización en continua (M) de las muestras a estudio desde -271 °C hasta la temperatura ambiente, con un campo magnético aplicado (H) de 100 mT.

La susceptibilidad magnética molar χ se calcula como el cociente de M/H teniendo en cuenta para cada muestra, la masa medida (de aproximadamente 200 mg), el peso molecular (aproximadamente, 300 g mol^{-1}) y la contribución diamagnética ($75 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$).

4.4.6. Dilatometría

A través de esta técnica [11] se observan los cambios dimensionales que experimenta una muestra compactada cuando se somete a un determinado tratamiento térmico. Cuando el proceso se realiza sobre muestras en verde, proporciona información sobre la temperatura de sinterización del material cerámico a partir de estudios dinámicos de los procesos de reacción-sinterización. El equipo utilizado para realizar los ensayos dilatométricos en los materiales a estudio fue un Netzsch modelo 402 EP, provisto de un regulador de temperatura Netzsch Gerätebau modelo 410.

El dilatómetro está compuesto por un horno eléctrico horizontal con un termopar, tipo S (Pt90/Rh10), junto al cual se coloca la muestra, y de un palpador mecánico que registra de manera continua las variaciones dimensionales de la muestra en función de las temperaturas de medida. Esta técnica se utilizó para medir los materiales SZY y SZY-Zn. Se emplearon velocidades de calentamiento/enfriamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ y un intervalo de temperatura de $20 - 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ en aire. Las medidas se realizaron en muestras cerámicas cilíndricas de 7 mm de diámetro.

4.4.7. Densidad geométrica y aparente

La densidad de los materiales cerámicos sinterizados puede obtenerse a través de la medida de su masa y sus dimensiones geométricas, o mediante el método de Arquímedes. En este último, la densidad aparente se mide por inmersión en agua destilada, según la norma UNE-EN ISO 18754:2022. La expresión de la densidad aparente viene dada por:

$$\rho = \rho_{\text{agua}} \frac{m_{\text{aire}}}{m_{\text{aire}} - m_{\text{agua}}} \quad (4.2)$$

donde ρ_{agua} es la densidad del agua a la temperatura de medida (temperatura ambiente en todos los casos en este trabajo), m_{aire} es la masa de la muestra seca (pesada en aire) y m_{agua} es la masa aparente de la muestra sumergida en el agua (pesada de la muestra sumergida).

Para el estudio de la densidad aparente mediante el método de Arquímedes se utilizó una cesta suspendida en un brazo de una balanza monoplano de precisión Mettler AB104,

que permite medir la masa de las muestras sumergidas en agua destilada, con un error de 0.001g. Sin embargo, se observó que los materiales reaccionaron con el agua al ser sumergidos, por lo que se determinó la densidad de los compactos a partir de la masa y las dimensiones geométricas de las muestras.

4.4.8. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que utiliza un haz de electrones acelerado en un campo eléctrico, en lugar de un haz de luz, para formar una imagen. La muestra se coloca en una cámara de vacío y se bombardea con electrones, produciendo una interacción que genera electrones (secundarios o retrodispersados) o energía dispersiva de rayos X, que son analizados a través de un detector apropiado. La microscopía electrónica de barrido tiene una gran profundidad de campo. Mediante lentes electromagnéticas, se realiza el enfoque obteniendo una imagen de la muestra con alta resolución.

Para realizar el análisis por microscopía electrónica de barrido se necesita que las muestras sean conductoras y, por tanto, necesitan una adecuada preparación. En primer lugar, se llevó a cabo el embutido de las piezas sinterizadas en un compuesto polimérico, seguido por el desbastado y pulido con papel de carburo de silicio y pasta de diamante. Acto seguido, se sacaron las muestras de la resina mediante calentamiento y se realizó un ataque térmico durante 20 min a una temperatura de un 90% respecto a la temperatura de sinterización. Se observaron las superficies pulidas y atacadas térmicamente, para analizar su microestructura, tamaño de grano y fases presentes, principalmente con un microscopio electrónico de emisión de campo Hitachi S-4700, que requiere un metalizado con una capa de oro de aproximadamente 100 Å para producir una superficie conductora. Este microscopio está provisto de un cátodo frío y dos sistemas de microanálisis de NoranTM, uno de ellos, basado en la detección de energías dispersivas de los rayos X (EDS), y otro, basado en la dispersión de longitud de onda de rayos X (WDS). Alternativamente, para ciertas muestras, se utilizó un microscopio electrónico de barrido Hitachi TM-1000, que permite la observación directa de las mismas sin necesidad de metalizar, aplicando aumentos entre 20-10000x (Zoom digital 4x). El tamaño de grano de las diferentes muestras se determinó a través del programa "Estereología" (J.C.C. Abrantes, Instituto Politécnico de Viana do Castelo, Portugal), utilizando las imágenes de microscopía electrónica de barrido.

4.5. Caracterización eléctrica

4.5.1. Preparación de muestras para medidas eléctricas

Con el fin de preparar las muestras para realizar las medidas eléctricas, se pulieron las superficies planas de las pastillas sinterizadas usando papel de carburo de silicio P600 (Buehler), seguido por la deposición de una pintura conductora de platino (Heraeus CL11-5349). A continuación, se sinterizaron los electrodos a 950 °C durante 1 hora con rampa de calentamiento/enfriamiento de 5 °C/min, para eliminar el contenido orgánico de la pintura y adherir la capa de platino a la muestra, para conseguir así superficies equipotenciales en cada una de las caras.

4.5.2. Espectroscopía de impedancias

Una técnica experimental ampliamente utilizada para el estudio de las propiedades eléctricas y electroquímicas de los materiales cerámicos conductores y de sus interfases, es la espectroscopía de impedancias [12]. Esta técnica se fundamenta en la aplicación de un potencial eléctrico a la muestra del material en estudio:

$$V(t) = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (4.3)$$

y medir la intensidad de corriente que atraviesa el sistema:

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (4.4)$$

Conociendo ambas magnitudes, se determina la impedancia en función de la señal aplicada según la relación:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (4.5)$$

Si la diferencia de fase entre el potencial sinusoidal aplicado y la corriente sinusoidal resultante se representa como ϕ y teniendo en cuenta la relación de Euler:

$$e^{-i\phi} = \cos\phi - i \text{sen}\phi \quad (4.6)$$

entonces, la impedancia puede expresarse a través de la relación:

$$Z = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t + \phi)}} = Z_0 e^{-i\phi} = Z_0 \cos \phi - iZ_0 \sin \phi = Z' + iZ'' \quad (4.7)$$

Al trabajar con señales de corriente alterna, la magnitud de esta impedancia eléctrica se expresa como suma de una componente real (Z') y una componente imaginaria (Z''). El método se basa en variar la frecuencia de la señal aplicada en un rango determinado y estudiar el espectro de impedancias generado, del que se obtiene información en referencia a los diferentes procesos eléctricos y electroquímicos que tienen lugar en el sistema. Para determinar la contribución de las diferentes componentes en la impedancia, se analizan los resultados comparándolos con un modelo físico formado por un circuito equivalente. De manera general, cada uno de los fenómenos se manifiesta como un proceso resistivo-capacitivo (representado idealmente por una resistencia en paralelo con un capacitor) en función de las propiedades características de los mismos. En esta situación, cada proceso cumple de forma ideal con la expresión que relaciona la parte imaginaria de la impedancia con la parte real, a través de:

$$Z''^2 + \left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (4.8)$$

En esta expresión, que representa una circunferencia, R corresponde con la resistencia eléctrica del proceso y su valor se puede obtener directamente del diámetro de la circunferencia.

En la Figura 4.8 se representa el diagrama de Nyquist (representación de la parte imaginaria en función de la parte real del espectro de impedancias) de un material cerámico que puede obtenerse a temperaturas relativamente bajas y en el que se observan tres arcos de impedancia. Cada semicírculo puede ajustarse a un elemento R-C en un circuito equivalente, con una resistencia y una capacitancia características, que actúan en paralelo. En dicho semicírculo del espectro de impedancias, se cumple que la frecuencia del máximo relaciona la resistencia y la capacitancia a través de:

$$\omega_{max} = \frac{1}{R \cdot C} \quad (4.9)$$

El semicírculo obtenido a altas frecuencias se asocia con las propiedades resistivas y capacitivas del interior de grano, mientras que el semicírculo de frecuencias intermedias está relacionado con el efecto bloqueante de los portadores de carga en los bordes de grano. A partir de la resistencia de cada semicírculo, se puede calcular la conductividad aparente (σ) de interior de grano y de límite de grano, mediante las dimensiones de la muestra según la ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{A} \quad (4.10)$$

donde L es el espesor de la muestra y A es el área de los electrodos que aplican el campo eléctrico sobre la misma.

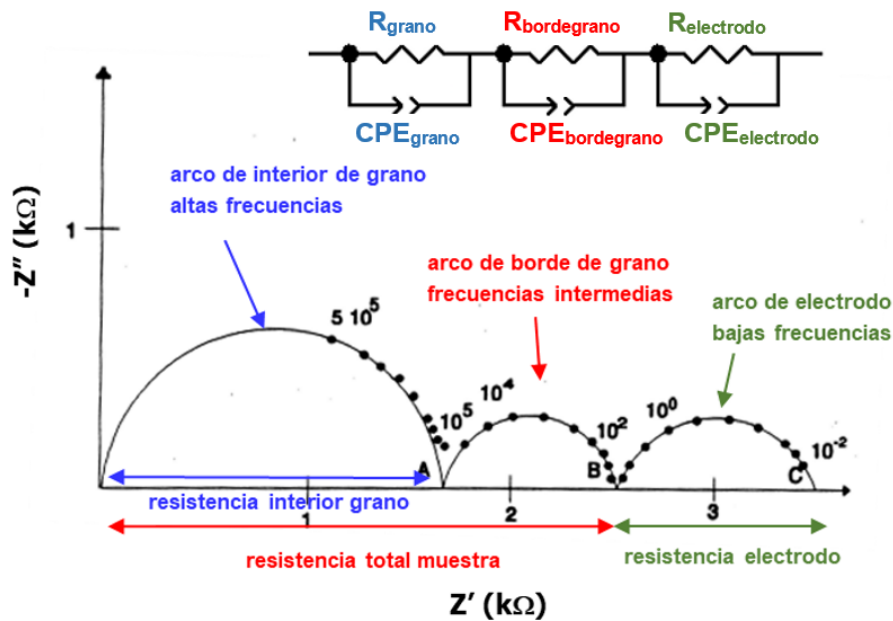


Figura 4.8. Espectro de impedancias ideal de un material cerámico.

A partir de la suma de las resistencias de los procesos de grano y de límite de grano, se puede calcular la resistencia y conductividad total. Por último, el tercer arco que se muestra en la Figura 4.8, a bajas frecuencias, está relacionado con fenómenos electroquímicos que ocurren en la interfase electrodo-electrolito.

Las medidas de espectroscopía de impedancias se llevaron a cabo sobre muestras sinterizadas a diferentes temperaturas, con dimensiones del orden de 1 cm de diámetro y 0.1 – 0.2 cm de espesor, mediante un equipo Autolab PGStat302N en modo potencioestático y típicamente empleando una amplitud señal en el rango 50 – 250 mV, en el intervalo de frecuencias de 0.1 – 10⁶ Hz. De forma rutinaria, se registraron las respuestas de impedancia durante el proceso de enfriamiento, en el rango de temperaturas de 200 – 900 °C, con intervalos de medida de 50 °C. Se utilizó una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 5 °C/min y un tiempo de estabilización de 20 minutos, en atmósferas secas y húmedas de O₂, N₂ y 10% H₂: 90% N₂. Para conseguir condiciones secas, se utilizó un secador de columna que contiene una trampa de humedad comercial de aluminosilicato y zeolita (Supelco). Las atmósferas húmedas se obtuvieron al burbujear el gas a través de H₂O saturada con KBr a

temperatura ambiente, para proporcionar un contenido de agua de $pH_2O \approx 0.022-0.025$ atm. Se utilizó el programa ZView 2.9c (Scribner Associates) para el análisis de datos y su ajuste mediante circuitos equivalentes.

4.5.3. Método de fuerza electromotriz modificado para la determinación de las componentes de transporte eléctrico.

En el Capítulo 3 (apartado 3.4), se detallaron los principios fundamentales de la metodología utilizada para la determinación de los números de transporte de protones, iones óxido, electrones y huecos electrónicos, mediante el método de fuerza electromotriz (fem), con la modificación de una resistencia auxiliar variable en paralelo, que permite la corrección de la resistencia de polarización de los electrodos. En la sección actual, se describe el procedimiento experimental efectuado para la realización de dichas medidas, según la configuración esquemática que se muestra en la Figura 4.9. La celda de medida está formada por un sistema de dos cámaras, separadas mediante la muestra sinterizada, sellada a un tubo de zirconia estabilizada con itria (YSZ) con un sello vitrocerámico [13].

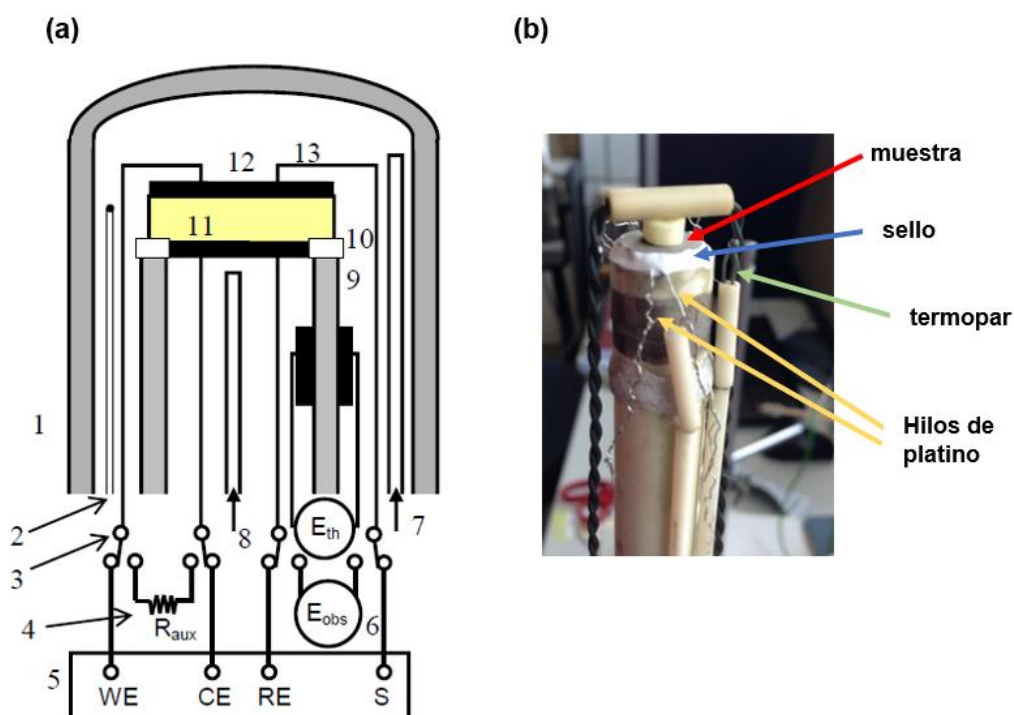


Figura 4.9. (a) Diagrama esquemático de la celda de medida de fuerza electromotriz. (1: tubo de alúmina, 2: termopar, 3: conmutador, 4: resistencia auxiliar variable, 5: equipo de medidas de espectroscopía de impedancias, 6: voltímetro, 7: entrada gas 1, 8: entrada gas 2, 9: tubo YSZ, 10: sellado vitrocerámico, 11: muestra, 12: electrodos de platino, 13: hilos de platino).

(b) Imagen fotográfica del sellado de la muestra a un tubo de YSZ mediante un sello vitrocerámico.

Previamente al sellado, se depositan electrodos de platino sobre la muestra, mediante pintado y calentamiento a 900 °C durante 1 hora en aire, para eliminar la materia orgánica, sinterizar el platino y unirlo a las caras de las muestras. Para realizar el sellado, se aplica una pasta, a partir del polvo del sello vitrocerámico en etanol, entre la pared exterior del extremo abierto del tubo y la muestra, como se indica en la Figura 4.9(b). El sellado hermético se consigue mediante el calentamiento a 1°C/ min hasta 975 °C, durante 10 minutos, para fundir el vitrocerámico, seguido de un enfriamiento lento hasta la primera temperatura de medida. Las paredes del interior y exterior del tubo de YSZ se recubren con electrodos de platino próximos a la posición de la muestra, para determinar el gradiente de pO_2 a través de la membrana sellada, mediante cables de platino conectados a un voltímetro. Además del estudio de la fuerza electromotriz, el método requiere la determinación de la resistencia total en las condiciones de trabajo, la cual se realiza mediante medidas independientes de espectroscopía de impedancias (Figura 4.9(a)).

La composición del gas en las dos cámaras se determina mediante una serie de controladores de flujo másico (Bronkhorst Hi-tec) para el control simultáneo de pO_2 (condiciones oxidantes), pH_2 (condiciones reductoras) y pH_2O , como se indica en la Figura 4.10, similar a la configuración del montaje experimental descrito previamente [14].

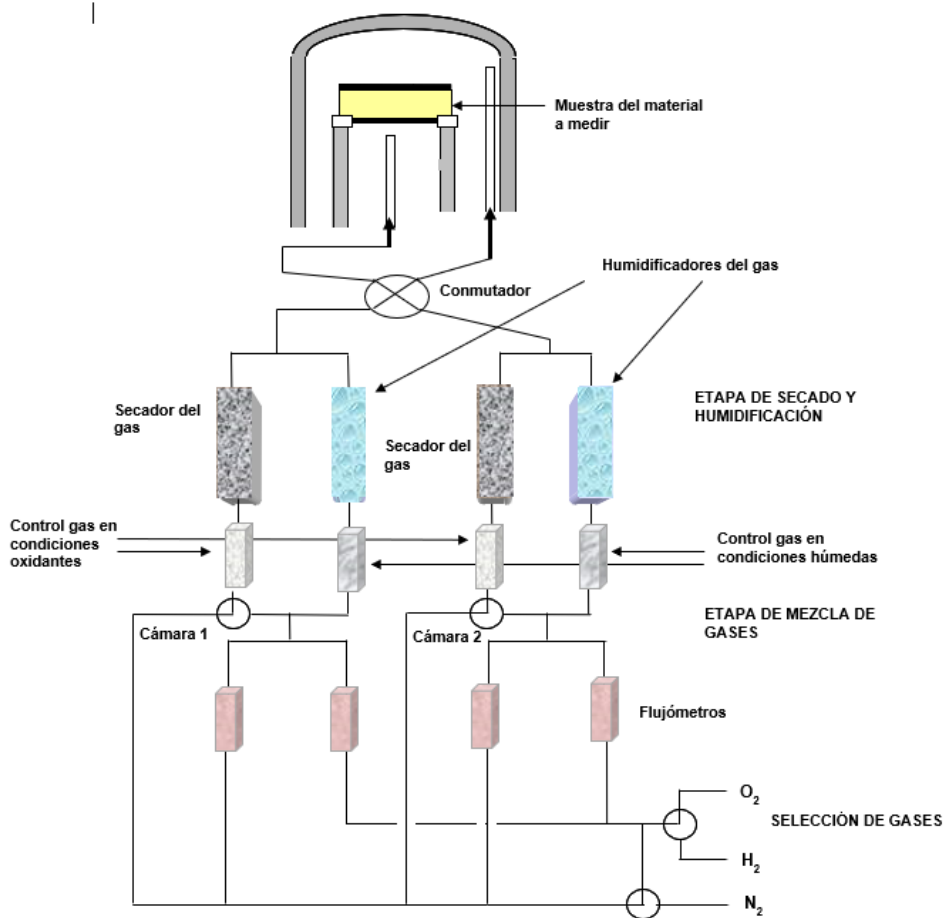


Figura. 4.10. Diagrama esquemático de la configuración del montaje experimental para la administración de la mezcla de gases con los gradientes de pO_2 (condiciones oxidantes), pH_2 (condiciones reductoras) y pH_2O controlados.

Para ello, ambas cámaras se alimentan con diferentes flujos controlados de gas seco y gas húmedo, $pH_2O \approx 0.022-0.025$ atm (se evita la condensación en las líneas de conducción de los gases [15]), siguiendo el proceso indicado en la sección anterior. El contenido de agua de este gas se controla por dilución con el gas seco como se indica en la Figura 4.10.

Para determinar los números de transporte iónico y electrónico, se establece un rango de temperatura de medidas (típicamente 700 – 900 °C) en una serie de gradientes de pO_2 (condiciones oxidantes), pH_2 (condiciones reductoras) y pH_2O , aplicando una resistencia variable, R_{aux} , en paralelo con la celda y empleando los fundamentos desarrollados en el Capítulo 3. Se corrige la contribución del voltaje térmico ($E_{thermal}$), que procede de los pequeños gradientes de temperatura, sobre el valor de fuerza electromotriz medida. Para ello, se realiza la inversión de los flujos de gases en ambas cámaras y se determinan los valores

experimentales de fuerza electromotriz bajo las condiciones de flujo directo (E_{direct}) e inverso ($E_{reverse}$), de acuerdo con la siguiente expresión:

$$E_{thermal} = \frac{E_{direct} + E_{reverse}}{2} \quad (4.11)$$

El efecto del voltaje térmico se resta de la fuerza electromotriz observada (E_{obs}), incluyendo la contribución de electrodo, creada por el potencial químico, de acuerdo con:

$$E_{obs} = E_{direct} - E_{thermal} \quad (4.12)$$

En la Figura 4.11 se muestra el montaje experimental empleado para la determinación de los números de transporte según el método modificado de la fuerza electromotriz.



Figura. 4.11. Montaje experimental para la determinación del número de transporte del material mediante el método modificado de fuerza electromotriz.

4.5.4. Método de química de defectos en diferentes condiciones de pO_2 y pH_2O para la determinación de las componentes de transporte eléctrico

La determinación de las conductividades parciales usando esta técnica se realiza mediante la metodología descrita en el Capítulo 3, a través de la espectroscopía de impedancias, con un equipo Autolab PGStat302N en modo potencioestático, aplicando una amplitud de señal de 250 mV en el rango de frecuencias de 0.1 Hz – 1 MHz, en el intervalo de temperaturas de 600 – 900 °C. Las muestras se alojan en una celda electroquímica de cámara cerrada, equipada con un sensor de YSZ, situado muy próximo a las mismas, para determinar la pO_2 a la que se encuentra sometido el sistema. El proceso experimental se basa en aplicar diferentes condiciones húmedas y secas de O_2/N_2 y 10% H_2 : 90% N_2 mediante controladores de flujo másico (Bronkhorst), que permiten fijar las condiciones de pO_2 y pH_2O . Para producir las condiciones secas y húmedas, se hacen pasar los gases a través de columnas de secado y a través de H_2O saturado con KBr a temperatura ambiente ($pH_2O \approx 0.022$ atm), de la forma detallada en las secciones anteriores. La metodología consiste en estudiar la dependencia de la conductividad total en función de pO_2 para dos valores fijos e independientes de pH_2O . Para ello, se varían las condiciones de pO_2 , para la condición fijada de pH_2O , mediante diferentes relaciones de mezclas de gases de O_2/N_2 y 10% H_2 : 90% N_2 . El experimento se realiza de forma independiente a $pH_2O \approx 2.2 \times 10^{-2}$ atm y $pH_2O \approx 2.2 \times 10^{-3}$ atm, de modo que la condición de mayor humidificación se consigue con el flujo de 50 ml/min de gas húmedo, y la de menor humidificación es obtenida mediante mezclado de 45 ml/min de gas seco y 5 ml/min de gas húmedo.

4.6. Referencias

- [1] X. Chu, W.I. Chung, L.D. Schmidt, Sintering of sol-gel-prepared submicrometer particles studied by transmission electron microscopy, *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993) 2115–2118.
- [2] A. Makishima, H. Kubo, K. Wada, Y. Kitami, T. Shimohira, Yellow coatings produced on glasses and aluminum by the sol-gel process, *Journal of the American Ceramic Society* 69 (1986) C127-C129.
- [3] M.A. Gulgun, M.H. Nguyen & W.M. Kriven, Polymerized organic-inorganic synthesis of mixed oxides, *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 556-560.
- [4] P.A. Lessing, Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors, *American Ceramic Society Bulletin* 68 (1989) 1002-1007.
- [5] M. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, US Patent 3.330.697 (1967).
- [6] P. Duran, J. Tartaj, F. Capel and C. Moure, Processing and characterisation of a fine nickel oxide/zirconia/composite prepared by polymeric complex synthesis, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 2125-2133.
- [7] P. Duran, Sintering behavior and electrical properties of nanosized doped-ZnO powders produced by metallorganic polymeric processing, *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001) 1661-1668.
- [8] J.S. Moya, C. Baudin, P. Miranzo, Sintering, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3rd ed., Academic Press (2003) 865-878.
- [9] H.P. Klug & L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedure of Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2^a ed., New York: John Wiley & Sons (1974).
- [10] J. Rodriguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B Condensed Matter* 192 (1993) 55-69.
- [11] R.W. Chan & E. Lifshin, *Concise Encyclopedia of Materials Characterization*, Pergamon Press, Oxford (1993).
- [12] J.R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems," New York: John Wiley & Sons (1987).
- [13] M.J. Pascual, A. Guillet, A. Durán, Optimization of glass-ceramic sealant compositions in the system MgO-BaO-SiO₂ for solid oxide fuel cells (SOFC), *Journal of Power Sources* 169 (2007) 40–46.
- [14] D. Sutija, T. Norby, P. Björnbom, Transport number determination by the concentration-cell/open-circuit voltage method for oxides with mixed electronic, ionic and protonic conductivity, *Solid State Ionics* 2738 (1995) 167–174.

- [15] P.W. Winston and D.H. Bates, Saturated solutions for the control of humidity in biological research, *Ecology* 41 (1960) 232-237.

Capítulo 5

Efecto de las condiciones de sinterización en las propiedades eléctricas de $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Capítulo 5

Efecto de las condiciones de sinterización en las propiedades eléctricas de $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

- 5.1 Introducción
- 5.2 Procedimiento experimental
- 5.3 Resultados y discusión
- 5.4 Conclusiones
- 5.5 Referencias

5. Efecto de las condiciones de sinterización en las propiedades eléctricas de $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

5.1. Introducción

Las perovskitas basadas en zirconatos de estroncio surgieron como buenos candidatos como electrolitos en celdas cerámicas protónicas debido a su buena estabilidad química y mecánica [1,2]. En concreto, las perovskitas basadas en $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ presentan características muy apropiadas para aplicaciones en electrolizadores debido a su óptima conductividad protónica y alta estabilidad [3]. Sin embargo, dada la naturaleza refractaria de estos compuestos, Peng et al. [4] utilizaron el ZnO como aditivo de sinterización para $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, centrando sus estudios en el contenido ideal de ZnO que permite obtener una alta densificación, conservando las propiedades eléctricas deseadas. De la misma forma, en las perovskitas basadas en BaZrO_3 , se ha realizado la adición del ZnO como agente que permite obtener una menor temperatura de sinterización [5-7]. La ubicación del Zn dentro de los compuestos cerámicos ha sido asignada en la literatura de forma alternativa en regiones intergranulares [7] o en el interior del grano [8], por lo que su localización en los sistemas puede depender de la composición y las condiciones de sinterización.

En el presente capítulo se describen las propiedades del compuesto $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SZY), con y sin la adición de 4% mol de ZnO como agente de sinterización (SZY-Zn) para la mejora de su densificación. De modo específico, se ha examinado el efecto del aditivo sinterizante y de la temperatura de sinterización en las propiedades estructurales, microestructurales y eléctricas, con especial énfasis en el comportamiento de límite de grano.

5.2. Procedimiento experimental

Para la obtención de los compuestos cerámicos $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SZY) y $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ + 4 %mol ZnO (SZY-Zn) se ha utilizado la síntesis por vía cerámica convencional de reacción de estado sólido, detallada en la sección 4.1 del Capítulo 4. El polvo cerámico resultante de la síntesis de ambos materiales se preparó en forma de piezas cilíndricas comprimidas de 10 mm de diámetro, según el proceso de conformado detallado en sección 4.2. A continuación, se realizó el proceso de sinterización, detallado en la sección 4.3, a temperaturas de 1300, 1400 y 1500 °C, para el compuesto SZY-Zn, y a 1600 °C para el SZY. La caracterización de los compuestos se ha realizado mediante las técnicas detalladas en la sección 4.4.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Formación de fases, estructura y microestructura

En la Figura 5.1 se muestran los gráficos de contracción lineal obtenidos tras realizar el estudio de sinterización de las muestras de SZY y SZY-Zn. Como se puede observar, el agente de sinterización ZnO de la muestra SZY-Zn produce una contracción que comienza aproximadamente a 1050 °C y termina aproximadamente a 1500 °C. Por otro lado, la muestra sin aditivo sinterizante, inicia el proceso de contracción a 1400 °C aproximadamente, sin alcanzar su límite de contracción a 1600 °C (Fig. 5.1(a)). Además, la máxima contracción lineal para la muestra SZY-Zn se produce a 1150 – 1200 °C, mientras que para la muestra SZY, el máximo de contracción no se ha conseguido alcanzar a 1600 °C (Fig. 5.1(b)).

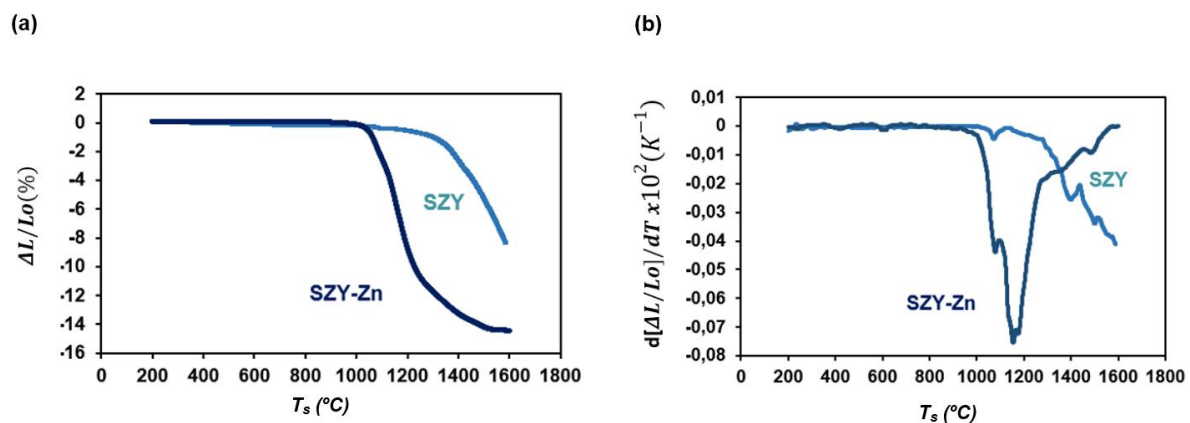


Figura 5.1. Curvas de contracción obtenidas en aire de las muestras SZY y SZY-Zn en función de la temperatura de sinterización, mostrando (a) contracción relativa lineal y (b) ritmo de contracción relativo lineal.

Por tanto, a la vista de los resultados obtenidos, el rango de las temperaturas de sinterización adecuado para el material cerámico SZY-Zn se situó entre los 1300 y 1500 °C, mientras que el proceso de sinterización de SZY se realizó a 1600 °C. Para confirmar esas temperaturas de sinterización, el estudio dilatométrico se completó con el cálculo de las densidades relativas de las muestras de SZY-Zn, sinterizadas a 1300, 1400 y 1500 °C durante 6 horas, y de la muestra SZY sinterizada a 1600 °C. Como se puede observar en la Tabla 5.1, en todos los casos se obtuvieron densidades relativas similares, alrededor de 96 – 97 %, a pesar de las grandes diferencias de temperatura existentes entre las muestras con y sin aditivo sinterizante.

Los resultados indican que la utilización del ZnO como agente de sinterización ha sido muy exitosa, promocionando una alta densificación con un descenso de temperatura de hasta

300 °C. Este efecto de mejora de la densificación tras la adición del ZnO es similar al observado anteriormente por Peng et al. [4].

Tabla 5.1. Densidades relativas obtenidas para las muestras SZY sinterizada a 1600 °C y SZY-Zn sinterizadas en el rango de temperaturas de 1300 – 1500 °C.

MUESTRA	TEMPERATURA FINAL DE SINTERIZACIÓN (°C) / AGENTE DE SINTERIZACIÓN	DENSIDAD RELATIVA (%)
SZY-Zn-1300	1300 / 4 mol.% ZnO	96.86
SZY-Zn-1400	1400 / 4 mol.% ZnO	97.56
SZY-Zn-1500	1500 / 4 mol.% ZnO	98.27
SZY-1600	1600 / sin ZnO	97.12

A través de las micrografías electrónicas de barrido de las superficies pulidas de las muestras de SZY-Zn y SZY sinterizadas a las diferentes temperaturas (Figura 5.2) se obtuvieron los tamaños de grano promedio que se indican en la Tabla 5.2.

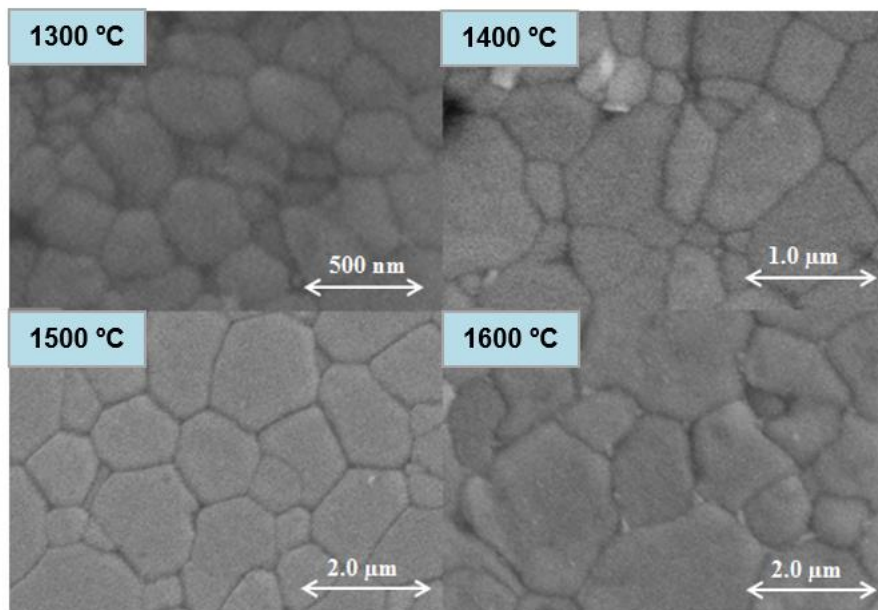


Figura 5.2. Micrografías electrónicas de barrido obtenidas para las muestras SZY-Zn en función de la temperatura de sinterización en el rango de temperaturas de 1300 – 1500 °C (SZY-Zn-1300, SZY-Zn-1400 y SZY-Zn-1500) y la muestra SZY sinterizada a 1600 °C, SZY-1600.

Como se puede observar, el tamaño de grano aumenta progresivamente a medida que aumenta la temperatura de sinterización, de 1300 a 1500 °C, sin presentar una discontinuidad aparente en la tendencia para la muestra sin Zn sinterizada a 1600 °C.

Para obtener los parámetros de red cristalina de las diferentes muestras se utilizó como patrón inicial teórico una celda unitaria de perovskita ortorrómbica que es isoestructural con SrZrO_3 (PDF No. 44-0161, grupo espacial Pnma). A través del refinamiento de Rietveld empleando los difractogramas de rayos X mediante el programa Fullprof, se obtuvieron los parámetros que se muestran en la Tabla 5.3 y el volumen de celda representado en la Figura 5.3.

Tabla 5.2. Tamaño de grano promedio de las muestras SZY sinterizada a 1600 °C y SZY-Zn sinterizadas en el rango de temperaturas de 1300 – 1500 °C.

MUESTRA	TEMPERATURA FINAL DE SINTERIZACIÓN (°C) / AGENTE DE SINTERIZACIÓN	TAMAÑO DE GRANO (μm)
SZY-Zn-1300	1300 / 4 mol.% ZnO	0.56
SZY-Zn-1400	1400 / 4 mol.% ZnO	0.70
SZY-Zn-1500	1500 / 4 mol.% ZnO	1.60
SZY-1600	1600 / sin ZnO	2.00

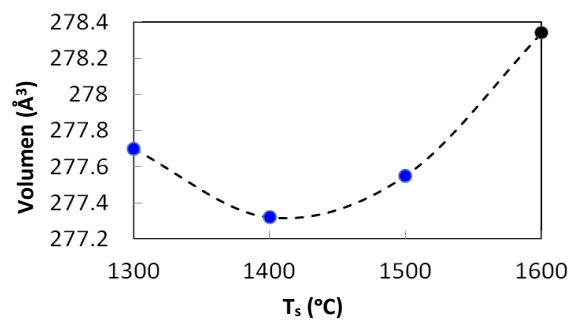


Figura 5.3. Representación del volumen de la celda unitaria en función de la temperatura de sinterización para las muestras SZY-Zn (1300 – 1500 °C) y la muestra SZY sinterizada a 1600 °C.

En los refinamientos de las muestras sinterizadas con el aditivo ZnO (SZY-Zn), se encontró una pequeña cantidad de SrY_2O_4 , que no fue identificada en la muestra SZY-1600, que no presentó fases secundarias. Por otro lado, se comprobó que la fase de impureza

presente en las muestras SZY-Zn se mantuvo en cantidades similares (Tabla 5.3), incluso después de realizar tratamientos de sinterización más prolongados.

Tabla 5.3. Parámetros estructurales obtenidos a partir de los refinamientos Rietveld empleando los difractogramas de rayos X (PDF No. 44-0161, grupo espacial Pnma) para las muestras SZY-Zn sinterizadas en el rango de 1300 – 1500 °C y la muestra SZY sinterizada a 1600 °C.

MUESTRA	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	wt.% SrY ₂ O ₄	R _p	χ ²
SZY-Zn-1300	5.8222(1)	8.2156(2)	5.8056(1)	277.70(1)	4.73	6.62	3.06
SZY-Zn-1400	5.8198(1)	8.2105(2)	5.8036(1)	277.32(1)	3.53	7.08	3.69
SZY-Zn-1500	5.8215(1)	8.2149(2)	5.8036(1)	277.55(1)	2.85	6.84	3.25
SZY-1600	5.8261(2)	8.2263(4)	5.8075(2)	278.34(2)	0	7.97	4.05

En la Figura 5.4 se muestra el refinamiento Rietveld realizado para la muestra SZY-Zn-1500, donde las barras verticales indican la posición esperada de los picos de Bragg para SZY (en color azul) y SrY₂O₄ (en color rojo). La imagen insertada de la figura muestra una ampliación de la zona de 2θ comprendida entre 27 – 35 °, donde se resalta especialmente la presencia de SrY₂O₄.

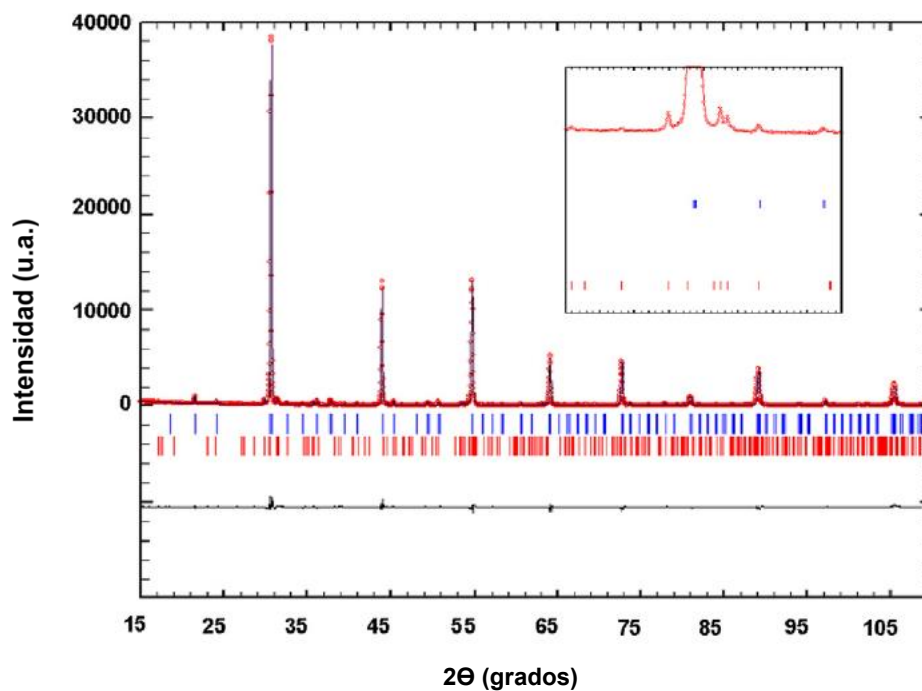


Figura 5.4. Refinamiento de Rietveld de la muestra SZY-Zn sinterizada a 1500 °C. La imagen insertada muestra una ampliación de la zona de 2θ comprendida entre 27 – 35 °.

La Tabla 5.4 muestra las longitudes de enlace obtenidas a partir de los refinamientos Rietveld de las diferentes muestras. Es significativo indicar que Peng et al. [4] también documentaron la precipitación de una segunda fase para las muestras preparadas con aditivo ZnO, aunque, en su caso, la impureza encontrada fue Y₂O₃ y no SrY₂O₄. Sin embargo, ni en ese artículo ni en el presente trabajo se observó ZnO mediante difracción de rayos X, ni mediante microscopía electrónica de barrido.

Tabla 5.4. Longitudes de enlace para las muestras SZY-Zn sinterizadas entre 1300 – 1500 °C y la muestra SZY sinterizada a 1600 °C.

ENLACES	SZY-Zn-1300	SZY-Zn-1400	SZY-Zn-1500	SZY-1600
Zr/Y-O(1) × 2	2.094(3)	2.103(4)	2.098(3)	2.109(4)
Zr/Y-O(3) × 2	2.111(9)	2.09(1)	2.097(9)	2.08(1)
Zr/Y-O(3) × 2	2.097(7)	2.10(1)	2.100(9)	2.12(1)
Zr/Y-O	2.100(3)	2.097(4)	2.098(3)	2.102(4)

La ausencia de ZnO y la evolución de una segunda fase rica en Y para las muestras con aditivo ZnO se interpretan como resultado de la incorporación de Zn²⁺ en la red cristalina y la consiguiente precipitación de Y³⁺. Aunque sería de esperar que la presencia de un ion menor, Zn_{V^I}²⁺ (0.74 Å) en comparación con Y_{V^I}³⁺ (0.9 Å) [9], en el sitio B de la perovskita produjera una reducción de volumen de la celda unitaria, los resultados de este trabajo y los obtenidos por Peng [4] presentan longitudes de enlace Zr/Y-O similares para todas las muestras. Esto indica que sólo pequeñas cantidades de Zn se incorporaron en el sitio B de la red de perovskita. En este sentido, Babilo et al. [7] demostraron que la utilización de ZnO para la densificación del compuesto BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ} (BZY) a 1300 °C produjo la acumulación del primero en el espacio intergranular. Los mencionados autores propusieron que la obtención de una menor densidad a mayor temperatura de sinterización era consecuencia de la descomposición del ZnO y la evaporación de Zn, acompañada del deterioro de la microestructura. Por el contrario, Tao et al. [8] propusieron que el Zn se incorpora en los sitios B de la perovskita en la red de BZY. En el presente trabajo se ha obtenido un mayor tamaño de grano y un ligero aumento de la densidad a medida que la temperatura de sinterización aumenta en las muestras con Zn (Tablas 5.1 y 5.2).

La diferencia entre el comportamiento de los materiales que contienen Sr y Ba pueden surgir de la mayor estabilidad otorgada a los materiales con estructura SZY, al aumentar el factor de tolerancia cuando se incorpora un catión más pequeño en el sitio B de SrZrO₃ [10].

5.3.2. Propiedades eléctricas del interior de grano y del límite de grano

El estudio de la conductividad eléctrica de las muestras preparadas con y sin aditivo ZnO, sinterizadas entre 1300 – 1600 °C, fue realizado mediante espectroscopía de impedancias en diferentes atmósferas (O₂, aire y N₂) y condiciones secas y húmedas, en el intervalo de temperaturas de 200 – 900 °C. En la Figura 5.5 se muestran los espectros de impedancias de la muestra SZY-Zn-1500 en condiciones húmedas ($p_{H_2O} \approx 0.03$ atm) de oxígeno detalladas en el apartado 5.2.2 de este capítulo, donde se puede observar que al disminuir la temperatura de medida aumentan los valores asociados a las impedancias y, por tanto, disminuye la conductividad eléctrica (Capítulo 3), debido a que es un proceso térmicamente activado.

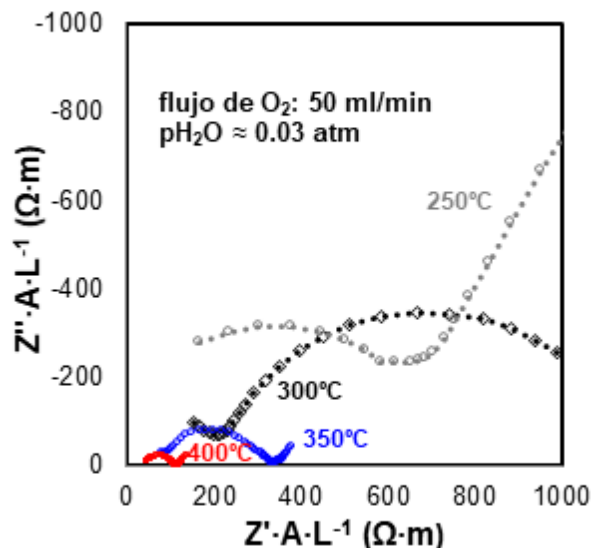


Figura 5.5. Espectros de impedancias obtenidos para la muestra SZY-Zn-1500 en condiciones húmedas de O₂ en el rango de medidas de 250 – 400 °C.

En la Figura 5.6 se muestran los espectros de impedancias obtenidos para las muestras de SZY preparadas con ZnO y sinterizadas entre 1300 – 1500 °C y la muestra SZY sin aditivo de ZnO sinterizada a 1600 °C, en condiciones húmedas de oxígeno a la temperatura de medida de 300 °C. Para determinar las contribuciones de grano, límite de grano e interfase electrodo-material de las muestras analizadas, se ajustó la respuesta de impedancia en cada caso con circuitos equivalentes, compuestos por 3 elementos RQ localizados en serie (RQ_g-RQ_{l-g}-RQ_{int}) donde la resistencia de cada proceso (R_i) y la pseudocapacitancia (Q_i) actúan en paralelo (Capítulo 4, Figura 4.8). La identificación de cada contribución se realizó a través de los

valores de capacidad obtenidos en los ajustes de los espectros con los circuitos equivalentes. Las características físico-químicas de cada proceso produjeron unos valores de capacidad diferenciados en órdenes de magnitud, en el rango entre 10^{-12} y 10^{-11} F para la contribución de alta frecuencia, y entre 10^{-10} y 10^{-9} F para la contribución de frecuencia intermedia. Estos valores corresponden con los valores típicos de los procesos de grano y límite de grano, respectivamente, cuando las muestras presentan características de $\epsilon_r \sim 10^1$, $A/L \sim 2 - 5$ cm y $d_g/\delta_{l-g} \sim 10^2 - 10^3$ [11], donde ϵ_r es la permitividad relativa del material, A y L son el área y el espesor de la muestra, respectivamente, d_g es el tamaño de grano promedio y δ_{l-g} es el espesor del límite de grano. Mediante los valores ajustados de las resistencias de cada proceso se calculó la conductividad de grano y límite de grano, así como la conductividad total, atribuida a la suma de las contribuciones de ambos procesos (Capítulo 3).

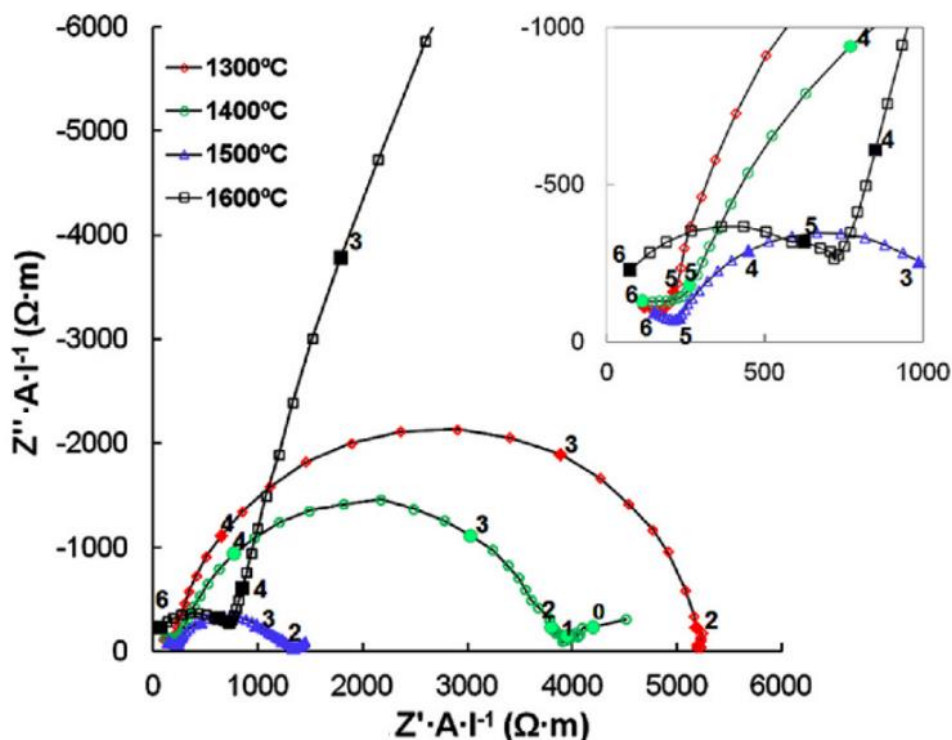


Figura 5.6. Espectros de impedancias obtenidos a 300 °C para las muestras SZY-Zn sinterizadas en el rango de temperaturas de 1300 – 1500 °C y la muestra SZY sinterizada a 1600 °C. La imagen insertada muestra una ampliación de los espectros en la zona de altas frecuencias correspondiente a los procesos de interior de grano. Los números indicados en los diferentes espectros corresponden a los valores aproximados de \log_{10} de la frecuencia en Hz.

En la Figura 5.6 se puede observar que los diámetros de los arcos de impedancia del límite de grano disminuyen al aumentar la temperatura de sinterización en las muestras preparadas con el aditivo sinterizante de ZnO. Por otro lado, esta tendencia cambia totalmente en la muestra sin ZnO sinterizada a 1600 °C, que presenta un arco de impedancia de límite de grano muy superior a los de las muestras con ZnO. Además, en la imagen insertada de la Figura 5.6 se aprecia que las muestras con ZnO, sinterizadas a diferentes temperaturas, poseen valores de resistencia de interior de grano similares, observándose a su vez un claro aumento de la misma para la muestra SZY-1600.

En la Figura 5.7 se muestran las conductividades de grano, límite de grano y total, obtenidas en el rango de 300 – 900 °C para la muestra SZY-1600, en atmósferas húmedas y secas de oxígeno. Se observa que la conductividad en el rango de temperaturas bajas e intermedias es considerablemente más alta en condiciones húmedas que en condiciones secas, lo que es consistente con la aparición de la contribución protónica al transporte eléctrico, producida mediante la hidratación de las vacantes de oxígeno cuando la muestra es expuesta a gases húmedos (Ecuación 3.1).

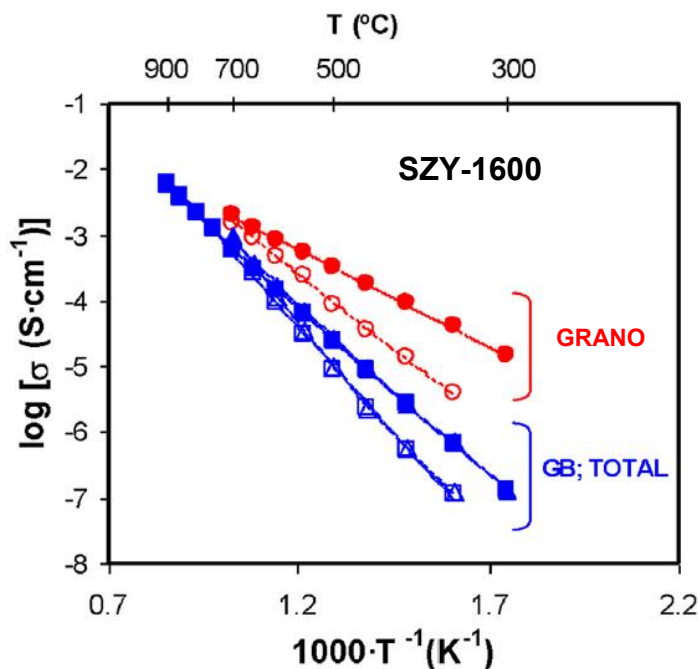
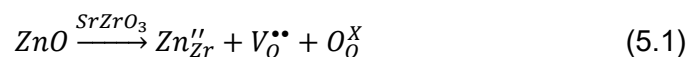


Figura 5.7. Conductividades de grano (círculos), límite de grano (GB, triángulos) y total (cuadrados), obtenidas en el rango de temperaturas de 300 – 900 °C, de la muestra SZY-1600, en condiciones húmedas (símbolos rellenos) y secas (símbolos sin relleno) de oxígeno.

Por otro lado, se observa que las conductividades en condiciones húmedas y secas convergen a alta temperatura, debido a los efectos de la desorción del agua y la creación y

migración de vacantes de oxígeno en atmósferas húmedas, resultante del carácter exotérmico de la Ecuación (3.2) [12,13]. Además, este comportamiento se observa tanto en las contribuciones del grano como del límite de grano, lo que indica que el transporte protónico contribuye a la conducción en ambos procesos, en la zona de temperaturas bajas e intermedias. Sin embargo, en condiciones oxidantes, también debe ser considerada la presencia de portadores de carga electrónicos tipo p (huecos electrónicos), debido al equilibrio entre las vacantes de oxígeno y los huecos según la Ecuación 3.5. Al mismo tiempo, la Figura 5.7 muestra también que la contribución del límite de grano produce un efecto significativo sobre la conductividad total y domina el transporte eléctrico, incluso a temperaturas intermedias, con energías de activación para la conductividad total muy próximas a las del límite de grano.

Por otro lado, los resultados muestran que la adición de ZnO tiene importantes consecuencias sobre las propiedades de transporte eléctrico. En la Figura 5.8 se presentan las conductividades de grano y total para las muestras SZY-Zn-1300, SZY-Zn-1400, SZY-Zn-1500 y SZY-1600, en condiciones de O₂ húmedo y seco a la temperatura de 450 °C. Los resultados revelan una mejora sistemática en la conductividad en atmósferas húmedas para todas las muestras, debido a la contribución protónica. Además, se observa que la conductividad de grano para las muestras preparadas con ZnO presenta sólo pequeñas variaciones a las diferentes temperaturas de sinterización (1300 – 1500 °C), pero mejora considerablemente comparándola con la muestra SZY-1600. Como se mencionó anteriormente, es de esperar que parte del Zn vaya a los sitios B de la perovskita, produciendo vacantes de oxígeno de acuerdo con:



Por lo tanto, es de esperar que la mayor concentración de vacantes de oxígeno en las muestras sinterizadas con ZnO produzca un aumento en la mayor conductividad de grano en condiciones oxidantes secas, en comparación con la muestra sin ZnO (Figura 5.8). En condiciones húmedas estas vacantes de oxígeno son hidratadas, produciendo defectos protónicos, según la Ecuación 3.2, mejorando así la conductividad protónica de grano en las muestras sinterizadas con ZnO.

En la Figura 5.8 también se observa que la mayor concentración de vacantes de oxígeno se refleja en la conductividad total, que es considerablemente superior al introducir ZnO y presenta un aumento al incrementar la temperatura de sinterización entre 1300 y 1500 °C.

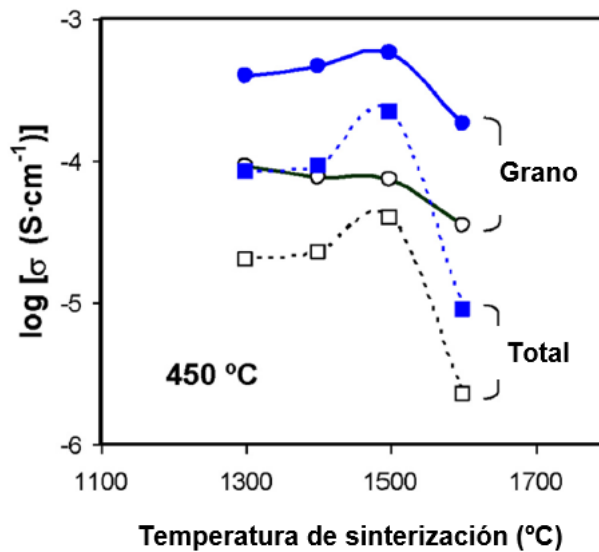


Figura 5.8. Comparación entre la conductividad de grano (círculos) y total (cuadrados) a 450 °C, en función de la temperatura de sinterización en condiciones húmedas (símbolos con relleno) y secas (símbolos sin relleno) de oxígeno.

Las energías de activación, determinadas entre 200 – 500 °C, correspondientes a la conductividad aparente del límite de grano presentaron valores en el rango de 0.94 – 1.07 eV, claramente superiores a los obtenidos para la conductividad de interior de grano, en el rango de 0.57 – 0.65 eV (Tabla 5.5).

Tabla 5.5. Energías de activación de grano ($E_{a,B}$), límite de grano ($E_{a,GB}$) y total ($E_{a,T}$) y permitividad relativa (ϵ_r) obtenidas en condiciones de oxígeno húmedo, para las muestras SZY-Zn sinterizadas entre 1300 – 1500 °C y la muestra SZY sinterizada a 1600 °C.

MUESTRA	$E_{a,B}$ (eV)	$E_{a,GB}$ (eV)	$E_{a,T}$ (eV)	ϵ_r
SZY-Zn-1300	0.57	1.01	0.99	34
SZY-Zn-1400	0.62	0.96	0.93	42
SZY-Zn-1500	0.65	0.94	0.90	40
SZY-1600	0.65	1.07	1.05	39

En cuanto a los resultados obtenidos, se ha de tener en cuenta que pueden existir pequeñas incertidumbres surgidas de la deconvolución de los diferentes procesos (grano, límite de grano e interfase electrodo-material) en los espectros de impedancia, que podrían conducir a alguna dispersión en la energía de activación calculada. También se ha de tener en cuenta que las diferentes contribuciones al transporte eléctrico de los portadores de carga en las muestras analizadas puede conducir a una variación de los números de transporte

eléctrico y de la energía de activación. Comparando los resultados obtenidos con la literatura, se observa que las energías de activación del interior de grano se encuentran en el rango típico de 0.4 – 0.6 eV obtenido para otros materiales conductores protónicos basados en BaZrO₃ y BaCeO₃ [12,14]. Es posible que los valores ligeramente más altos, obtenidos para las muestras basadas en SZY, se deban a la presencia de conductividad electrónica no despreciable [15].

5.3.3. Análisis de las propiedades del límite de grano según el modelo de Brick Layer

A continuación, se recoge el estudio específico del comportamiento eléctrico del límite de grano de las muestras SZY sin adición y con adición de ZnO, utilizando el modelo de Brick Layer detallado en el apartado 3.2. En la Figura 5.9 se muestra la conductividad aparente de la frontera de grano de las muestras de SZY con y sin ZnO, sinterizadas a diferentes temperaturas, en el rango de temperatura intermedio y en condiciones húmedas de O₂, de acuerdo con la expresión:

$$\sigma_{GB}^{app} = \frac{1}{R_{GB}} \frac{L}{A} \quad (5.2)$$

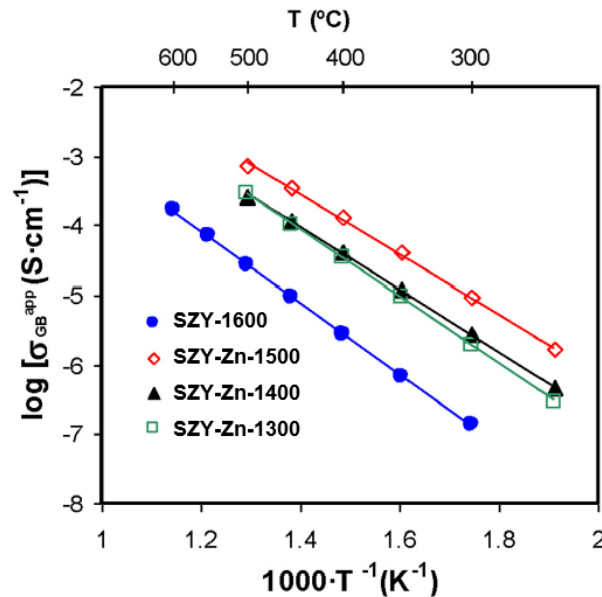


Figura 5.9. Conductividad aparente de frontera de grano en condiciones de oxígeno húmedo, para las muestras con y sin aditivo de ZnO sinterizadas entre 1300 – 1600 °C.

Teniendo en cuenta la Ecuación 3.19 desarrollada en el Capítulo 3 para el cálculo de la conductividad específica en el límite de grano, se obtiene la relación con la conductividad aparente del límite de grano, según la relación:

$$\sigma_{GB}^{app} = \sigma_{GB}^{sp} \frac{d_g}{\delta_{GB}} \quad (5.3)$$

El resultado mostrado en la Figura 5.9 sugiere que la conductividad aparente del límite de grano en las muestras sinterizadas con ZnO es dependiente del tamaño de grano, de acuerdo a la Ecuación 5.3. Además, de manera análoga a lo que ocurre con el interior de grano, la conductividad aparente del límite de grano es significativamente mayor en las muestras sinterizadas con ZnO que en la de la muestra SZY sin ZnO, a pesar de que esta última tiene un tamaño de grano superior (Tabla 5.2). Esto indica que el efecto del tamaño de grano en la conductividad aparente del límite de grano descrito por el modelo simple de Brick Layer (Capítulo 3) no se sigue para la muestra SZY sinterizada a 1600 °C. Estos resultados indican que las propiedades (intrínsecas) de la conducción específica en el límite de grano, se ven afectadas por la presencia de Zn o por la temperatura de sinterización. Por otro lado, como se comentó en el apartado 5.3.1, en los difractogramas de las muestras con ZnO se observó una cantidad de fase secundaria de SrY_2O_4 con picos bien definidos, lo que sugiere que no está presente como una fase amorfa en el límite de grano y, por tanto, se espera que se encuentre en regiones aisladas, sin afectar demasiado a las propiedades de transporte del mismo. Es de destacar que la supresión parcial de la resistencia de límite de grano en las muestras sinterizadas con ZnO tiene una incidencia directa en su conductividad total, observándose que la conductividad total obtenida para la muestra SZY-Zn-1500 se aproxima a su conductividad de grano y es más de un orden de magnitud superior a la obtenida para SZY-1600, como se muestra en la Figura 5.8.

Por otro lado, el modelo de Brick Layer permite predecir el efecto del tamaño de grano en la capacidad de límite de grano según la Ecuación 3.21 del Capítulo 3. En la Figura 5.10(a) se presenta la capacidad de límite de grano normalizada por la geometría de la muestra, en condiciones de oxígeno húmedo para las muestras SZY-Zn sinterizadas entre 1300 – 1500 °C y la muestra SZY sinterizada a 1600 °C. Se observa que la capacidad aumenta al aumentar la temperatura de sinterización de acuerdo con la Ecuación 3.21, e independientemente de la adición de ZnO, debido al aumento del tamaño de grano. De acuerdo con esto, la capacidad normalizada por la geometría y por el tamaño de grano (Figura 5.10(b)) presenta valores similares para todas las muestras, lo que sugiere que la permitividad del límite de grano no se ve afectada significativamente por la temperatura de sinterización y

la adición de ZnO. Cabe señalar que las pequeñas diferencias en los valores de la capacidad normalizada por el tamaño de grano pueden resultar de la incertidumbre experimental en la determinación del tamaño de grano promedio, así como de pequeñas diferencias en los valores efectivos de la permitividad y del espesor de límite de grano de las diferentes muestras, especialmente entre las muestras con y sin ZnO.

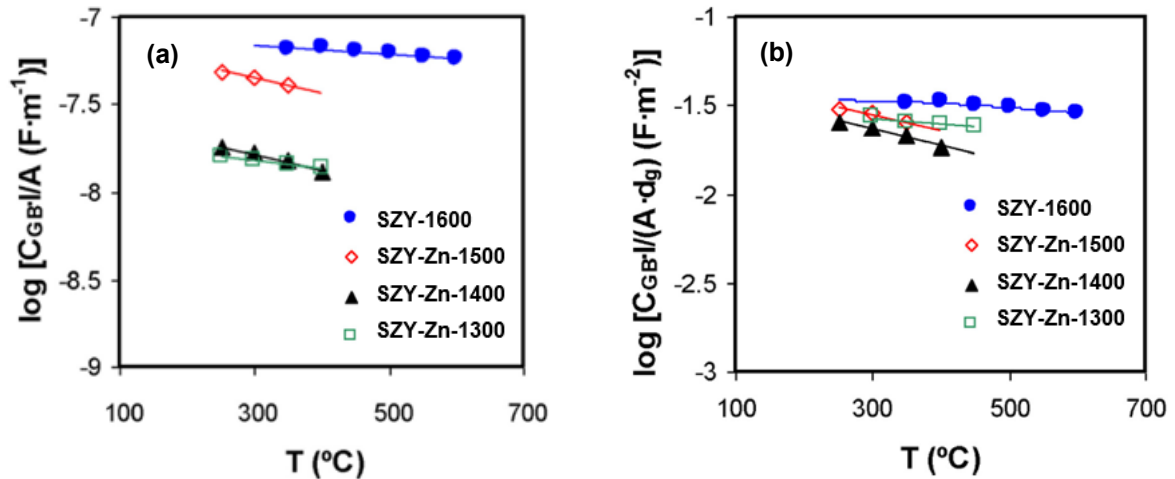


Figura 5.10. Capacidad de límite de grano normalizada por la geometría de la muestra (a) y normalizada por la geometría y el tamaño de grano (b) para las muestras con y sin ZnO sinterizadas entre 1300 – 1600 °C, en condiciones de oxígeno húmedo.

En el Capítulo 3, se demostró que la frecuencia de relajación del límite de grano es independiente de parámetros geométricos, como el espesor de la muestra, el área de los electrodos, el tamaño de grano y el espesor del límite de grano, por lo que dicha magnitud es representativa del proceso específico de transporte en el límite de grano. En la Figura 5.11(a) se observa que la frecuencia de relajación del límite de grano obtenida para la muestra SZY-1600 es aproximadamente 2 órdenes de magnitud inferior a las obtenidas para las muestras SZY-Zn, que, a su vez, presentan valores muy similares para las diferentes temperaturas de sinterización (1300 – 1500 °C). Estos resultados sugieren que la elevada temperatura de sinterización en la muestra SZY-1600 afecta a la conductividad específica del límite de grano, dado que cualquier cambio en el comportamiento intrínseco se refleja directamente en la frecuencia de relajación del proceso.

A partir de la Ecuación 3.24 se puede determinar la conductividad específica del límite de grano, bajo la suposición habitual de que la permitividad relativa del límite de grano es similar a la del interior de grano [16]. La determinación de la permitividad relativa de grano se realizó mediante la utilización de la Ecuación 3.15, tras la sustracción de la capacidad experimental del equipo de medidas [17,18]. En la Tabla 5.5 se muestran los resultados

obtenidos, con valores entre 34 – 42 para las muestras analizadas de SZY con y sin ZnO, sinterizadas entre 1300 – 1600 °C, en condiciones de oxígeno húmedo. Los valores de constante dieléctrica publicados en la literatura para otras perovskitas protónicas basadas en BaZrO_3 muestran valores muy dispersos, dependiendo del tipo y contenido de dopante, que oscilan entre 37 – 155 [14,19-22], que, en parte, puede deberse a la importante contribución que presenta el equipo experimental en la determinación de la capacitancia del interior de grano.

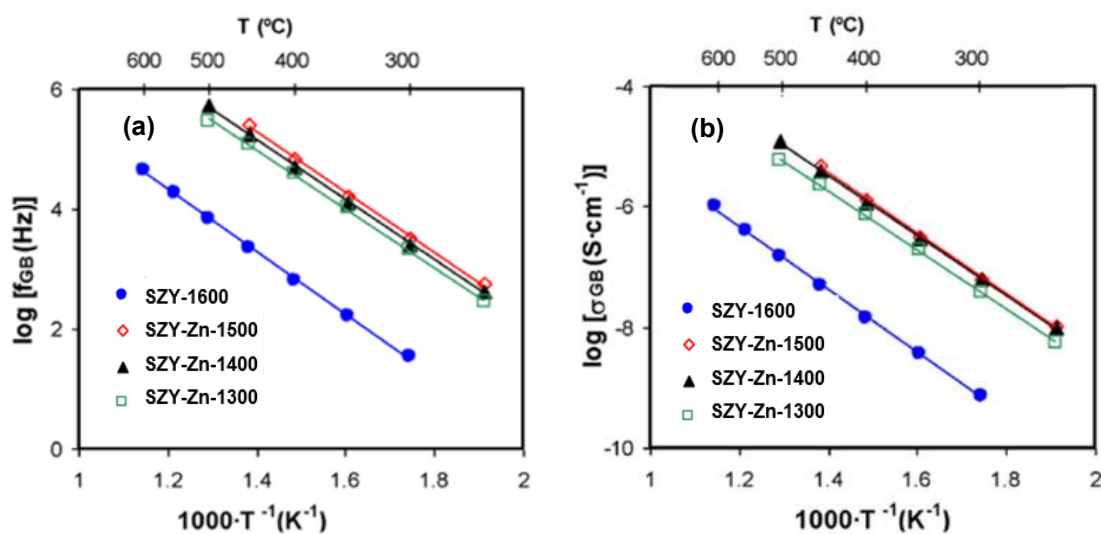


Figura 5.11. Frecuencia de relajación de límite de grano (a) y conductividad específica del límite de grano (b) en oxígeno húmedo, para las muestras de SZY-Zn sinterizadas entre 1300 – 1500 °C y la muestra SZY sinterizada a 1600 °C.

La Figura 5.11(b) muestra la representación de Arrhenius de la conductividad específica de límite de grano, que mantiene un comportamiento relativo entre las muestras análogo al obtenido para la frecuencia de relajación del proceso, confirmando unas conductividades específicas muy similares para las muestras con Zn sinterizadas entre 1300 – 1500 °C, cuyos valores son unos 2 órdenes de magnitud superiores a los de la muestra SZY-1600. Los resultados confirman que el mejor transporte eléctrico observado en la muestra SZY-Zn-1500 (Figura 5.9) respecto al resto de muestras preparadas con Zn, proviene del menor volumen de límites de grano, asociado al mayor tamaño de grano (Tabla 5.2), y no se corresponde con una mejora específica del proceso de conducción del límite de grano.

5.3.4. Análisis de las propiedades del límite de grano a partir del modelo de la capa de cargas espaciales

En la sección 3.3 del Capítulo 3 se ha desarrollado el modelo de la capa de cargas espaciales, que sienta las bases para explicar el proceso de conducción eléctrico en los límites de grano de las muestras policristalinas [16,23-25]. Según la Ecuación 3.36, desarrollada en dicho apartado, existe una relación entre los valores experimentales de conductividad de grano y de límite de grano de una especie conductora con el valor de la barrera de potencial en la interfase “core”-capa de cargas espaciales ($\Delta\varphi(0)$) [23,26]. Si la Ecuación 3.36 se aplica a un conductor mixto de protones-huecos electrónicos, ésta se puede expresar como:

$$\frac{\sigma_{OH,B} + \sigma_{h,B}}{\sigma_{OH,GB} + \sigma_{h,GB}} \approx \frac{\exp[e\Delta\varphi(0)/(kT)]}{2e\Delta\varphi(0)/(kT)} \quad (5.4)$$

donde las especies conductoras i son identificadas con las especies OH^{*} y h^{*}.

En las muestras basadas en SZY analizadas se observó la presencia de conductividad electrónica de tipo p no despreciable en condiciones oxidantes [15], debido al equilibrio entre las vacantes de oxígeno y huecos electrónicos según la Ecuación 3.5. En condiciones de O₂ húmedo, con $p_{H_2O} \approx 0.03$ atm, la baja contribución de las vacantes de oxígeno al transporte eléctrico [15] permite realizar las siguientes aproximaciones:

$$\sigma_B \approx \sigma_{OH,B} + \sigma_{h,B} \quad (5.5)$$

$$\sigma_{GB} \approx \sigma_{OH,GB} + \sigma_{h,GB} \quad (5.6)$$

De modo que recomblando las ecuaciones (5.4 – 5.6) se puede determinar la barrera de potencial de los límites de grano en la interfase “core”-capa de cargas (altura de la barrera de potencial), por medio de las contribuciones totales eléctricas del grano y límite de grano. En la Figura 5.12(a) se presenta la altura de la barrera de potencial para las muestras de SZY preparadas con y sin ZnO, sinterizadas en el rango 1300 – 1600 °C, en condiciones de O₂ húmedo. En ella se observa que la altura de la barrera potencial es considerablemente mayor para la muestra SZY-1600 en comparación con las muestras preparadas con ZnO, que poseen sólo pequeñas diferencias entre ellas, a pesar de sus diferentes temperaturas de sinterización (1300 – 1500 °C). Los valores en el rango de 0.44 – 0.73 V concuerdan con los valores encontrados en la literatura para sistemas protónicos similares basados en la perovskita BZY [14,20].

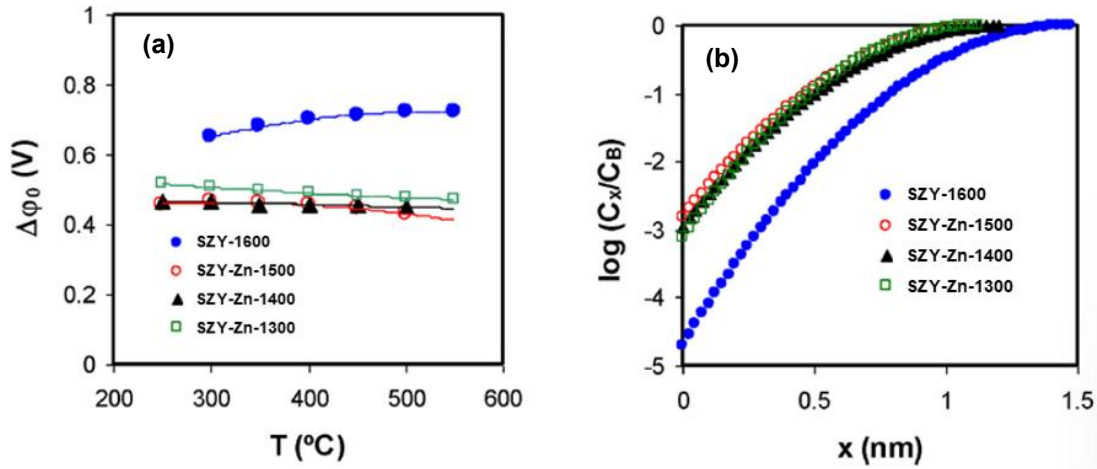


Figura 5.12. (a) Altura de la barrera de potencial Schottky en función de la temperatura y (b) perfiles de concentración para protones y huecos electrónicos en la capa de cargas espaciales, normalizados con respecto a las concentraciones en el grano, obtenidos a la temperatura de 500 °C, para las muestras preparadas con ZnO sinterizadas entre 1300 – 1500 °C y la muestra SZY sinterizada a 1600 °C, determinados en condiciones de O₂ húmedo. Hay que hacer notar que los protones y los huecos electrónicos deben poseer el mismo perfil de concentración con respecto a la concentración de la especie en el grano, aunque se espera que la concentración de protones en el grano sea aproximadamente 2 órdenes de magnitud mayor que la concentración de los huecos.

El espesor de la capa de cargas espaciales (λ^*), que se puede estimar a partir de los valores obtenidos de la altura de la barrera de potencial por medio de la Ecuación 3.34, se relaciona con el espesor del límite de grano (δ_{GB}) según [14]:

$$\delta_{GB} = 2\lambda^* + \delta_{GB,core} \quad (5.7)$$

donde $\delta_{GB,core}$ representa el espesor de un “core” individual del límite de grano. La Figura 5.13 presenta los resultados obtenidos para diferentes temperaturas, donde se observa que la muestra SZY-1600 posee un espesor de capa de cargas espaciales entre $\sim 1.4 - 1.5$ nm, que es ligeramente superior al valor obtenido para las muestras con ZnO y sinterizadas entre 1300 – 1500 °C, con valores entre $\sim 1 - 1.2$ nm.

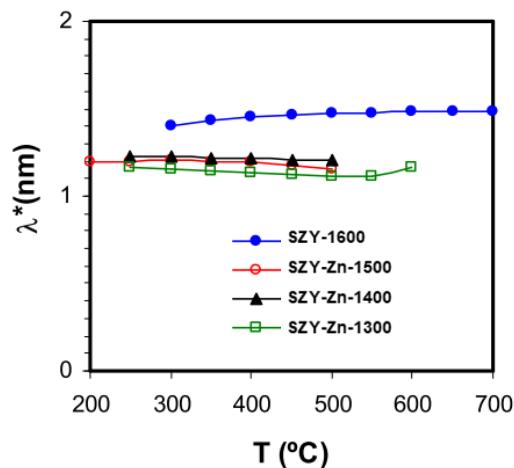


Figura 5.13. Espesor de la capa de cargas espaciales a diferentes temperaturas, en condiciones de oxígeno húmedo, para las muestras preparadas con ZnO sinterizadas entre 1300 – 1500 °C y la muestra SZY sinterizada a 1600 °C.

En la Figura 5.12(b) se muestran los perfiles de concentración de las especies positivas de una sola carga (huecos electrónicos y protones) en la capa de cargas espaciales respecto a las concentraciones en el grano. Para la muestra SZY-1600, se observa que la concentración de especies OH^+ y h^+ disminuyen en aproximadamente 5 órdenes de magnitud en comparación con las del grano, mientras que para las muestras con Zn sinterizadas entre 1300 – 1500 °C, las concentraciones de dichas especies conductoras disminuyen en 3 órdenes de magnitud. Como se observa en los resultados de la Figura 5.12, el modelo de la capa de cargas espaciales dicta que una altura mayor de barrera de potencial está directamente relacionada con un mayor descenso de concentración de especies conductoras en la capa de cargas espaciales. Esto se manifiesta en un efecto nocivo en la conductividad del límite de grano, como ocurre con la muestra de SZY-1600 en comparación con las muestras preparadas con ZnO y sinterizadas entre 1300 – 1500 °C. Sin embargo, la altura de la barrera de potencial en estas últimas muestras (Figura 5.12(a)) sigue siendo lo suficientemente alta para producir límites de grano resistivos.

En la literatura se han encontrado mejoras similares en las propiedades de conducción del límite de grano con la introducción de aditivos de sinterización y la reducción de la temperatura de sinterización, para los conductores de iones óxido basados en zirconia y ceria dopadas [17, 27-31]. En estos sistemas, para las muestras sinterizadas a menor temperatura, con sus correspondientes tamaños de grano menores, la mejora en el comportamiento eléctrico del límite de grano se encuentra también asociada con un menor nivel de descenso

de los portadores de carga positivos en los límites de grano, que a su vez se relaciona con una menor altura de la barrera potencial [31-34].

Por otro lado, en los últimos tiempos se han hecho intentos para explicar las propiedades eléctricas en el límite de grano de materiales cerámicos protónicos, principalmente para sistemas basados en BaZrO_3 y BaCeO_3 dopados con Y, utilizando en algunos casos ZnO y NiO como agentes de sinterización [14,19,20,31-38]. Estos estudios confirmaron que cuanto mayor es el contenido de dopante aceptor en los límites de grano, menor es la altura de la barrera potencial [14,19], mejorando la conductividad específica del límite de grano [36,37]. En el caso del compuesto de BaZrO_3 dopado con Y y Sc, sinterizado por "Spark Plasma" a 1600 °C durante 5 minutos, la conductividad específica del límite de grano mejoró en aproximadamente 2 órdenes de magnitud después de un calentamiento a 1700 °C durante 20 horas [37]. En el mencionado estudio, las muestras no exhibieron un crecimiento de grano, pero si presentaban un mayor contenido de dopante aceptor en la capa de cargas espaciales, apoyando la hipótesis de que una mayor segregación del dopante en los límites de grano disminuye el potencial de cargas espaciales. Sin embargo, también se concluyó que incluso una fuerte acumulación de dopante en la zona de cargas espaciales produce un efecto moderado en la mejora de la conductividad del límite de grano. Por el contrario, una disminución menor de la carga del "core" en el compuesto (BaZrO_3 dopado con Y) correspondiente con un contenido de Y de aproximadamente un 13% en el "core" del límite de grano, fue suficiente para mejorar la conductividad en 2 – 3 órdenes de magnitud. Con estos resultados, se confirmó que parte del dopante aceptor debería acoplarse en el "core" del límite de grano, compensando así parcialmente la carga positiva del mismo.

A la vista de estos estudios de BaZrO_3 dopado con Y y Sc, en el presente trabajo, la magnitud de la mejora de la conductividad específica del límite de grano, en las muestras dopadas con ZnO y sinterizadas entre 1300 – 1500 °C, sugiere una carga positiva de "core" menor en comparación con la muestra de SZY sinterizada a 1600 °C. Por otro lado, aunque se podría esperar un menor grado de segregación del dopante aceptor al disminuir la temperatura de sinterización de las muestras con ZnO, la cantidad de dopante segregado puede aumentar debido a la "exsolución" de Y^{3+} observada en estas muestras y al menor tamaño de grano y mayor área de límite de grano, como ha sido propuesto para materiales a base de zirconia dopada [28]. Además, aunque una gran proporción del aditivo de ZnO puede residir en la red cristalina después de la sinterización, la presencia de Zn en los límites de grano puede ser apreciable. Una acomodación parcial de Zn en el "core" del límite de grano, que actúa como dopante aceptor, disminuiría la carga positiva efectiva y la resistividad del límite de grano, como se observó para BZY impregnado con una sal de cesio, en un

“procedimiento de decoración” [36], y en materiales de ceria dopada con Gd con pequeñas cantidades de óxidos de metales de transición [39].

5.4. Conclusiones

Se ha optimizado el proceso de densificación de compuestos basados en $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$, mediante la adición de ZnO como agente de sinterización, obteniendo muestras con densidad relativa del 97 % a 1300 °C, disminuyendo en 300 °C la temperatura necesaria para el compuesto puro. Sin embargo, el pequeño tamaño de grano obtenido tras la sinterización a 1300 °C conlleva una elevada resistencia eléctrica del límite de grano, que disminuye al sinterizar con el aditivo de ZnO a 1500 °C, debido a la considerable reducción del volumen de los límites de grano. La obtención de un volumen de celda unitaria más pequeño al añadir Zn, acompañada con la precipitación de SrY_2O_4 , sugiere que el Zn se incorpora principalmente en los sitios B de la perovskita. El Zn ubicado en los sitios reticulares actúa como un dopante aceptor, mejorando la conductividad eléctrica del interior de grano, en atmósferas secas, debido a una mayor concentración de vacantes de oxígeno, y, en atmósferas húmedas, a través de la incorporación de los defectos protónicos. Por otro lado, la temperatura de sinterización tiene un efecto menor en la conductividad de interior de grano de las muestras preparadas con Zn.

Las muestras dopadas con Zn, sinterizadas en el intervalo 1300 – 1500 °C, presentan niveles de conductividad específica de límite de grano muy similares entre ellas, que a su vez son 2 órdenes de magnitud superiores a la de la muestra pura sin aditivo sinterizada a 1600 °C. La mejora de la conductividad específica de límite de grano, analizada en base al modelo de “core”-capa de cargas espaciales, se asocia a un aumento en la concentración efectiva de portadores de carga en la capa de cargas espaciales y la correspondiente menor barrera de potencial.

5.5. Referencias

- [1] T. Sakai, S. Matsushita, H. Matsumoto, S. Okada, S. Hashimoto, T. Ishihara, Intermediate temperature steam electrolysis using strontium zirconate-based protonic conductors, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 56-63.
- [2] A. Slodczyk, P. Colomban, G. André, O. Zaafrani, F. Grasset, O. Lacroix, B. Sala, Structural modifications induced by free protons in proton conducting perovskite zirconate membrane, *Solid State Ionics* 225 (2012) 214-218.
- [3] A. Slodczyk, O. Zaafrani, M.D. Sharp, J.A. Kilner, B. Dabrowski, O. Lacroix, P. Colomban, Testing the chemical/structural stability of proton conducting perovskite ceramic membranes by in situ/ex situ autoclave Raman microscopy, *Membranes (Basel)* 3 (2013) 311-330.
- [4] Z. Peng, R. Guo, Z. Yin, J. Li, Influences of ZnO on the properties of $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ protonic conductor, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 1534-1538.
- [5] Y. Guo, R. Ran, Z. Shao, Optimizing the modification method of zinc-enhanced sintering of $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ based electrolytes for application in an anode-supported protonic solid oxide fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 5611-5620.
- [6] E. Ruiz-Trejo, J.T.S. Irvine, Ceramic proton conducting membranes for the electrochemical production of syngas, *Solid State Ionics* 216 (2012) 36-40.
- [7] P. Babilo, S.M. Haile, Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO, *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005) 2362-2368.
- [8] S. Tao, J.T.S. Irvine, Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO_3 sintered at 1325 °C, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 3493-3503.
- [9] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A* 32 (1976) 751-767.
- [10] H. Yokokawa, T. Kawada, M. Dokiya, Thermodynamic regularities in perovskite and K_2NiF_4 compounds, *Journal of the American Ceramic Society* 72 (1989) 152-153.
- [11] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy, *Advanced Materials* 2 (1990) 132-138.
- [12] K.D. Kreuer, Proton-conducting oxides, *Annual Review of Materials Research* 33 (2003) 333-359.
- [13] L. Malavasi, C.A.J. Fisher, M.S. Islam, Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features, *Chemical Society Reviews* 39 (2010) 4370-4387.

- [14] C.-T. Chen, C.E. Danel, S. Kim, On the origin of the blocking effect of grain boundaries on proton transport in yttrium-doped barium zirconates, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 5435.
- [15] D. Pérez-Coll, G. Heras-Juaristi, D.P. Fagg, G.C. Mather, Transport-number determination of a protonic ceramic electrolyte membrane via electrode polarisation correction with the Gorelov method, *Journal of Power Sources* 245 (2014) 445-455.
- [16] X. Guo, J. Maier, Grain boundary blocking effect in zirconia: a Schottky barrier analysis, *Journal of the Electrochemical Society* 148 (2001) E121-E126.
- [17] D. Pérez-Coll, P. Núñez, J.R. Frade, Improved conductivity of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ ceramics with submicrometer grain sizes, *Journal of the Electrochemical Society* 153 (2006) A478-A483.
- [18] A.A.L. Ferreira, A.L. Horovistiz, J.C.C. Abrantes, D. Pérez-Coll, P. Núñez, J.R. Frade, Deconvolution of bulk and interfacial contributions based on impedance spectroscopy with external load resistance, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 884-888.
- [19] F. Iguchi, N. Sata, H. Yugami, Proton transport properties at the grain boundary of barium zirconate based proton conductors for intermediate temperature operating SOFC, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 6265.
- [20] C. Kjølseth, H. Fjeld, Ø. Prytz, P.I. Dahl, C. Estournès, R. Haugrud, T. Norby, Space-charge theory applied to the grain boundary impedance of proton conducting $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics* 181 (2010) 268-275.
- [21] P. Babilo, T. Uda, S.M. Haile, Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity, *Journal of Materials Research* 22 (2007) 1322-1330.
- [22] Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, S.M. Haile, High total proton conductivity in large-grained yttrium-doped barium zirconate, *Chemistry of Materials* 21 (2009) 2755-2762.
- [23] X. Guo, R. Waser, Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: acceptor-doped zirconia and ceria, *Progress in Materials Science* 51 (2006) 151-210.
- [24] R. Waser, R. Hagenbeck, Grain boundaries in dielectric and mixed-conducting ceramics, *Acta Materialia* 48 (2000) 797-825.
- [25] R.A. De Souza, The formation of equilibrium space-charge zones at grain boundaries in the perovskite SrTiO_3 , *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 9939-9969.
- [26] X. Guo, J. Fleig, J. Maier, Separation of electronic and ionic contributions to the grain boundary conductivity in acceptor-doped SrTiO_3 , *Journal of the Electrochemical Society* 148 (2001) J50-J53.
- [27] C. Tian, S.W. Chan, Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic CeO_2 doped with Y_2O_3 , *Solid State Ionics* 134 (2000) 89-102.

- [28] X. Guo, Z. Zhang, Grain size dependent grain boundary defect structure: case of doped zirconia, *Acta Materialia* 51 (2003) 2539-2547.
- [29] C. Sánchez-Bautista, A.J. Dos Santos-García, J. Peña-Martínez, J. Canales-Vázquez, The grain boundary effect on dysprosium doped ceria, *Solid State Ionics* 181 (2010) 1665-1673.
- [30] L. Guan, S. Le, D. Rooney, N. Zhang, X. Zhu, K. Sun, Understanding the sintering temperature effect on oxygen ion conductivity in doped ceria electrolytes, *Ionics* 22 (2016) 1699-1708.
- [31] N. Nasani, Z. Shakel, F.J.A. Loureiro, B. B. Panigrahi, B.B. Kale, D. P. Fagg, Exploring the impact of sintering additives on the densification and conductivity of $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.55}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte for protonic ceramic fuel cells, *Journal of Alloys and Compounds* 862 (2021) 158640.
- [32] F.J.A. Loureiro, Z. Shakel, V. C.D. Graça, D. P. Fagg, Effect of humidification on the grain boundary conductivity and space-charge effects in yttrium-doped barium cerate, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 23828-23838.
- [33] A. Triviño-Peláez, D. Pérez-Coll, M. Aparicio, D. P. Fagg, J. Mosa and G. C. Mather, Processing and characterisation of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductor densified at 1200°C, *Journal of Materials Chemistry A* 10 (2022) 4428-4439.
- [34] Z. Shakel, F.J.A. Loureiro, I. Antunes, S.M. Mikhalev, D.P. Fagg, Tailoring the properties of dense yttrium-doped barium zirconate ceramics with nickel oxide additives by manipulation of the sintering profile, *International Journal of Energy Research* 46 (2022) 21989-22000.
- [35] R.A. De Souza, Z.A. Munir, S. Kim, M. Martin, Defect chemistry of grain boundaries in proton-conducting solid oxides, *Solid State Ionics* 196 (2011) 1-8.
- [36] M. Shirpour, R. Merkle, J. Maier, Space charge depletion in grain boundaries of BaZrO_3 proton conductors, *Solid State Ionics* 225 (2012) 304-307.
- [37] M. Shirpour, B. Rahmati, W. Sigle, P.A. Van Aken, R. Merkle, J. Maier, Dopant segregation and space charge effects in proton-conducting BaZrO_3 perovskites, *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 2453-2461.
- [38] F.J.A. Loureiro, Z. Shakel, V. C.D. Graça, L. I.V. Holz, D. P. Fagg, Benchmarking the yttrium content in the low temperature/low humidity electrical properties of yttrium-doped barium cerate, *Ceramics International*, 49 (2023) 34303-34308.
- [39] H.J. Avila-Paredes, S. Kim, The effect of segregated transition metal ions on the grain boundary resistivity of gadolinium doped ceria: alteration of the space charge potential, *Solid State Ionics* 177 (2006) 3075-3080.

Capítulo 6

Análisis de los números de transporte eléctrico en $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Capítulo 6

Análisis de los números de transporte eléctrico en $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

- 6.1 Introducción
- 6.2 Procedimiento experimental
- 6.3 Resultados y discusión
- 6.4 Conclusiones
- 6.5 Referencias

6. Análisis de los números de transporte eléctrico en SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}

6.1. Introducción

En este capítulo, se describe el análisis del número de transporte de las diferentes especies que contribuyen al proceso de conducción eléctrica en SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} con la adición de 4% mol de ZnO sinterizada a 1500 °C (SZY-Zn-1500). Como se ha descrito en el Capítulo 5, esta muestra presenta una mayor conductividad eléctrica que la muestra SZY sin adición de ZnO y que el resto de muestras de la serie SZY-Zn sinterizadas a 1300 °C y 1400 °C (SZY-Zn-1300 y SZY-Zn-1400).

En el apartado 3.4 del Capítulo 3, se desarrolló el método utilizado para la determinación del número de transporte de los portadores de carga eléctrica, tanto en condiciones oxidantes como reductoras, mediante una modificación del método de fuerza electromotriz. Este procedimiento incluye el efecto de la polarización de los electrodos en la determinación de la fuerza electromotriz del sistema, mediante la utilización de una resistencia variable externa en paralelo con la celda de medidas, simulando el efecto de una conductividad electrónica.

El trabajo desarrollado en esta tesis se corresponde con uno de los primeros estudios exhaustivos para la determinación de las componentes de transporte eléctrico de los materiales cerámicos de conducción protónica en diferentes condiciones de medida, mediante la modificación de la fuerza electromotriz.

6.2. Procedimiento experimental

Se sintetizó la composición SZY-Zn por reacción en estado sólido según lo descrito en el apartado 4.1 del Capítulo 4 (Figura 4.2). Se formaron pastillas en verde de 15 mm de diámetro, según el proceso de conformado detallado en el apartado 4.2, que fueron sinterizadas a 1500 °C durante 6 horas (SZY-Zn-1500).

Se confirmó la pureza de SZY-Zn-1500 por difracción de rayos X, se determinaron los parámetros de red por el método de Rietveld, utilizando el programa Fullprof, y las densidades de las muestras sinterizadas por medición de la masa y el volumen geométrico.

Se midieron los números de transporte en una celda de doble cámara, mediante el sellado de la membrana de SZY-Zn-1500 a un tubo de YSZ según se detalla en el apartado 4.5.3 (Figura 4.9). La configuración del montaje experimental para la administración de la mezcla de gases con gradientes controlados de pO_2 (condiciones oxidantes), pH_2 (condiciones reductoras) y pH_2O a ambos lados de la membrana se detalla en la Figura 4.10.

Para determinar los números de transporte iónico y electrónico, se estableció un intervalo de temperatura de medidas de 700 – 850 °C en una serie de gradientes de pO_2 (condiciones oxidantes), pH_2 (condiciones reductoras) y pH_2O , según se explica en el apartado 4.5.3, para lo cual se aplicó una resistencia variable, R_{aux} , con valores entre 0.2 y 100 K Ω , en paralelo con la celda, obteniendo la fuerza electromotriz de la membrana conductora mixta (E_{obs}), creada por el potencial químico, y que se encuentra a su vez afectada por la contribución del electrodo (Figura 6.1).

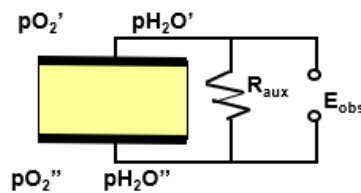


Figura 6.1. Esquema básico para la determinación de los números de transporte mediante la medida de la fuerza electromotriz modificada (E_{obs}) al aplicar gradientes de pO_2 (condiciones oxidantes), pH_2 (condiciones reductoras) y pH_2O controlados, y la modificación de la resistencia eléctrica externa (R_{aux}).

La resistencia total de SZY-Zn-1500 en la celda de doble cámara se determinó mediante espectroscopía de impedancias en el rango de frecuencias de 0.1 – 10⁶ Hz, con el equipo Autolab PGStat302N operando en el modo potencioestático, con una amplitud de señal de 250 mV. Por otro lado, también se realizó espectroscopía de impedancias en una celda de cámara única, en atmósferas secas y húmedas, de aire, oxígeno y nitrógeno, en el rango de 500 – 900 °C, según se describe en el apartado 4.5.2 del Capítulo 4, para confirmar los tipos de especies conductoras.

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Caracterización de fases

El patrón de DRX en polvo de SZY-Zn-1500 mostró la formación de una perovskita con distorsión ortorrómbica, isoestructural con SrZrO₃ (PDF. N ° 44-0161), con los parámetros de red $a = 5.8216$ (2), $b = 8.2156$ (3), $c = 5.8052$ (2) Å (grupo espacial, Pnma) similares a los expuestos en la Tabla 5.3 para una muestra sinterizada en las mismas condiciones.

En la Figura 6.2 se muestra una micrografía electrónica de barrido de una superficie transversal pulida que revela que la membrana está libre de grietas y porosidades abiertas, con un tamaño de grano en el rango micrométrico.

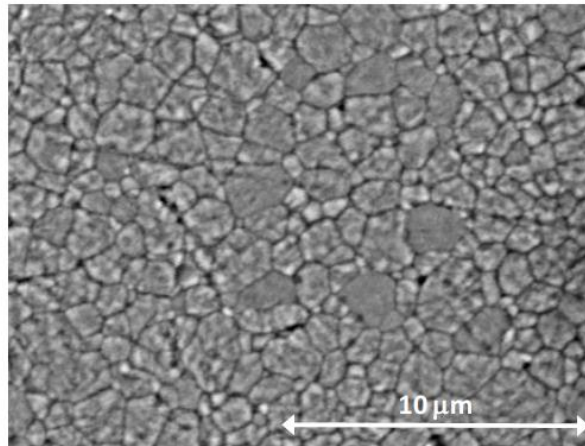


Figura 6.2. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida de la membrana SZY-Zn-1500.

6.3.2. Componentes eléctricas en condiciones oxidantes

6.3.2.1. Números de transporte en condiciones oxidantes secas

Los números de transporte en condiciones oxidantes secas se han determinado según se detalla en el apartado 3.4.2, sometiendo la muestra a un gradiente de $p\text{O}_2$ sin humedecer los gases (sección 4.5.3). Para este propósito, las presiones parciales de oxígeno de 0.3 atm y 0.1 atm fueron introducidas respectivamente en ambos compartimentos, mediante la mezcla de caudales de O_2 y N_2 , con un flujo total de 50 ml/min. En este contexto, el material debería estar esencialmente libre de defectos protónicos, cuya formación bajo condiciones oxidantes se produce por la hidratación de las vacantes de oxígeno de acuerdo a la Ecuación 3.2. Como consecuencia, el número de transporte protónico se puede considerar que es cero y que el proceso de transporte iónico se asigna únicamente a iones oxígeno. Esta es una situación específica del caso general que se presenta en la Figura 3.8(c), en la que la rama protónica se elimina (debido a que la resistencia protónica tiende a infinito) y la fuerza electromotriz proviene del gradiente de $p\text{O}_2$. La solución correspondiente del circuito equivalente resultante corresponde a la solución conocida para conductores mixtos electrónicos-iónicos de oxígeno [1,2], representada en la Ecuación 6.1:

$$\frac{E_0}{E_{obs}} - 1 = (R_O + R_{\eta O}) \frac{1}{R_{aux}} + \frac{1}{R_e} (R_O + R_{\eta O}) \quad (6.1)$$

En esta tesis, se ha tenido en cuenta que, si bien en condiciones secas el gradiente de $p\text{O}_2$ puede dar lugar a un gradiente de $p\text{H}_2\text{O}$, de acuerdo con las Ecuaciones 3.44 – 3.46, debido al hidrógeno residual presente en el aire en las condiciones de partida experimentales, el contenido insignificante de las especies protónicas dentro del material evita una contribución significativa ante un gradiente de $p\text{H}_2\text{O}$.

En la Figura 6.3 se muestran los datos experimentales (Ecuación 6.1) obtenidos para SZY-Zn-1500 mediante la metodología utilizada, en condiciones secas a una temperatura de medida de 850 °C, cuando la muestra es sometida a un gradiente $p\text{O}_2'/p\text{O}_2''=0.3/0.1$ atm/atm. Se observa un excelente ajuste de $(E_o/E_{obs})-1$ con un comportamiento lineal con $1000/R_{aux}$ para R_{aux} entre 0.2 y 100 K Ω .

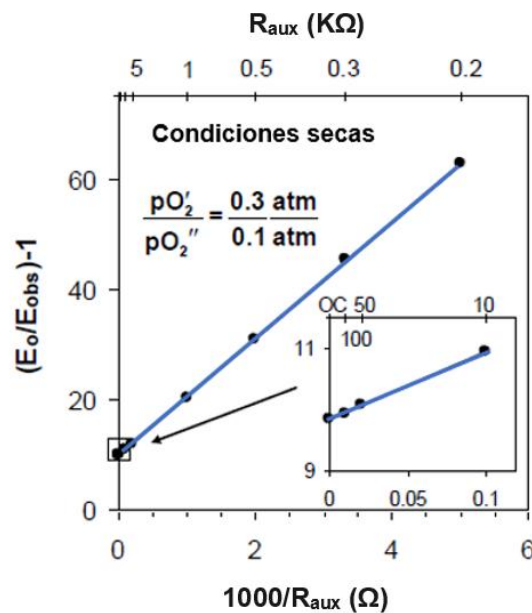


Figura 6.3. Datos experimentales obtenidos tras aplicar la modificación del método de fuerza electromotriz, para la muestra SZY-Zn-1500 sometida a un gradiente $p\text{O}_2'/p\text{O}_2''=0.3/0.1$ atm/atm bajo condiciones secas a 850 °C.

De los valores de la pendiente (A), de la ordenada en el origen (B), y de la resistencia total de la muestra en las condiciones de trabajo (R_T), determinada por espectroscopía de impedancias, se puede determinar el número de transporte electrónico, de manera similar al obtenido en la Ecuación 3.63, y el número de transporte iónico (de oxígeno en este caso) según la Ecuación 3.41. En la Figura 6.4 se muestran los resultados obtenidos en el rango 750 – 900 °C, que aparecen comparados con los números de transporte de iones óxido aparentes ($t_{o,app}$), obtenidos sin aplicar la corrección de la metodología, según la Ecuación 3.42. Como se puede observar, estos últimos valores se desvían enormemente de los

obtenidos con la metodología modificada, debido a los valores elevados de polarización del electrodo, como se pudo comprobar en las medidas de espectroscopía de impedancias.

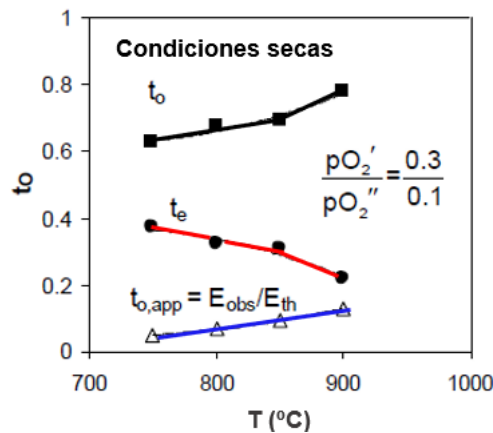


Figura 6.4. Números de transporte electrónico e iónico de oxígeno, obtenidos en condiciones secas para un gradiente de pO_2 de 0.3/0.1 (atm/atm) en el intervalo de medida de 750 – 900 °C. El número de transporte iónico de oxígeno obtenido por el método clásico aparece también representado ($t_{o,app}$).

La conductividad iónica de oxígeno del compuesto SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}, en condiciones secas, es atribuible a las vacantes de oxígeno que se introducen en la red cristalina al introducir el catión Y³⁺ en la posición de Zr⁴⁺. Por otro lado, se ha publicado la existencia de una contribución electrónica de huecos significativa en conductores basados en SrZrO₃ dopados con diferentes cationes trivalentes en el sitio de Zr⁴⁺, incluyendo Yb³⁺, Y³⁺, Ga³⁺, Al³⁺ y In³⁺, en condiciones oxidantes secas [3], de acuerdo con el equilibrio de la Ecuación 3.5.

Además, la existencia de una componente electrónica significativa también puede ser atribuible a la presencia de ZnO, ya sea mediante su incorporación en la estructura de la perovskita [4], como se mencionó anteriormente en el Capítulo 5, o a través de la segregación en las fronteras de grano. Aunque Peng et al. [4] indicaron que una cantidad de ZnO menor de 5% mol no afecta significativamente al número de transporte electrónico, tras realizar la medida de fuerza electromotriz en una configuración de celda de combustible (H₂/H₂O // O₂/H₂O), el comportamiento no fue analizado en condiciones oxidantes con la corrección de de la polarización del electrodo.

La existencia de conductividad electrónica tipo p es coherente con la conductividad eléctrica total obtenida bajo atmósferas secas de O₂, aire y N₂ en el intervalo 700 – 900 °C, mostrada en la Figura 6.5, donde se observa un aumento en la conductividad total cuando aumenta el carácter oxidante de los gases. Sin embargo, la dependencia de la conductividad con pO_2 se desvía de una dependencia típica con la ley $\sigma \approx pO_2^{1/4}$, con dominio de los

portadores de transporte de tipo p, lo que confirma que los iones óxido, además de los huecos electrónicos, participan en el transporte eléctrico (Figura 6.4). La formación de portadores electrónicos de tipo p ocurre en otras perovskitas que poseen cationes grandes y que son dopadas con cationes aceptores, como $\text{BaCe}(\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$ [5] y $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Pr})\text{O}_{3-\delta}$ [6].

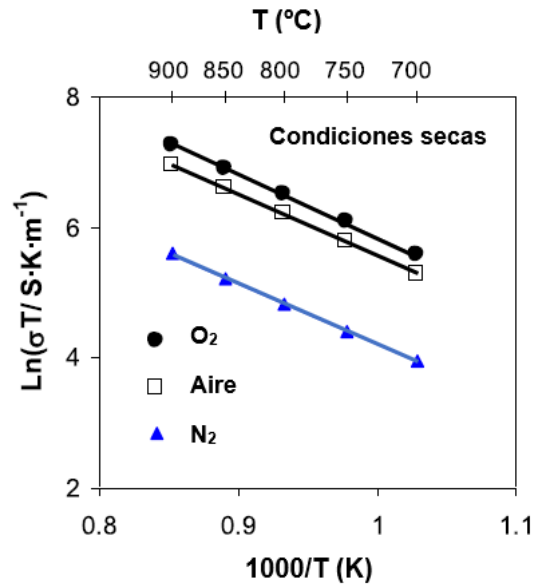


Figura 6.5. Representación de Arrhenius de la conductividad total en condiciones secas en atmósferas de O_2 , aire y N_2 .

La representación de Arrhenius de las diferentes conductividades, presentada en la Figura 6.6, muestra una mayor contribución iónica al transporte total, en las condiciones específicas de medida, como se deduce de la Figura 6.4.

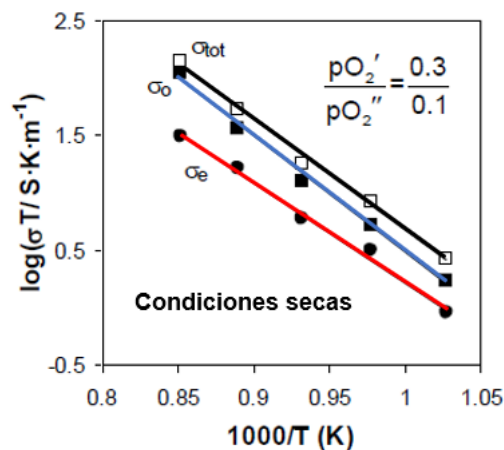


Figura 6.6. Representación de Arrhenius de la conductividad total, electrónica y de iones óxido en condiciones secas con un gradiente de $p\text{O}_2$ de 0.3/0.1 (atm/atm).

6.3.2.2. Números de transporte en condiciones oxidantes húmedas

Para la determinación del número de transporte protónico, t_H , se utilizó la metodología desarrollada en la sección 3.4.2.1. Para ello, se ajustó $p_{\text{O}_2} = 0.2$ atm en ambos compartimentos por medio de la mezcla de 10 ml/min de O_2 con 40 ml/min de N_2 . En estas condiciones, se generó un gradiente de $p_{\text{H}_2\text{O}}$ mediante la exposición en cada lado a un diferente nivel de dilución de mezclas de O_2/N_2 seco y húmedo. Las propiedades de transporte se analizaron en función de los estados promedio, al estar limitados los experimentos a gradientes de $p_{\text{H}_2\text{O}}$ relativamente bajos.

En la Figura 6.7 se muestra una representación de los datos obtenidos de la medida de fuerza electromotriz modificada a 850 °C en un gradiente de $p_{\text{H}_2\text{O}}$ de $2.4 \times 10^{-2} / 1.8 \times 10^{-3}$ atm/atm, según la Ecuación 3.53. Se puede observar que se ha obtenido un buen ajuste entre los datos experimentales y el modelo desarrollado, en un amplio rango de valores de resistencia auxiliar (0.3 a 100 K Ω).

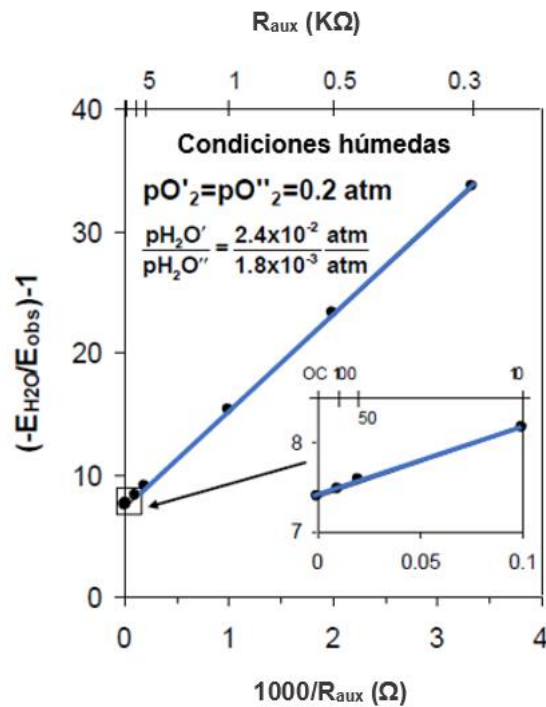


Figura 6.7. Datos experimentales obtenidos en las medidas de fuerza electromotriz modificada, con un valor fijo de $p_{\text{O}_2} = 0.2$ atm y bajo un gradiente de $p_{\text{H}_2\text{O}}$ de 2.4×10^{-2} atm/ 1.8×10^{-3} atm, a 850 °C.

A partir de los parámetros de ajuste lineal (Ecuaciones 3.53 – 3.55), se obtuvieron los valores de t_H por medio de la Ecuación 3.56, donde la resistencia total (R_T) se determina a partir de espectroscopía de impedancias en las condiciones de trabajo. En la Figura 6.8 se muestran los valores de t_H obtenidos a las temperaturas de 700 y 850 °C, en función de la

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ promedia a través de la membrana, para un valor fijo de $p_{\text{O}_2} = 0.2$ atm a ambos lados de la muestra. En la figura también se muestran los números de transporte protónico aparentes obtenidos sin la modificación de la técnica de fuerza electromotriz. En las condiciones húmedas adoptadas, la contribución a la resistencia por parte de la polarización del electrodo es significativa, lo que se refleja como una pérdida apreciable de voltaje, que hace que disminuya considerablemente la fuerza electromotriz observada y, como consecuencia, se obtienen valores muy bajos de número de transporte protónico aparente, $t_{\text{H,app}}$ (Ecuación 3.42).

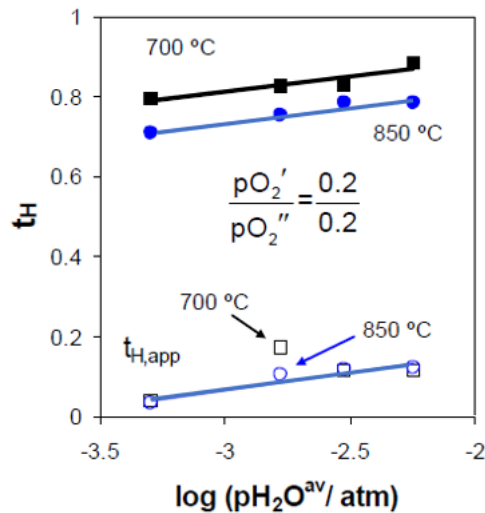


Figura 6.8. Número de transporte protónico promedio medido a través de la membrana en función de la $p_{\text{H}_2\text{O}}$ promedia a 700 y 850 °C. La muestra fue expuesta a varios gradientes de $p_{\text{H}_2\text{O}}$ en ausencia de un gradiente de p_{O_2} . Se representan también los números de transporte protónico aparentes a efectos comparativos ($t_{\text{H,app}}$).

La Figura 6.8 muestra que el número de transporte protónico aumenta con el aumento de la presión parcial de agua promedia, $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{av}}$, en buen acuerdo con la mayor concentración de especies protónicas (Ecuación 3.2). Además, la absorción de protones es significativamente mayor a menor temperatura, como se confirma en la Figura 6.9 con el aumento del número de transporte protónico, en el rango de temperatura estudiado, a diferentes condiciones de $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{av}}$, como resultado del carácter exotérmico de la reacción de hidratación (Ecuación 3.2) [7].

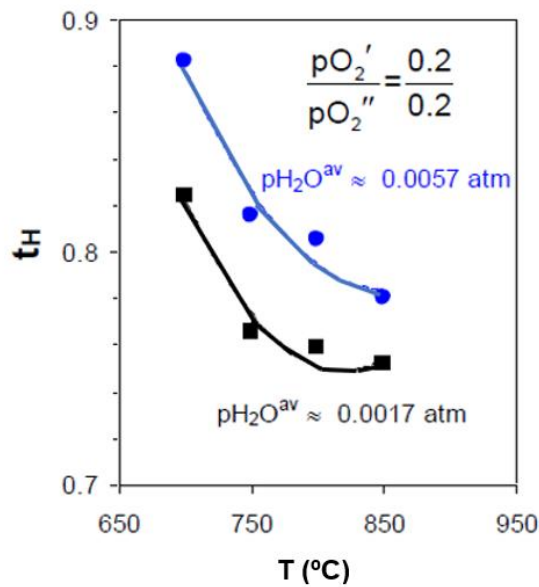


Figura 6.9. Número de transporte protónico promedio en función de la temperatura para la muestra sometida a diferentes gradientes de $p_{\text{H}_2\text{O}}$ en ausencia de un gradiente de p_{O_2} .

La recombinación de la conductividad total con el número de transporte protónico (Ecuación 3.37) da lugar a la conductividad protónica que se muestra en la Figura 6.10.

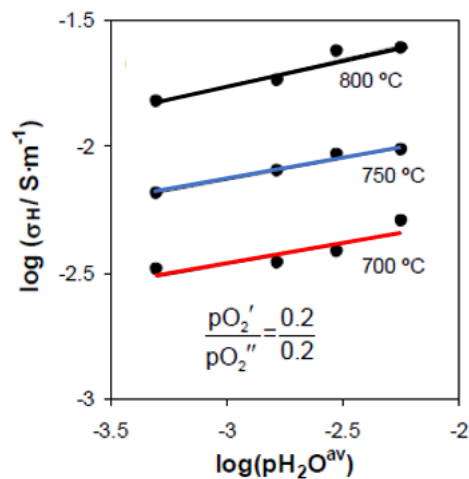


Figura 6.10. Representación de la conductividad protónica en función de la $p_{\text{H}_2\text{O}}$ promedia a través de la membrana, sin gradiente de p_{O_2} , a diferentes temperaturas.

Se observa que la conductividad protónica aumenta al aumentar la $p_{\text{H}_2\text{O}}$ promedia, como se deriva del comportamiento de t_H , como resultado de una mayor concentración de defectos protónicos. Por otro lado, a pesar de que el número de transporte protónico disminuye al aumentar la temperatura (Figura 6.9), la conductividad protónica aumenta

conforme aumenta la temperatura, debido a la mayor movilidad de los portadores de carga. De acuerdo con el modelo descrito en apartado 3.4.2.1, la recombinación de las Ecuaciones 3.54 y 3.55 (B_1/A_1) permite que la suma de conductividades de iones óxido y electrónica, $\sigma_o + \sigma_e$, sean calculadas como una función de la pH_2O promediada, para un valor fijo de $pO_2 = 0.2$ atm. La Figura 6.11 muestra que, aunque la suma de $\sigma_o + \sigma_e$ es prácticamente constante en el rango de mayores pH_2O , se obtiene un valor ligeramente mayor en la zona de pH_2O más bajos.

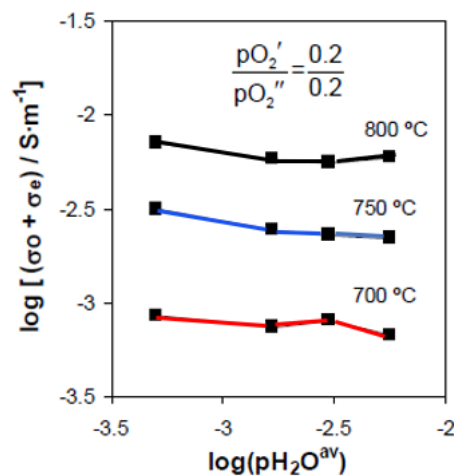


Figura 6.11. Representación de la suma de conductividades de iones óxido y electrónica en función de la pH_2O promediada a través de la membrana, sin gradiente de pO_2 .

Para la determinación del número de transporte iónico, $t_{ion} = t_H + t_o$, la muestra se sometió a un gradiente de pO_2 con el mismo nivel de humidificación en ambos lados de la membrana. Para esta medida, las condiciones medias de las presiones parciales fueron elegidas para ser similares a las del experimento anterior, con el fin de conservar las propiedades de transporte promedias de la muestra. Para obtener $pO_2^{av} \approx 0.2$ atm, se sometió un lado de la muestra a una mezcla de O_2 y N_2 con caudales de 15 y 35 ml/min, respectivamente, y por el otro lado a una mezcla de 5 ml/min de O_2 y 45 ml/min de N_2 . Los gases en ambos lados fueron sometidos al mismo nivel de hidratación, mediante la mezcla de flujos del gas seco y del gas húmedo (tras burbujear en una solución de agua saturada de KBr a temperatura ambiente, $pH_2O \approx 0.025$ atm). En la Figura 6.12, se muestra una comparación de los números de transporte electrónico, iónico total, de iones óxido y protónico a 750 °C, para los diferentes niveles de humidificación. Se muestran los datos obtenidos en condiciones húmedas junto con los valores de número de transporte previamente obtenidos para condiciones en “seco”, suponiendo un valor estimado de $pH_2O \approx 2 \times 10^{-5}$ atm. Se observa que

el número de transporte iónico total es prácticamente igual al número de transporte protónico en el rango de mayor $p\text{H}_2\text{O}$, es decir $t_o \approx 0$ y $\sigma_o \approx 0$. Sin embargo, para $p\text{H}_2\text{O} \leq 3.8 \times 10^{-3}$ atm, se observa un incremento significativo de t_o acompañado de una disminución de t_H al movernos a condiciones más secas. En la representación de la Figura 6.12 se ha asumido que el número de transporte iónico total debe ser esencialmente igual al número de transporte iónico de óxido, en las condiciones de atmósferas secas descritas en el apartado 6.3.2.1. La figura también muestra un incremento gradual del número de transporte electrónico conforme disminuye la presión parcial de vapor de agua.

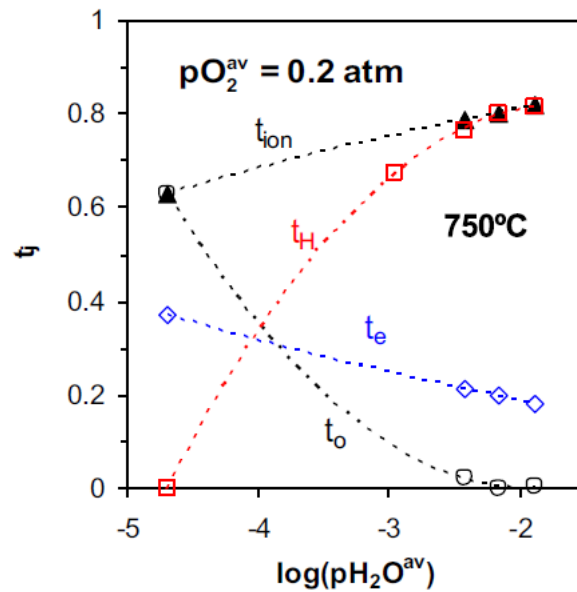


Figura 6.12. Números de transporte de iones óxido, protónico, iónico total y electrónico en función de la $p\text{H}_2\text{O}^{\text{av}}$ a través de la membrana, a la temperatura de 750 °C.

En la Figura 6.13 se muestran las conductividades asociadas a los portadores electrónicos, de iones óxido y de protones, calculadas a partir de los números de transporte obtenidos y de los valores de conductividad total, en función de la presión parcial de vapor de agua. Se puede observar que la conductividad electrónica es esencialmente constante, mientras que la conductividad de iones óxido se incrementa en dos órdenes de magnitud al movernos de condiciones húmedas a condiciones más secas, en el rango de $2 \times 10^{-5} \leq p\text{H}_2\text{O} \leq 5.7 \times 10^{-3}$ atm, con un valor constante de $p\text{O}_2 \approx 0.2$ atm.

Los resultados son consistentes con un mecanismo de compensación de carga en el que la pérdida de protones se equilibra principalmente por la generación de vacantes de oxígeno de acuerdo con la Ecuación 3.2. Por lo tanto, se deduce que el equilibrio de la Ecuación 3.5 es esencialmente independiente de la presión parcial de vapor de agua, en el

intervalo estudiado de condiciones húmedas, debido al valor fijo de $p\text{O}_2 \approx 0.2$ atm empleado en estas medidas.

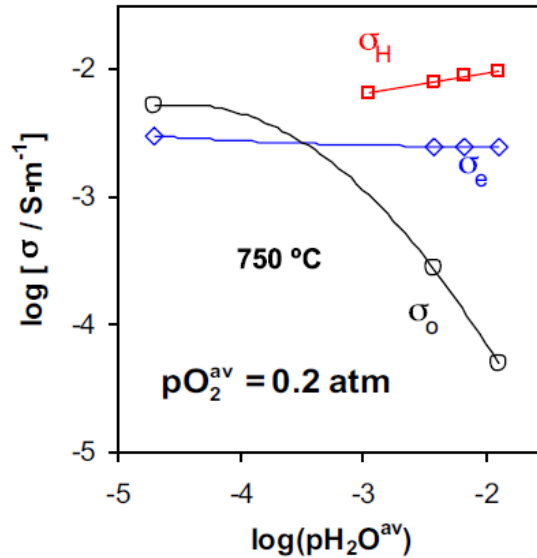


Figura 6.13. Representación logarítmica de la conductividad asociada a los protones, iones óxido y huecos electrónicos frente a la $p\text{H}_2\text{O}^{\text{av}}$, con un valor de $p\text{O}_2^{\text{av}} \approx 0.2$ atm.

Estos resultados concuerdan muy bien con la solución numérica de los equilibrios de defectos estudiados previamente [8] para una perovskita conductora protónica genérica, $\text{AB}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$, donde A y B representan cationes con estados de oxidación divalente y tetravalente, respectivamente, y M representa un catión trivalente. Los perfiles de defectos obtenidos en el mencionado trabajo muestran una concentración constante de defectos electrónicos, un considerable aumento de vacantes de oxígeno y una disminución menos pronunciada de protones con la disminución de $p\text{H}_2\text{O}$, en condiciones similares a las empleadas en este trabajo. Los datos sobre t_{H} obtenidos en nuestra investigación están en concordancia con los reportados por Khaliullina et al. [9] para membranas de $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ en condiciones oxidantes húmedas bajo gradientes de $p\text{H}_2\text{O}$ a 700°C . En dicho trabajo también se observa que el número de transporte protónico aumenta al aumentar el gradiente de $p\text{H}_2\text{O}$ y al bajar la temperatura.

6.3.3. Componentes eléctricas en condiciones reductoras

6.3.3.1. Números de transporte eléctrico en condiciones reductoras

La metodología empleada para medir la fuerza electromotriz en condiciones reductoras es similar a la empleada en condiciones oxidantes, utilizando una resistencia paralela auxiliar variable para producir una modificación de la corriente en el sistema que nos permite estudiar el efecto de la polarización de electrodo.

El estudio del número de transporte de iones óxido se realizó estableciendo el mismo valor de pH_2 en ambos compartimentos de la celda y aplicando varios gradientes de pH_2O (sección 3.4.3.1). Para este propósito, la pH_2 se ajustó a 0.05 atm en ambas cámaras mezclando 25 ml min⁻¹ de N₂ con 25 ml min⁻¹ de 10% H₂: 90% N₂. Los gradientes de pH_2O se crearon a través de la membrana al mezclar diferentes relaciones de flujos de gases secos y húmedos para cada compartimento. En la Tabla 6.1 se muestra la composición de los gases aplicados a cada cámara para la determinación del número de transporte iónico de oxígeno en el intervalo de medida de 600 – 900 °C.

Tabla 6.1. Composición de los gases aplicados a cada cámara para la determinación del número de transporte de iones óxido en el intervalo 600 – 900 °C.

t_o	GAS A N ₂ (ml min ⁻¹)	GAS B 10% H ₂ : 90% N ₂ (ml min ⁻¹)	GAS SECO (ml min ⁻¹)	GAS HÚMEDO (ml min ⁻¹)
Compartimento I	25	25	48	2
Compartimento II	25	25	49	1
Compartimento I	25	25	0	50
Compartimento II	25	25	49	1

Bajo estas condiciones reductoras, sin gradiente de pH_2 , la fuerza electromotriz es aproximadamente la misma en los modos directo e inverso (sección 4.5.3), lo que sugiere que se asocia principalmente con el termovoltaje. Esta magnitud, creada por la existencia de un gradiente de temperatura real entre ambas superficies, es altamente dependiente de las propiedades termoeléctricas de la muestra, variando desde 6 – 8 mV a la temperatura de medida de 600 °C, hasta 80 – 90 mV a la temperatura de 900 °C.

En ausencia de un gradiente de pH_2 , generalmente se ha observado un valor residual menor de fuerza electromotriz, tras la substracción del termovoltaje. En la Figura 6.14 se muestra el efecto de la resistencia auxiliar sobre el valor residual de voltaje observado en la muestra, de acuerdo con la Ecuación 3.70, para un valor fijo de $pH_2 \approx 0.05$ atm en ambos

compartimentos y un gradiente $p_{\text{H}_2\text{O}'}/p_{\text{H}_2\text{O}''} \approx 0.0208/0.0014$ (atm/atm). En esta figura se aprecia que el valor residual del voltaje no sigue el comportamiento lineal de la Ecuación 3.70, lo que indica que el número de transporte de iones óxido debe ser próximo a $t_{\text{O}} \approx 0$, como se dedujo a partir del bajo valor residual de E_{obs} en comparación con el $E_{\text{H}_2\text{O}}$ esperado. Se observó un comportamiento similar en todo el rango estudiado de presiones parciales de vapor de agua y temperatura, lo que sugiere que la conducción de iones óxido está prácticamente ausente bajo el rango estudiado de condiciones reductoras.

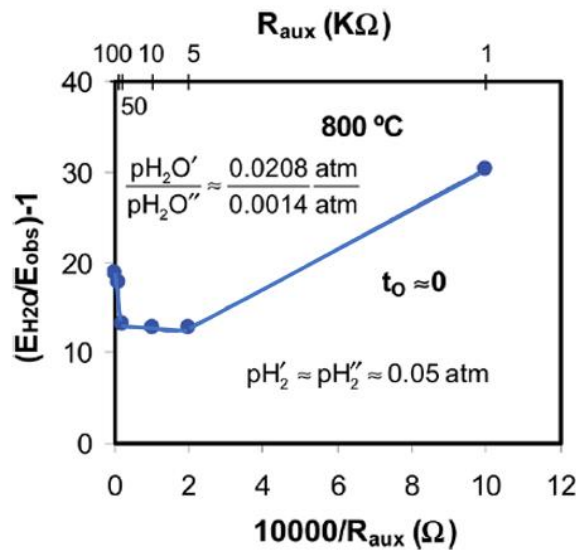


Figura 6.14. Representación de los datos experimentales obtenidos empleando el método modificado para la determinación del número de transporte de iones óxido en condiciones reductoras, de acuerdo con la Ecuación 3.70.

Para la determinación del número de transporte iónico total (t_{ion}), se estableció un gradiente de p_{H_2} a través de la membrana con el mismo valor de $p_{\text{H}_2\text{O}}$ establecido en ambas cámaras (sección 3.4.3.2). Este experimento se realizó para varios gradientes de p_{H_2} y valores de $p_{\text{H}_2\text{O}}$ como se muestra en las Tablas 6.2 y 6.3, en las que las condiciones promedio se restringieron para que fueran idénticas a las fijadas para la determinación de t_{O} .

En la Figura 6.15 se muestra un ejemplo de los resultados experimentales obtenidos de acuerdo a la Ecuación 3.75 para un gradiente $p_{\text{H}_2}'/p_{\text{H}_2}'' \approx 0.07/0.03$ (atm/atm), con un valor fijo de $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0.005\text{ atm}$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Las medidas se restringieron a valores de la resistencia auxiliar en el intervalo $10 - 100\text{ k}\Omega$, para evitar cualquier modificación local de la concentración de las especies en las cámaras relacionadas con las altas corrientes y la desviación asociada de la dependencia lineal del sobrepotencial.

Tabla 6.2. Composición de los gases aplicados en cada cámara para la determinación del número de transporte iónico total en función de pH_2O en el rango 600 – 900 °C. Además, se muestran los valores obtenidos de $E_{OBS-OCV}$ a la temperatura de medida de 700 °C.

t_{ion}	GAS A N ₂ (ml min ⁻¹)	GAS B 10% H ₂ : 90% N ₂ (ml min ⁻¹)	GAS SECO (ml min ⁻¹)	GAS HÚMEDO (ml min ⁻¹)	$E_{OBS-OCV}$ (mv)
Compartimento I	15	35	33.25	6.75	17.1
Compartimento II	35	15	33.25	6.75	
Compartimento I	15	35	37	13	18.1
Compartimento II	35	15	37	13	
Compartimento I	15	35	24.5	25.5	17.6
Compartimento II	35	15	24.5	25.5	

Tabla 6.3. Composición de los gases aplicados a cada cámara para la determinación del número de transporte iónico total en función de pH_2 en el rango 600 – 900 °C. Además, se muestran los valores obtenidos de $E_{OBS-OCV}$ a la temperatura de medida de 800°C.

t_{ion}	GAS A N ₂ (ml min ⁻¹)	GAS B 10% H ₂ : 90% N ₂ (ml min ⁻¹)	GAS SECO (ml min ⁻¹)	GAS HÚMEDO (ml min ⁻¹)	$E_{OBS-OCV}$ (mv)
Compartimento I	35	15	24.5	25.5	15.2
Compartimento II	45	5	24.5	25.5	
Compartimento I	30	20	24.5	25.5	10.5
Compartimento II	40	10	24.5	25.5	
Compartimento I	25	25	24.5	25.5	8.5
Compartimento II	35	15	24.5	25.5	
Compartimento I	5	45	24.5	25.5	21.9
Compartimento II	35	15	24.5	25.5	

El buen ajuste de los datos experimentales al comportamiento lineal apoya el uso de las ecuaciones desarrolladas para la determinación del número total de transporte iónico total (Ecuaciones 3.74 – 3.79). Teniendo en cuenta que t_o es despreciable en toda la gama de las condiciones reductoras estudiadas, el número de transporte iónico total es equivalente al t_H .

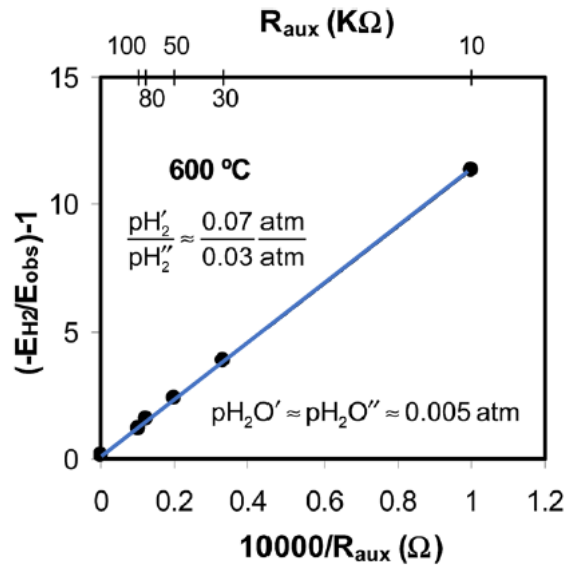


Figura 6.15. Representación de los datos experimentales obtenidos para la determinación del número de transporte iónico total, empleando el método modificado según la Ecuación 3.75, bajo un gradiente de $p_{H_2}/p_{H_2''} \approx 0.07/0.03$ (atm/atm) con un valor fijo de $p_{H_2O} \approx 0.005$ atm a 600 °C.

En este punto, hay que resaltar que la precisión de los valores determinados de los números de transporte está muy influenciada por el gradiente verdadero de p_{H_2} y/o p_{H_2O} , que tendrá una incidencia en E_{H_2} y E_{H_2O} , de acuerdo con las Ecuaciones 3.48 y 3.49. En este aspecto la Ecuación 3.65 puede expresarse como:

$$E_{H_2} = E_{H_2O} - E_{O_2} \quad (6.2)$$

Por lo tanto, $E_{H_2O} \approx E_{O_2}$ cuando el sistema se somete a un gradiente de p_{H_2O} sin ningún gradiente de p_{H_2} y $E_{H_2} \approx -E_{O_2}$ bajo la presencia de un gradiente de p_{H_2} sin gradiente de p_{H_2O} . Como consecuencia, la fuerza electromotriz observada en el sensor auxiliar de YSZ (E_{O_2}) se puede utilizar para determinar los voltajes esperados de las fuentes de corriente continua virtuales (E_{H_2} y E_{H_2O}), usadas en los correspondientes circuitos equivalentes mostrados en la sección 3.4.3. En este sentido, se encontraron discrepancias no despreciables para E_{H_2} y E_{H_2O} determinadas a partir de las lecturas de los controladores de flujo y aquellos determinados por el sensor de p_{O_2} , especialmente a valores muy bajos de p_{H_2O} aplicada. Tales diferencias pueden surgir de la incertidumbre de los controladores de flujo, pero también de algunas discrepancias entre la presión parcial de la especie en equilibrio

en comparación con el gradiente inicial. Por esta razón, el estudio con valores de pH_2O muy bajos se ha suprimido del análisis. Debido a esto, la presencia del sensor YSZ es esencial para una determinación precisa de los gradientes de pH_2 y pH_2O y el estudio de los números de transporte eléctrico.

En la Figura 6.16 se muestra el t_H en función de pH_2O para una condición promedio de $pH_2 \approx 0.05$ atm ($\log pH_2(\text{atm}) \approx -1.30$), determinado tanto por la metodología clásica como por la modificada. En la figura se observa una gran discrepancia entre los resultados obtenidos por ambos métodos, por lo que el sobrepotencial del electrodo tiene un efecto muy considerable en la fuerza electromotriz observada, como ya se describió anteriormente para las condiciones oxidantes y fue concluido previamente [10]. Este efecto se resalta particularmente para los valores más bajos del número de transporte protónico, debido a la mayor tasa de permeabilidad del hidrógeno. Esto se confirma mediante espectroscopía de impedancias, donde se ha observado la presencia de una contribución muy resistiva del proceso electroquímico asociado a los electrodos, cuyo valor no puede ser determinado fácilmente, debido a que su intersección con el eje real de impedancia ocurre a muy baja frecuencia.

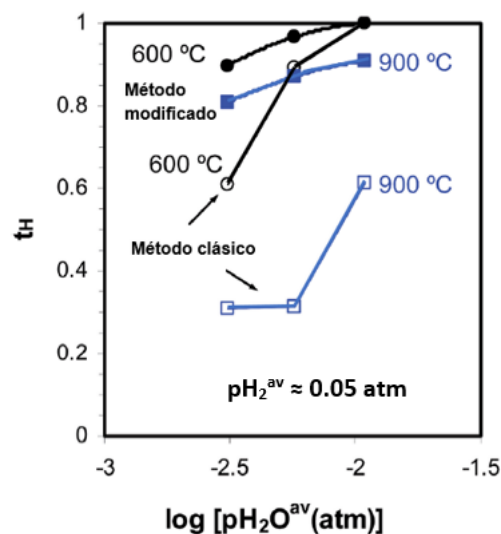


Figura 6.16. Número de transporte protónico en condiciones reductoras en función de la presión parcial de vapor de agua a 600 y 900 °C. Los símbolos abiertos y cerrados corresponden a los valores calculados de acuerdo con los valores obtenidos por el método clásico (Ecuación 3.66) y el método modificado (Ecuaciones 3.74 – 3.79), respectivamente.

Una ventaja de la metodología actual en comparación con otros procedimientos modificados [11] es que no hay que recurrir a la determinación específica de la polarización del electrodo para la determinación del número de transporte corregido. En la Figura 6.16 se

puede observar que el número de transporte protónico es más alto a menor temperatura y próximo a $t_H \approx 1$ a 600 °C, para una condición promedio de $\log p_{H_2O} \text{ (atm)} \approx -2$, pero disminuye a $t_H \approx 0.9$ cuando la condición promedio disminuye a $\log p_{H_2O} \text{ (atm)} \approx -2.5$.

En la Figura 6.17 se muestra el efecto de la temperatura en t_H , observando un valor aproximadamente constante entre 600 – 700 °C, que disminuye considerablemente cuando la temperatura aumenta a 800 y 900 °C.

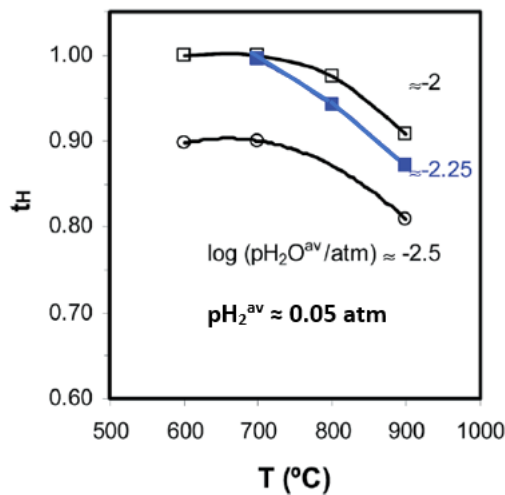


Figura 6.17. Número de transporte protónico en función de la temperatura obtenido a diferentes p_{H_2O} y con un valor promedio $p_{H_2}^{av} \approx 0.05$ atm.

Este comportamiento se ha observado para diferentes condiciones de presión parcial de agua, observando una disminución de t_H a medida que disminuye la p_{H_2O} . Debido a que el transporte de iones óxido es despreciable en las condiciones reductoras húmedas estudiadas, el número de transporte protónico está compensado únicamente por el número de transporte electrónico, que se representa en función de la temperatura en la Figura 6.18, para diferentes condiciones de p_{H_2O} .

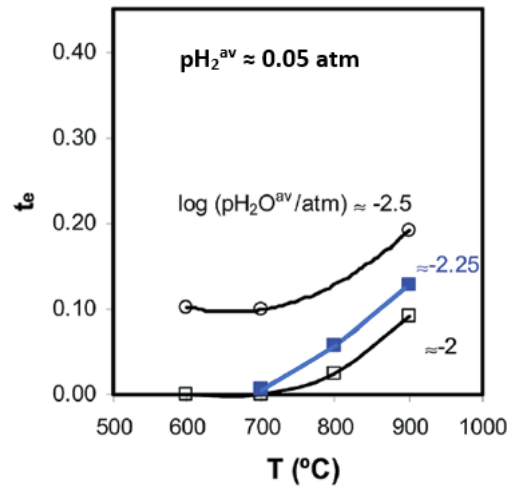


Figura 6.18. Número de transporte electrónico en función de la temperatura obtenido a diferentes pH_2O ($pH_2^{av} \approx 0.05$ atm).

Los resultados confirman que el número de transporte electrónico permanece prácticamente constante entre 600 – 700 °C, mostrando un aumento sustancial cuando la temperatura aumenta a 800 – 900 °C. Por lo tanto, el comportamiento del material cambia de una conducción protónica pura a 600 – 700 °C, para los valores más altos de humidificación ($\log(pH_2O^{av} / atm)$ entre ≈ -2 y -2.25), a una conducción mixta protónica-electrónica para temperaturas más altas y/o valores más bajos de pH_2O .

6.3.3.2. Conductividad protónica y electrónica bajo condiciones reductoras

La Figura 6.19 muestra la representación de Arrhenius de la conductividad protónica para un valor promedio de $pH_2^{av} \approx 0.05$ atm, para diferentes valores de pH_2O^{av} , en el rango de temperaturas de 600 a 900 °C, obtenida (Ecuación 3.37) a partir del número de transporte protónico (Figura 6.17) y de la conductividad total determinada mediante los resultados de espectroscopía de impedancias en las mismas condiciones de trabajo.

Como se esperaba, la conductividad aumenta a temperaturas más altas debido al aumento de la movilidad de los portadores protónicos. Además, a alta temperatura, se observa una curvatura típica, bajo diferentes condiciones de pH_2O , atribuible a la pérdida de portadores de carga protónica, de acuerdo con el carácter exotérmico de la reacción de hidratación (Ecuación 3.2). [7,9,12,13]

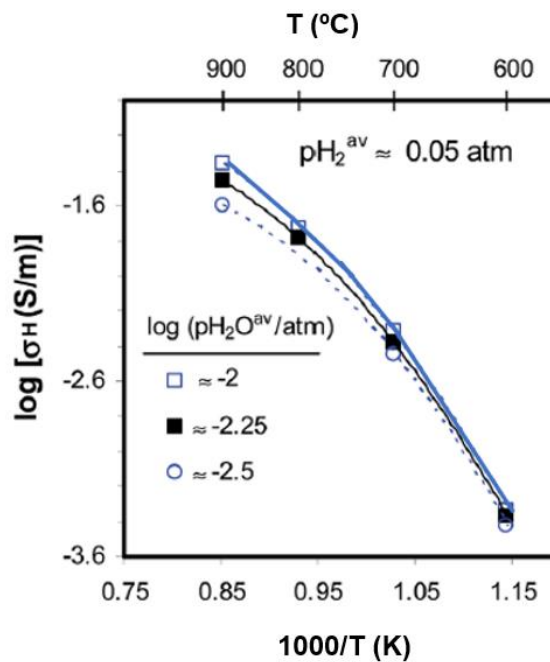
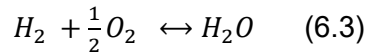


Figura 6.19. Dependencia de la conductividad protónica con la temperatura para un valor promedio de $pH_2^{av} \approx 0.05$ atm, a diferentes valores de pH_2O^{av} .

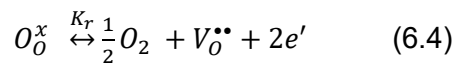
De acuerdo con la Figura 6.17, la muestra se mantiene con un alto nivel de hidratación, proporcional a pH_2O , hasta 700 °C, pero a temperaturas más altas comienza a deshidratarse. Cabe destacar que, aunque se puede esperar algo de transporte de iones óxido de acuerdo a la Ecuación 3.2, la disminución de la concentración de defectos protónicos no es suficiente para producir valores medibles de conductividad de iones óxido, dado que, incluso a las temperaturas más altas hemos obtenido que $t_{ion} \approx t_H$.

En la Figura 6.20 se muestra la representación de las diferentes componentes de conducción como función de pH_2O^{av} para una condición fija de $pH_2^{av} \approx 0.05$ atm, observando que tanto la conductividad total como la conductividad protónica disminuyen con el descenso de pH_2O . Para el valor más alto de pH_2O ($\log (pH_2O^{av} / \text{atm}) \approx -2$), la conductividad total es principalmente protónica, como se desprende de los altos valores del número de transporte protónico incluso a alta temperatura ($t_H \approx 0.91$ a 900 °C). Sin embargo, a medida que disminuye la pH_2O , la diferencia entre la conductividad total y la conductividad protónica aumenta, debido a la creciente contribución de los portadores de carga electrónicos en el transporte total. Además, la mayor influencia del transporte electrónico con la disminución de pH_2O es más evidente a temperaturas más altas, ya que la muestra está menos hidratada. Esto sugiere que los portadores electrónicos se generan en condiciones reductoras de acuerdo con la Ecuación 3.3 [14-16]. La disminución de la concentración de defectos

protónicos se contrarresta así por un aumento de la concentración de electrones para una condición dada de pH_2 y temperatura. Esto puede entenderse considerando el equilibrio



donde una condición fija de pH_2 relaciona directamente la disminución de pH_2O con una disminución de pO_2 . Esto conduce a un aumento de la conductividad electrónica, en concordancia con la contribución electrónica esperada de tipo n para condiciones reductoras, de acuerdo con:



En la Ecuación 6.4 hay que resaltar que, aunque la formación de especies electrónicas está acompañada por la creación de vacantes de oxígeno, la mayor movilidad de las primeras produce un mayor aumento en su conductividad.

Por otro lado, los valores tan bajos del número de transporte electrónico (principalmente a temperaturas más bajas y pH_2O más altos) son susceptibles de una gran incertidumbre, que se refleja en el cálculo obtenido de la conductividad electrónica. Con respecto a la naturaleza del comportamiento electrónico, el efecto del aditivo sinterizante de ZnO en las propiedades de transporte mixto de SZY debe ser estudiado con mayor detalle. Sin embargo, trabajos previos sobre las propiedades eléctricas de ZnO evidencian que el hidrógeno podría actuar como un donador de electrones, aumentando la conductividad electrónica tipo n [17,18].

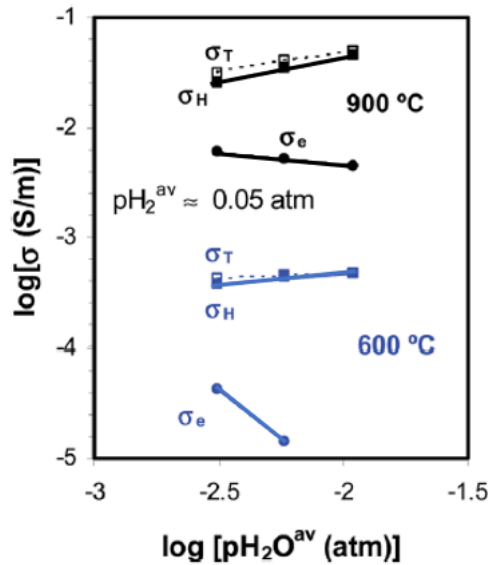


Figura 6.20. Conductividad protónica, electrónica y total para un valor promedio de $pH_2^{av} \approx 0.05$ atm, a diferentes pH_2O^{av} , obtenidas a las temperaturas de 600 y 900 °C.

La Figura 6.21 muestra la conductividad protónica en función de la pH_2O , obtenida en condiciones reductoras ($pH_2^{av} \approx 0.05$ atm) comparada con los resultados obtenidos en condiciones oxidantes ($pO_2^{av} \approx 0.2$ atm) (sección 6.3.2) [19]. Se puede observar que la muestra presenta valores similares de conductividad protónica en ambas condiciones húmedas, lo que sugiere que la concentración de defectos protónicos en la muestra se rige principalmente por el equilibrio de la Ecuación 3.2, tanto para atmósferas reductoras como oxidantes. En la inserción de la Figura 6.21 se muestra la conductividad protónica en función de la presión parcial de hidrógeno para un valor fijo de $pH_2O \approx 10^{-2}$ atm, confirmándose que la conductividad protónica es prácticamente constante en un amplio rango de pH_2 . Esto indica que la concentración de defectos protónicos depende principalmente de la pH_2O , muy probablemente debido a que la concentración de vacantes de oxígeno de la muestra no se ve afectada significativamente por la pO_2 y/o la pH_2 para la condición fija de pH_2O .

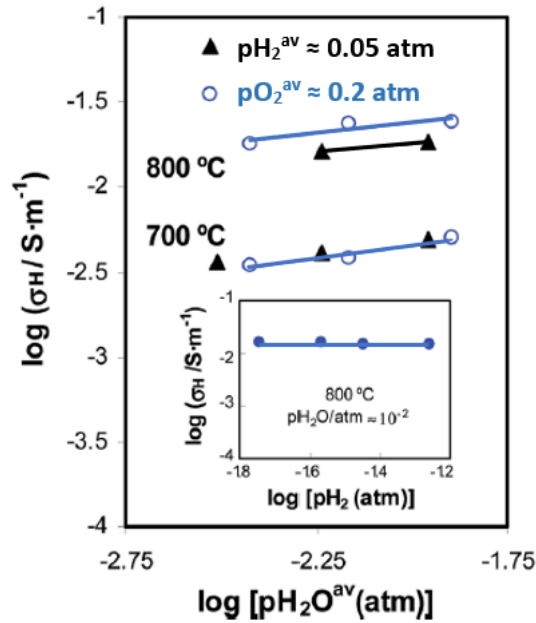


Figura 6.21. Comparación de la conductividad protónica en función de la presión parcial de vapor de agua en condiciones reductoras ($p\text{H}_2^{\text{av}} \approx 0.05 \text{ atm}$) y condiciones oxidantes ($p\text{O}_2^{\text{av}} \approx 0.2 \text{ atm}$). En la inserción de la figura se representa la conductividad protónica en función de $p\text{H}_2$ para un valor fijo de $p\text{H}_2\text{O} \approx 0.01 \text{ atm}$, a $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para realizar un análisis del comportamiento esperado a través de los equilibrios de los defectos, las Ecuaciones 3.2 y 6.4 permiten expresar las concentraciones de defectos protónicos y electrónicos en función de la concentración de vacantes de oxígeno por medio de las siguientes ecuaciones:

$$[\text{OH}_o^\bullet] \approx K_w^{1/2} \cdot p\text{H}_2\text{O}^{1/2} \cdot [\text{V}_o^{\bullet\bullet}]^{1/2} \quad (6.5)$$

$$[e'] \approx K_r^{1/2} \cdot p\text{O}_2^{-1/4} \cdot [\text{V}_o^{\bullet\bullet}]^{-1/2} \quad (6.6)$$

donde K_w y K_r representan las constantes de equilibrio asociadas con las Ecuaciones 3.2 y 6.4, respectivamente. Por otro lado, la concentración de las diferentes especies se relaciona mediante la condición de electroneutralidad de la siguiente manera:

$$[\text{OH}_o^\bullet] + 2[\text{V}_o^{\bullet\bullet}] \approx [e'] + [\text{Y}_{\text{Zr}}'] \quad (6.7)$$

Las Ecuaciones 6.5 – 6.7 pueden ser recombinadas y expresadas como una ecuación polinómica, que puede ser resuelta mediante un método numérico, como el de Newton-Raphson, usando valores de constantes de equilibrio K_w y K_r consistentes con los publicados previamente en la literatura para sistemas similares, como se muestra en la Tabla 6.4. [8,20–22].

Tabla 6.4. Valores de constantes de equilibrio y relación entre movilidades de diferentes portadores de carga, empleados para la determinación de los perfiles de defectos y las conductividades. Se muestran algunos resultados publicados previamente en la literatura para su comparación.

Referencia	Composición	K_w (atm ⁻¹)	K_r (atm ^{1/2})	μ_H/μ_O	μ_e/μ_H
Este trabajo a 900°C	$\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	1.3	2×10^{-20}	50	105
Bonanos y Poulsen, 800°C [8]	$\text{AB}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-y/2\pm\delta}$	20	10^{-17}		
T. Schober et al., F. Krug et al. 900°C [21,22]	$\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	0.8		20	100
H. Uchida et al., 900°C [23]	$\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	1.1			

En la Figura 6.22 se muestra una estimación de los perfiles de concentración de los defectos en función de la presión parcial de agua, a 900 °C, bajo la condición de $pH_2^{av} \approx 0.05$ atm. Estos resultados muestran comportamientos similares con los perfiles de defectos del sistema genérico de perovskita de conducción mixta $\text{AB}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-y/2\pm\delta}$ (donde A y B son cationes divalentes y tetravalentes, respectivamente, y M es un catión trivalente) publicados previamente [8] para diferentes condiciones de pO_2 y pH_2O . En ellos, las especies protónicas muestran un aumento similar de concentración al aumentar el pH_2O , tanto en condiciones reductoras como en oxidantes, a valores constantes de pO_2 . Hay que indicar que los resultados presentados en el trabajo actual se obtienen con flujos de H_2 ($pH_2 \approx$ constante), lo que significa que la pO_2 no es constante, puesto que aumenta con el aumento de pH_2O . Sin embargo, esto no debería afectar a la concentración esperada de defectos protónicos y de vacantes de oxígeno, que son principalmente independientes de pO_2 en el rango 10^{-20} –1 atm para un pH_2O fijo entre 10^{-3} – 10^{-1} atm, de acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 6.21.

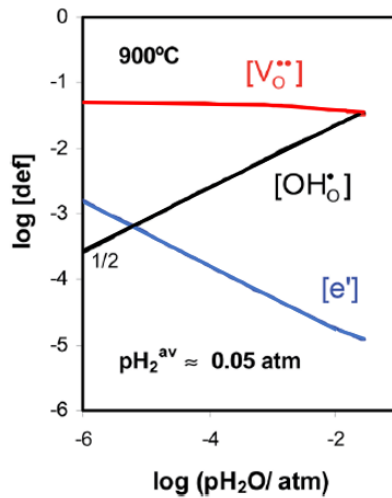


Figura 6.22. Estimación de los perfiles de concentración de defectos para los diferentes portadores de carga en función de $p\text{H}_2\text{O}$, obtenidos al resolver los equilibrios de la química de defectos empleando las constantes de equilibrio presentadas en la Tabla 6.4.

Los perfiles de defectos se ajustaron a los datos de conductividad asumiendo relaciones razonables entre la movilidad de los diferentes portadores (Tabla 6.4). En la Figura 6.23 se muestran los resultados de la conductividad experimental para los diferentes portadores eléctricos en función de $p\text{H}_2\text{O}^{\text{av}}$, donde se observa un ajuste razonablemente bueno con el comportamiento esperado de acuerdo con la química de defectos para $p\text{H}_2\text{O} > 10^{-3} \text{ atm}$. Es evidente que la conductividad total está influenciada principalmente por la conductividad protónica, con un efecto mayor de los portadores electrónicos de tipo n sobre la conducción total para los valores más bajos de $p\text{H}_2\text{O}$. Hay que indicar que el perfil de conductividad de los iones óxido se obtuvo considerando que las movilidades de los protones y de los iones óxido cumplen con la relación $\mu_{\text{H}} \approx 50\mu_{\text{O}}$, que es similar a la asumida anteriormente en la literatura [20].

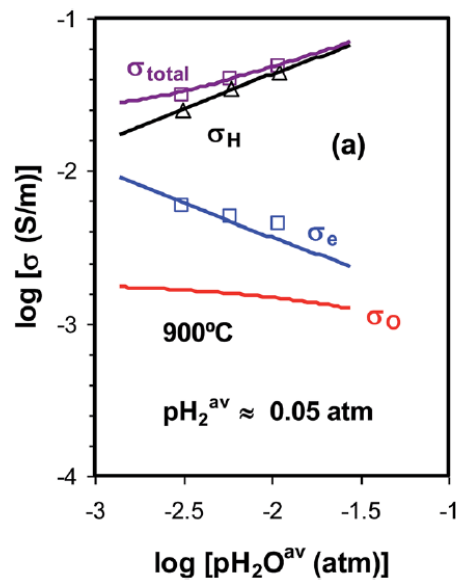


Figura 6.23. Resultados experimentales de conductividad (símbolos discretos) comparados con los valores calculados a partir del equilibrio de la química de defectos (líneas sólidas) empleando los valores de las constantes de equilibrio y las relaciones de movilidad de la Tabla 6.4.

En la representación de los valores de los números de transporte de las diferentes especies (Figura 6.24) se observa que el número de transporte de los iones óxido permanece por debajo de 0.05 y, aunque dicho perfil es muy estimativo, concuerda con nuestros hallazgos de una conducción de iones óxido despreciable.

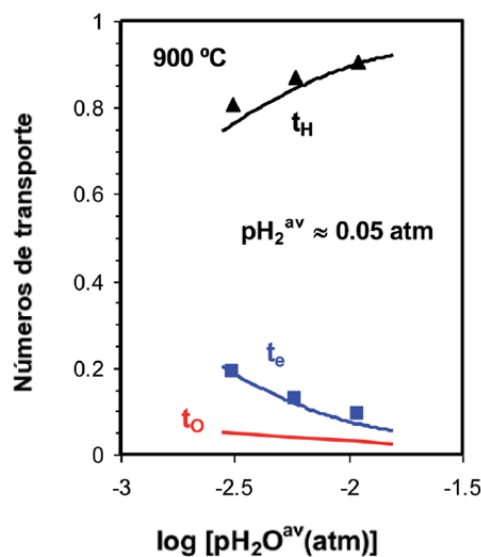


Figura 6.24. Resultados experimentales de los números de transporte (símbolos) comparados con los valores calculados (líneas) a partir de los equilibrios de la química de defectos, usando los valores de constantes de equilibrio y relaciones de movilidades de la Tabla 6.4.

6.4. Conclusiones

Se adoptaron circuitos equivalentes adecuados para la determinación de los números de transporte de protones, iones óxido y especies electrónicas en el material electrolítico de conducción mixta SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} + 4% mol ZnO. La metodología modificada requiere la introducción de una resistencia variable paralela externa para la corrección de la polarización de los electrodos y da lugar a valores significativamente más precisos de los números de transporte que en la metodología clásica, especialmente en el caso de una cinética de reacción lenta en los electrodos.

Se emplearon celdas de concentración con gradientes de presión parcial de vapor de agua y valores fijos de presión parcial de oxígeno para determinar los números de transporte de protones en condiciones oxidantes húmedas. Por otro lado, se utilizaron celdas de concentración de oxígeno sin gradiente de pH_2O para extraer los números de transporte iónico total, que fueron similares a los números de transporte protónico en el rango superior de pH_2O ($>3 \times 10^{-3}$ atm), lo que indica una conductividad iónica de oxígeno insignificante. La transición a condiciones más secas aumenta considerablemente el número de transporte de iones óxido, con una disminución simultánea del número de transporte protónico. En condiciones oxidantes, la conductividad electrónica es prácticamente independiente de la presión parcial de vapor de agua, mientras que la conductividad iónica de oxígeno aumenta en dos órdenes de magnitud al pasar de las condiciones húmedas a las secas para el valor de $pO_2^{av} = 0.2$ atm.

En condiciones reductoras, el SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} + 4% mol de ZnO es un conductor puramente protónico para condiciones de alta humidificación ($\log [pH_2O \text{ (atm)}] \geq -2.25$) en el intervalo 600 – 700 °C. Para temperaturas más altas o valores más bajos de humidificación, el compuesto actúa como un conductor mixto electrónico-protónico. La conductividad protónica disminuye considerablemente con la disminución del pH_2O , para una condición fija de pH_2 . Por el contrario, la conductividad electrónica aumenta para los niveles más bajos de humidificación, lo que concuerda con la prevalencia de los portadores de carga electrónicos de tipo n bajo un flujo de hidrógeno. En este contexto, para condiciones fijas de pH_2O , la conductividad protónica es prácticamente independiente de pH_2 y de pO_2 en un intervalo aproximado de $10^{-20} \leq pO_2 \leq 10^{-1}$ atm.

Los resultados indican que los parámetros de funcionamiento de un electrolizador y de una pila de combustible con SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} + 4% mol ZnO como electrolito pueden verse limitados por un transporte electrónico significativo, especialmente en condiciones oxidantes, con el aumento de la temperatura y a bajas presiones parciales de vapor de agua.

6.5. Referencias

- [1] V.V. Kharton, F.M.B. Marques, Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements: I. The e.m.f. method, *Solid State Ionics* 140 (2001) 381-394.
- [2] V.V. Kharton, A.P. Viskup, F.M. Figueiredo, E.N. Naumovich, A.A. Yaremchenko, F.M.B. Marques, Electron-hole conduction in Pr-doped Ce(Gd)O_{2-δ} by faradaic efficiency and emf measurements, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 2879-2889.
- [3] T. Yajima, H. Suzuki, T. Yogo, H. Iwahara, Protonic conduction in SrZrO₃-based oxides, *Solid State Ionics* 51 (1992) 101-107.
- [4] Z. Peng, R. Guo, Z. Yin, J. Li, Influences of ZnO on the properties of SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} protonic conductor, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 1534-1538.
- [5] S. Ricote, N. Bonanos, M. C. Marco de Lucas, G. Caboche, Structural and conductivity study of the proton conductor, BaCe_(0.9-x)Zr_xY_{0.1}O_{3-δ} at intermediate temperatures, *Journal of Power Sources* 193 (2009) 189-193.
- [6] I. Antunes, U. Amador, A. Alves, M. R. Correia, C. Ritter, J. R. Frade, D. Pérez-Coll, G. C. Mather, D. P. Fagg, Structure and electrical-transport relations in Ba(Zr,Pr)O_{3-δ} perovskites, *Inorganic Chemistry* 56 (2017) 9120-9131.
- [7] R. Haugrud, T. Norby, Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates, *Nature Materials* 5 (2006) 193-196.
- [8] N. Bonanos, F.W. Poulsen, Considerations of defect equilibria in high temperature proton conducting cerates, *Journal of Materials Chemistry* 9 (1999) 431-434.
- [9] A. Khaliullina, L. Dunyushkina, A. Pankratov, Transport properties of film and bulk Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} membranes, *Applied Sciences* 10 (2020) 2229.
- [10] H. K. Bentzer, N. Bonanos, J. W. Phair, EMF measurements on mixed protonic/electronic conductors for hydrogen membrane applications, *Solid State Ionics* 181 (2010) 249-255.
- [11] M. Liu, H. Hu, Effect of interfacial resistance on determination of transport properties of mixed-conducting electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996) L109-L112.
- [12] A. S. Nowick, Y. Du, High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures, *Solid State Ionics* 77 (1995) 137-146.
- [13] K. D. Kreuer, Proton-conducting oxides, *Annual Review of Materials Research* 33 (2003) 333-359.
- [14] E. Fabbri, D. Pergolesi, E. Traversa, Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review, *Chemical Society Review* 39 (2010) 4355-4369.
- [15] S. J. Song, E. D. Wachsman, S. E. Dorris, U. Balachandran, Defect chemistry modeling of high-temperature proton-conducting cerates, *Solid State Ionics* 149 (2002) 1-10.

-
- [16] T. Norby, M. Widerøe, R. Glöckner, Y. Larring, Hydrogen in oxides, Dalton Transactions, (2004) 3012–3018.
- [17] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Reports On Progress in Physics 72 (2009) 126501.
- [18] C. G. Van De Walle, Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide, Physical Review Letters 85 (2000)1012–1015.
- [19] D. Pérez-Coll, G. Heras-Juaristi, D. P. Fagg, G. C. Mather, Transport-number determination of a protonic ceramic electrolyte membrane via electrode-polarisation correction with the Gorelov method, Journal of Power Sources 245 (2014) 445–455.
- [20] T. Schober, W. Schilling, H. Wenzl, Defect model of proton insertion into oxides, Solid State Ionics 86-88 (1996) 653-658.
- [21] F. Krug, T. Schober, T. Springer, In situ measurements of the water uptake in Yb doped SrCeO_3 , Solid State Ionics 81 (1995) 111–118.
- [22] H. Uchida, H. Yoshikawa, T. Esaka, S. Ohtsu, H. Iwahara, Formation of protons in SrCeO_3 -based proton conducting oxides. Part II. Evaluation of proton concentration and mobility in Yb-doped SrCeO_3 , Solid State Ionics 36 (1989) 89–95.

Capítulo 7

Análisis estructural de BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{3-δ}

Capítulo 7

Análisis estructural de $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

- 7.1 Introducción
- 7.2 Procedimiento experimental
- 7.3 Resultados y discusión
- 7.4 Conclusiones
- 7.5 Referencias

7. Análisis estructural de BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{3-δ}

7.1. Introducción

En este capítulo se ha realizado un análisis estructural completo del compuesto BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{3-δ} (BZCY72), determinando el grupo espacial y las transiciones de fase con la temperatura, la ubicación de los sitios del deuterón y los efectos de la hidratación en la expansión química.

Las perovskitas a menudo exhiben una serie de cambios de simetría con la presión, la temperatura o la composición, que se encuentran asociados con la inclinación de los octaedros BO₆ [1–8] en el sistema adoptado y que están muy relacionados con el factor de tolerancia [8]. En este aspecto, mediante espectroscopía Raman se encontró una distorsión del aristotipo de la perovskita cúbica del material BZCY72 a la simetría romboédrica a temperatura ambiente [9]. El estudio destacó la ventaja de complementar la determinación de la simetría cristalina en estas perovskitas con métodos adicionales a la difracción de rayos X (DRX). La asignación del grupo espacial depende de la detección de las reflexiones de la supercelda atribuibles a movimientos sutiles de las posiciones de oxígeno, que surgen de la inclinación octaédrica y que son en gran parte imperceptibles para los rayos X, debido a la baja longitud de dispersión de esta radiación por parte del oxígeno. En este sentido, la difracción de neutrones es mucho más adecuada para determinar los cambios de simetría, ya que la longitud de dispersión de neutrones del oxígeno es comparable a la de las especies catiónicas.

En el trabajo desarrollado en el presente capítulo se ha empleado la difracción de neutrones en polvo de alta resolución (DNP), complementada con datos obtenidos de difracción de rayos X de radiación de sincrotrón (RS-DRX), para realizar un análisis estructural de BZCY72 en el rango de temperatura de -263 – 900 °C. El estudio involucra la determinación del grupo espacial y las transiciones de fase con la temperatura, la investigación de la expansión química resultante de la hidratación y la ubicación de los sitios del deuterón. Para ello, se prepararon muestras deuteradas con el fin de evitar la gran sección transversal de dispersión incoherente de los protones a los neutrones térmicos y mejorar la probabilidad de localizar deuterones dentro de la red de óxidos. Los datos obtenidos en las medidas de DNP se recopilaron a una temperatura muy baja (-263 °C) para eliminar la influencia de las interacciones de fonones y reducir los factores térmicos.

7.2. Procedimiento experimental

La composición del material BZCY72 se preparó mediante un procedimiento de citrato, basado en el método Pechini detallado en el apartado 4.1.2 del Capítulo 4. En el mencionado

proceso, el precursor obtenido fue tratado a una temperatura final de 1100 °C, tras diversas etapas intermedias de calentamiento y molienda. El polvo cerámico resultante de la síntesis se preparó en piezas en verde según el proceso de conformado explicado en el apartado 4.2, las cuales fueron cubiertas con polvo de la misma composición para proceder a un tratamiento térmico a 1425 °C durante 4 horas. Las muestras preparadas de este modo se molieron en un mortero de ágata con acetona como medio de dispersión, obteniendo el compuesto cristalino final. Para las medidas de DNP, el polvo preparado fue deuterado mediante un calentamiento a 900 °C, con una rampa de 5 °C·min⁻¹, en una atmósfera de aire burbujeadado a través de D₂O (Apollon Scientific, 99.9%) a temperatura ambiente, seguido de un proceso de estabilización de 2 horas a 900 °C y un enfriamiento hasta temperatura ambiente a 1 °C·min⁻¹.

Las medidas de DNP y de RS-DRX se realizaron según las metodologías experimentales descritas en las secciones 4.4.3 y 4.4.4, respectivamente. Los refinamientos estructurales empleando los datos recogidos se realizaron mediante el método de Rietveld con el programa Fullprof [10].

7.3. Resultados y discusión

7.3.1. Caracterización de la estructura a temperatura ambiente

El patrón obtenido de difracción de neutrones del material BZCY72 a temperatura ambiente reveló una distorsión de la perovskita cúbica, indicada por la presencia de varias reflexiones de superred, que se muestran en la Figura 7.1. Según el método de Woodward y Reaney [11], basado en el trabajo original de Glazer [12], las reflexiones de la superestructura podrían indexarse como $\frac{1}{2}\{ooo\}$, donde “o” representa un índice con un valor impar. Este tipo de indexación es compatible con la inclinación antifase de los octaedros BO₆. Al considerar la relación entre el sistema de inclinación y el grupo espacial, determinada por Howard y Stokes a través del análisis teórico de los grupos [13], se limitaron los posibles grupos espaciales a I4/mcm, Imma y R $\bar{3}c$.

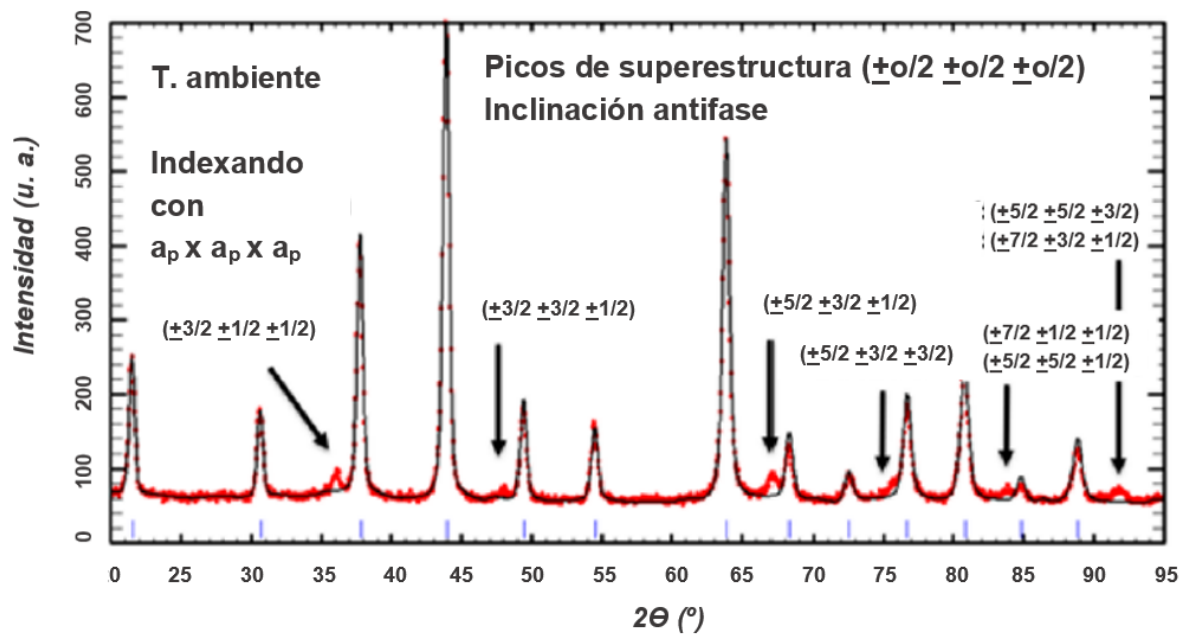


Figura 7.1. Patrón de difracción de neutrones obtenido experimentalmente (círculos rojos) y calculado (línea negra continua) de BZCY72 recopilados a temperatura ambiente, con una longitud de onda incidente de 1.594 Å. Las posiciones de los picos de Bragg están indicadas por las barras verticales. Las flechas indican reflexiones de superestructura con una indexación de $\frac{1}{2}\{ooo\}$ ("o" representa un índice con número impar), resultante de una inclinación antifase.

Con el incremento de la temperatura se produce una disminución de la inclinación octaédrica, durante la transición hacia la simetría cúbica, como se muestra en la Figura 7.2, desde -263°C hasta 300°C , mostrando una intensidad decreciente para la reflexión a $2\theta \approx 36^{\circ}$, que está indexada como (113) en una celda hexagonal. En la Figura 7.3 se puede observar que a 400°C la fase presenta simetría cúbica.

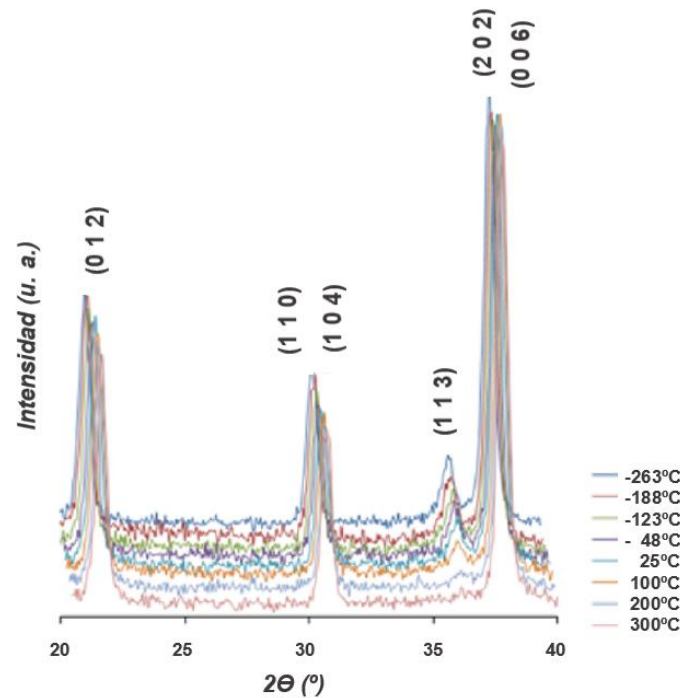


Figura 7.2. Región seleccionada del patrón de difracción de neutrones de BZCY72 en perspectiva, que muestra la intensidad decreciente de la reflexión (113) de la red $R\bar{3}c$ (coordenadas hexagonales) con el aumento de la temperatura, mostrando la transición al grupo espacial $Pm\bar{3}m$.

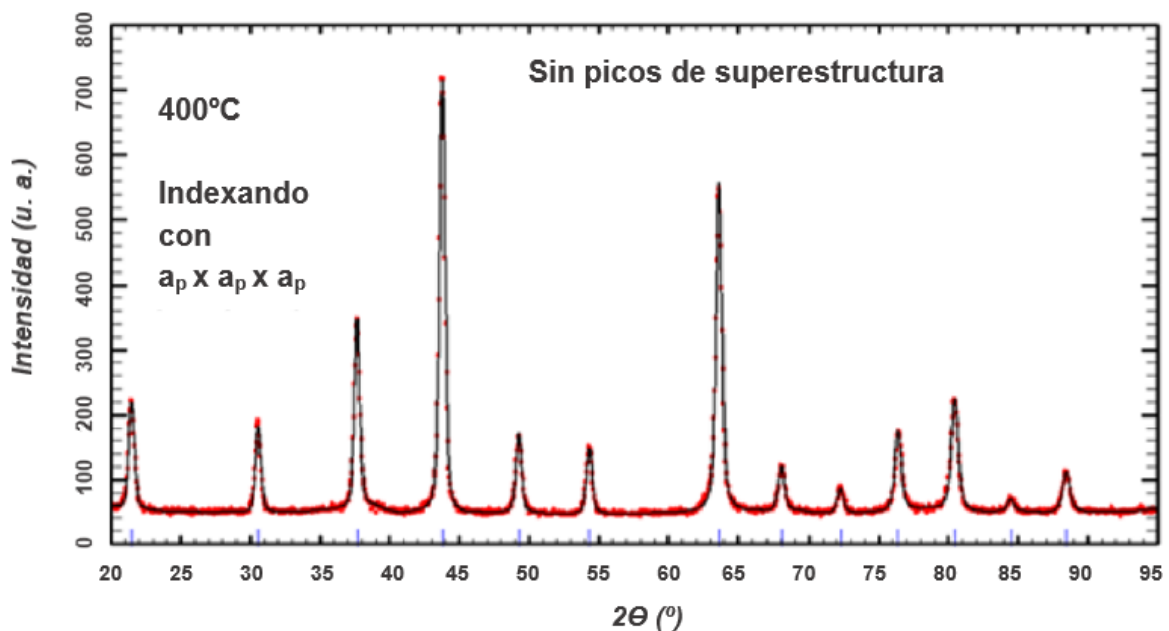


Figura 7.3. Patrón de difracción de neutrones obtenido experimentalmente (círculos rojos) y calculado (línea negra continua) de BZCY72 recopilados a 400 °C, con una longitud de onda incidente de 1.594 Å. Las posiciones de los picos de Bragg están indicadas por las barras verticales.

Debido a que la transición hacia la simetría cúbica tiene lugar de manera continua, ésta se caracteriza por ser de segundo orden. Dado que la transición de $I\bar{m}m$ a $Pm\bar{3}m$ es de primer orden, los posibles grupos espaciales para la estructura a temperatura ambiente, basados en las relaciones de grupo-subgrupo de perovskitas con inclinación octaédrica, se restringieron a $I4/m\bar{c}$ y $R\bar{3}c$ [13]. Se realizaron refinamientos de los datos a temperatura ambiente en estos dos grupos espaciales con la introducción de una ocupación completa de oxígeno, de acuerdo con un material completamente hidratado. Hay que indicar que los factores térmicos anisotrópicos mejoraron significativamente los criterios de calidad del refinamiento. Los parámetros finales mostraron los siguientes valores: $\chi^2 = 1.66$, $R_{wp} = 4.92$ y $R_B = 3.20\%$ en $I4/m\bar{c}$ para 6 parámetros refinados de la estructura (excluyendo los parámetros de perfil); $\chi^2 = 1.32$, $R_{wp} = 4.40$ y $R_B = 1.92\%$ en $R\bar{3}c$ para 7 parámetros refinados. Los resultados indican que el grupo espacial $R\bar{3}c$ es la opción más correcta, en buen acuerdo con el análisis de espectroscopía de Raman y la difracción de rayos X, realizados previamente [9]. En la Figura 7.4 se muestran los patrones DNP observados y calculados, así como su diferencia, para el material BZCY72 a temperatura ambiente, con los detalles estructurales enumerados en la Tabla 7.1.

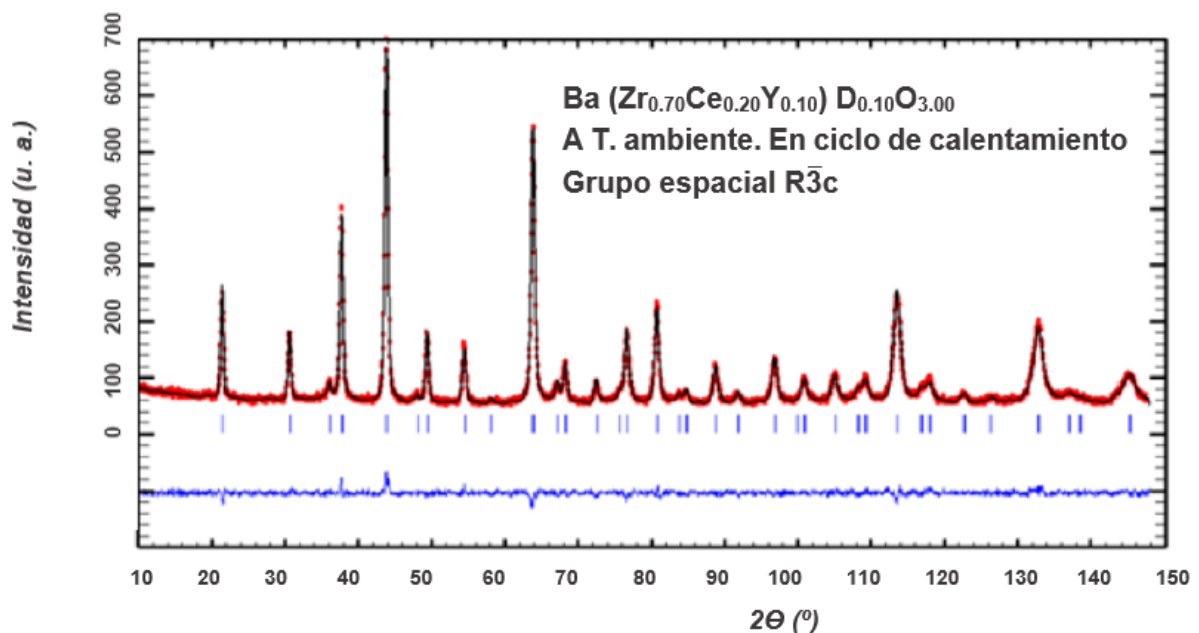


Figura 7.4. Patrón de difracción de neutrones obtenido experimentalmente (círculos rojos), calculado (línea continua negra) y diferencia (línea continua azul en la parte inferior) de BZCY72 recogido a temperatura ambiente utilizando una longitud de onda incidente es 1.594 Å. Las posiciones de los picos de Bragg se indican mediante barras verticales.

Tabla 7.1. Parámetros estructurales, distancias interatómicas seleccionadas y factores de calidad de refinamiento obtenidos para BZCY72 a partir de datos obtenidos de DNP a tres temperaturas representativas.

	<i>(Imma)</i> ^a -263°C	<i>(R3̄c)</i> ^b temperatura ambiente	<i>(Pm3̄m)</i> ^c 400°C
a (Å)	6.0128(6)	6.0258(7)	4.2746(1)
b (Å)	8.490(1)	6.0258(7)	4.2746(1)
c (Å)	6.0210(6)	14.749(3)	4.2746(1)
V (Å ³)	307.36(9)	463.8(1)	78.107(4)
Posición Ba	4e	6a	1b
Z	0.000(2)	-	-
U _{iso} × 100 (Å ²)	0.86(4)	0.70(8)	0.77(5)
Posición Zr/Ce/Y	4b	6b	1a
U _{iso} × 100 (Å ²)	0.42(3)	0.20(8)	0.66(4)
Posición O(1)	4e	18e	3d
x	-	0.4760(2)	-
z	0.5465(5)	-	-
Ocupancias	1.00	1.00	0.9847(5)
U _{iso} × 100 (Å ²)	0.33(4)	1.5(1)	1.6(3)
Posición O(2)	8g	-	3d
y	0.0123(4)	-	-
Ocupancias	1.00	-	-
U _{iso} × 100 (Å ²)	0.33(4)	-	-
Posición D(1)	8i	36f	12h
x	0.132(1)	0.151(4)	0.177(5)
y	-	0.388(6)	-
z	0.604 (1)	0.0455(4)	-
Ocupancias	0.025	0.017	0.00067(5)
U _{iso} × 100 (Å ²)	0.14(6)	1.7(6)	0.9(1)
Posición D(2)	16j	-	-
x	0.106(1)	-	-
y	0.009(1)	-	-
z	0.191(1)	-	-
Ocupancias	0.0125	-	-
U _{iso} × 100 (Å ²)	0.14(6)	-	-
Distancias seleccionadas (Å)	-	-	-
Ba–O(1)	3.020(4) × 2	3.158(1) × 3	3.023(1) × 12
	2.730(8)	2.868(1) × 3	-
	3.290(8)	3.0149(5) × 6	-
Ba–O(2)	3.079(9) × 4	-	-
	2.933(9) × 4	-	-
Zr/Ce/Y–O(1)	2.1408(8) × 2	2.1348(6) × 6	2.1373(1) × 6
Zr/Ce/Y–O(2)	2.1298(8) × 4	-	-
O(1)–D(1)	0.86(3)	0.81(6)	0.76(7)
O(2)–D(2)	0.94(4)	-	-

^a Grupo espacial *Imma*, a -263 °C (No. 74): 4b (0 0 1/2), 4e (0 1/4 z), 8g (1/4 y 1/4), 8i (x 1/4 z), 16j (xyz). $\chi^2 = 1.47$, $R_{\text{exp}} = 3.11\%$, $R_{\text{wp}} = 3.77\%$, $R_B = 1.97\%$, $\rho_{(\text{cristal})}$: 6.184(2) g/cm³.

^b Grupo espacial *R3̄c*, a temperatura ambiente, configuración hexagonal (No. 62): 6a (0 0 1/4), 6b (0 0 0), 18e (x 0 1/4), 36 f (xyz). $\chi^2 = 1.26$, $R_{\text{exp}} = 3.82\%$, $R_{\text{wp}} = 4.30\%$, $R_B = 1.74\%$, $\rho_{(\text{cristal})}$: 6.147(8) g/cm³.

^c Grupo espacial *Pm3̄m*, a 400 °C (No. 221): 1a (0 0 0), 1b (1/2 1/2 1/2), 3d (1/2 0 0), 12h (x 1/2 0). $\chi^2 = 2.42$, $R_{\text{exp}} = 4.09\%$, $R_{\text{wp}} = 6.37\%$, $R_B = 3.50\%$, $\rho_{(\text{cristal})}$: 6.084(5) g/cm³.

7.3.2. Caracterización de la estructura y evolución con la temperatura

La transformación de fase a simetría cúbica con el aumento de la temperatura, evidente según las Figuras 7.2 y 7.3, fue analizada a través del cálculo del ángulo de inclinación octaédrico (ϕ), a partir de la posición de oxígeno refinada de la celda hexagonal [14]. Los resultados, mostrados en la Figura 7.5, indican que la transición a la simetría cúbica $Pm\bar{3}m$ parece estar completa a los 300 °C. La dependencia de ϕ con la temperatura puede proporcionar información sobre el orden de la transición de fase [15]. Como se indicó anteriormente, la naturaleza continua de la transformación de fase al calentar desde -123 °C, con una disminución del ángulo de inclinación a medida que se acerca la temperatura de transición (T_c), indica una transición de fase tricrítica o de segundo orden, en lugar de una transición de primer orden (discontinua), de acuerdo con la relación de grupo-subgrupo de $R\bar{3}c$ y $Pm\bar{3}m$ [13].

La transición tricrítica y la transición continua de segundo orden se pueden identificar mediante la dependencia de ϕ con $(T_c - T)^\beta$, con un exponente β de 0.25 o 0.5, respectivamente. En este caso, la relación lineal entre ϕ^2 y T (Figura 7.5) indica que β se ajusta mejor con el valor 0.5, correspondiente a una transición de fase de segundo orden (también representada como ϕ en el eje “y” secundario en la Figura 7.5).

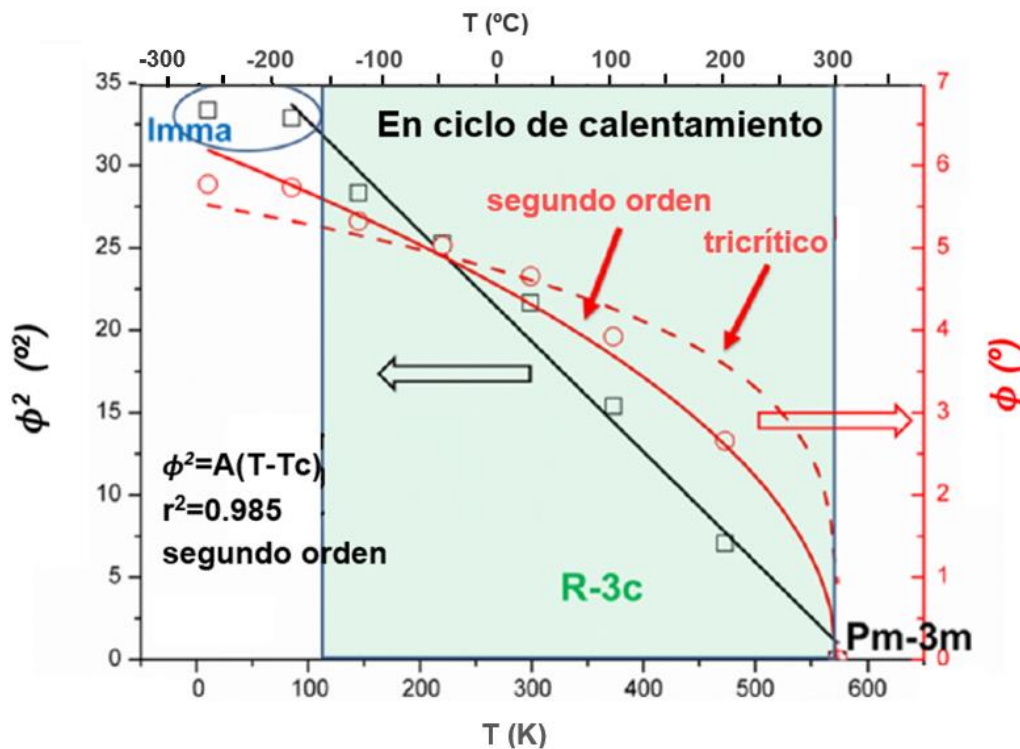


Figura 7.5. Cuadrado del ángulo de inclinación octaédrico (ϕ^2) en función de la temperatura, (cuadrados, eje “y” primario), y ϕ en función de la temperatura (círculos, eje “y” secundario) ajustado con las leyes de potencia $\phi = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{0.25}$ (línea roja discontinua) y $\phi = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{0.5}$ (línea roja sólida), que representan transiciones de fase tricrítica y de segundo orden, respectivamente.

El comportamiento de BZCY72 respecto a la transición $R\bar{3}c$ a $Pm\bar{3}m$ contrasta con el de BaPrO₃, que se ha reportado como tricrítico [16]. En la Figura 7.5 se puede observar que el punto obtenido a -263 °C no se describe con precisión por la relación:

$$\phi = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{0.5} \quad (7.1)$$

Esto es consecuencia de una transición de fase discontinua que tiene lugar entre -188 y -123 °C, como se verá a continuación. El ajuste del patrón experimental de DNP, calculado utilizando el modelo estructural indicado en la Tabla 7.1 para BZCY72 a 400 °C, se muestra en la Figura 7.6.

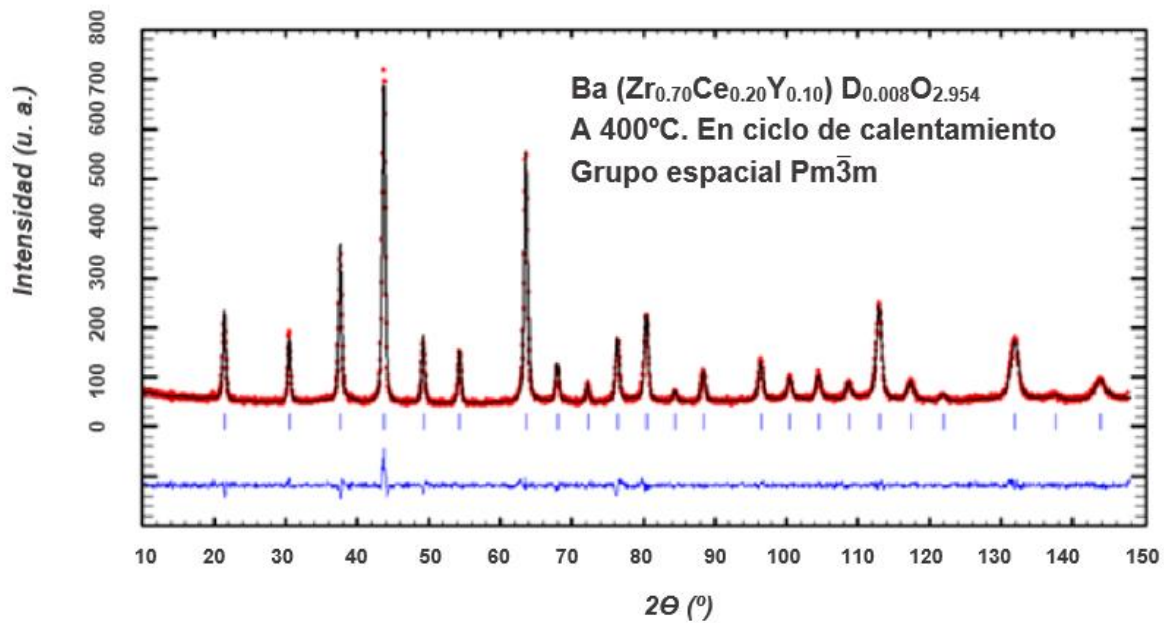


Figura 7.6. Patrón de difracción de neutrones obtenido experimentalmente (círculos rojos), calculado (línea negra continua) y diferencia (línea continua azul en la parte inferior) de BZCY72 recogido a 400°C utilizando una longitud de onda incidente de 1.594 \AA . Las posiciones de los picos de Bragg se indican mediante barras verticales.

En la Figura 7.7 se presenta el volumen a partir de los parámetros pseudocúbicos de la red, revelando una discontinuidad por debajo de -123°C . Por lo tanto, según la teoría de Landau, esta transición probablemente sea de primer orden y, en consecuencia, sin relación de grupo-subgrupo entre los grupos espaciales [13]. En base a la indexación similar de los datos a -263°C (Figura 7.8) con los de la estructura a temperatura ambiente, parece que se produce una transición desde una simetría $I4/m\bar{c}$ o $\text{Im}\bar{m}a$ a $\text{R}\bar{3}c$ por encima de -188°C . La última transformación de fase, desde $\text{Im}\bar{m}a$ a $\text{R}\bar{3}c$, se ha observado previamente en sistemas basados en BaPrO_3 , BaCeO_3 y BaZrO_3 [16-18].

Aunque la secuencia más común es desde $\text{Im}\bar{m}a$ a $I4/m\bar{c}$ a $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, la estabilización de la fase romboédrica intermedia se ha asociado con cationes B más grandes [16]. Los criterios de calidad de refinamiento mejorados en $\text{Im}\bar{m}a$ en comparación con los grupos espaciales $\text{R}\bar{3}c$ o $I4/m\bar{c}$ confirmaron que la simetría ortorrómbica es la elección correcta para la muestra BZCY72 a -263 y -188°C .

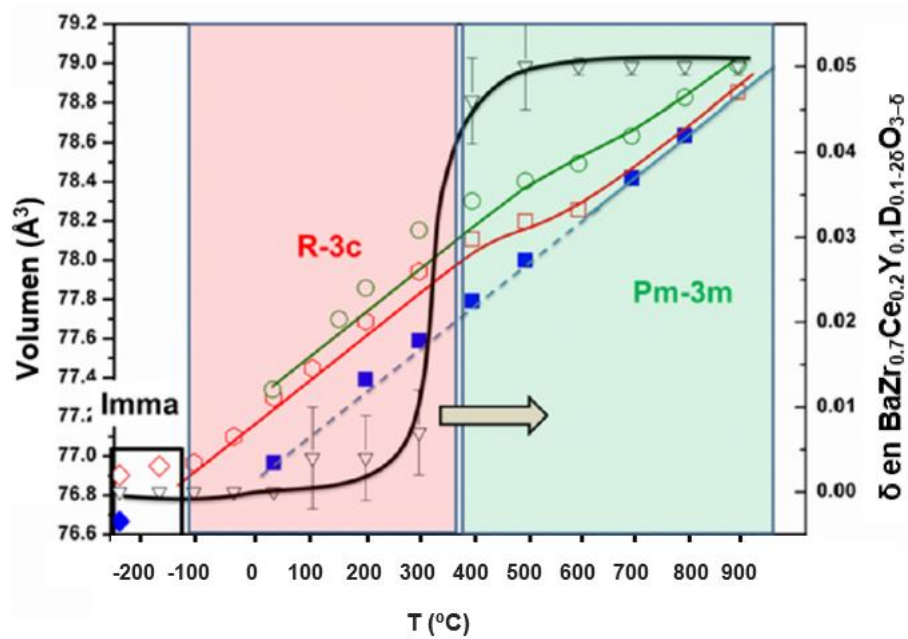


Figura 7.7. Representación, en el eje primario, del volumen de red pseudocúbica de BZCY72 obtenida experimentalmente (símbolos) y calculada (líneas de colores), a partir de los datos de difracción de neutrones en calentamiento (símbolos rojos abiertos) y enfriamiento (símbolos cerrados azules) en vacío, y de los datos de difracción de rayos X de sincrotrón (símbolos verdes abiertos) en calentamiento en aire. Los datos calculados emplean un modelo basado en la expansión térmica y la expansión química debido a la hidratación, adoptando valores de $p\text{H}_2\text{O}$ de 1×10^{-3} y 2×10^{-2} atm para los experimentos de DNP y RS-DRX, respectivamente. La pérdida de oxígeno que ocurre a partir de la fórmula nominal del material hidratado durante el calentamiento, determinada a partir del refinamiento de la ocupación de oxígeno de los datos de DNP, también se muestra con referencia al eje secundario (triángulos negros invertidos, con línea negra como guía visual). Los campos cristalográficos indicados en la gráfica se refieren a los grupos espaciales determinados a partir de los datos de DNP durante el ciclo de calentamiento en vacío.

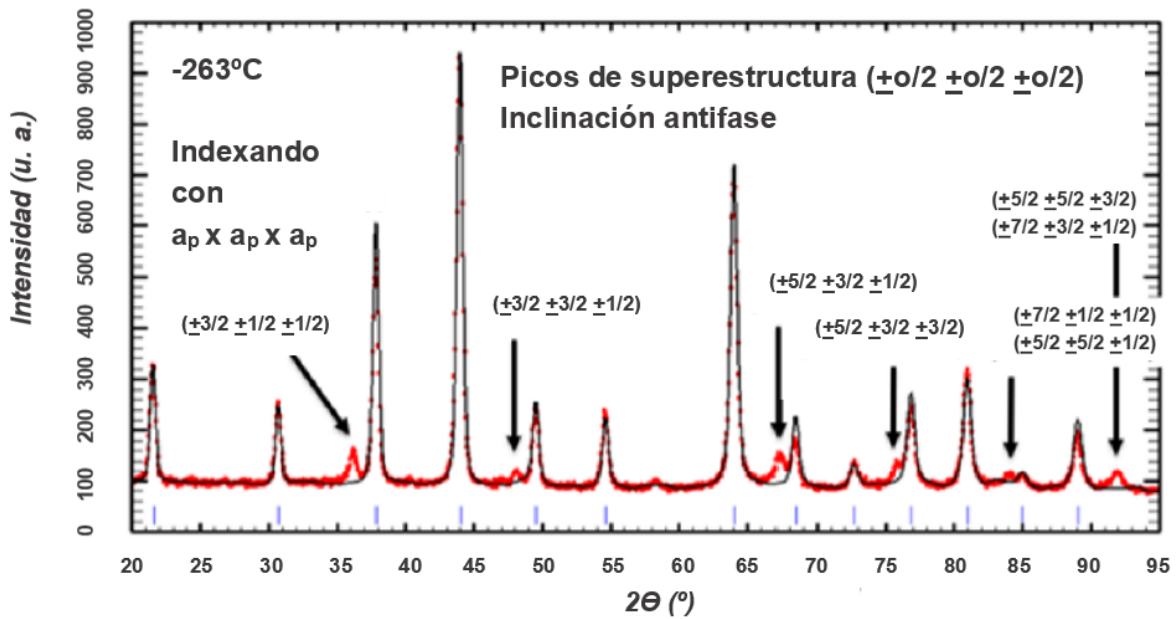


Figura 7.8. Patrón de difracción de neutrones obtenido experimentalmente (círculos rojos) y calculado (línea negra continua) de BZCY72 recopilados a $-263\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una longitud de onda incidente de 1.594 \AA . Las flechas indican reflexiones de superestructura con una indexación de $\frac{1}{2}\{ooo\}$, resultante de una inclinación antifase.

En la Figura 7.9 se muestran los patrones NPD observados y calculados y su diferencia para BZCY72 a $-263\text{ }^{\circ}\text{C}$, con los detalles estructurales enumerados en la Tabla 7.1.

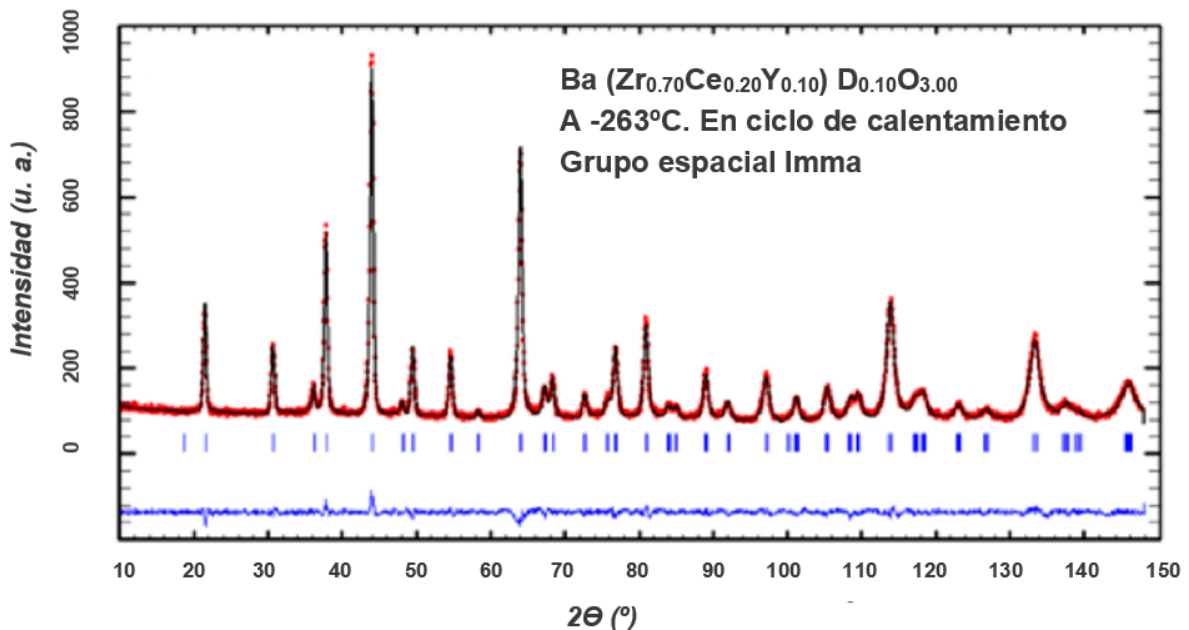


Figura 7.9. Patrón de difracción de neutrones obtenido experimentalmente (círculos rojos), calculado (línea negra continua) y diferencia (línea azul continua en la parte inferior) de BZCY72 a $-263\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando una longitud de onda incidente de 1.594 \AA . Las posiciones de los picos de Bragg se indican mediante barras verticales.

7.3.3. Ubicación de los sitios de deuterón

Para determinar la ubicación de los sitios del deuterón (D) de la muestra deuterada, que son equivalentes a los sitios del protón en una muestra hidratada con H₂O, se calcularon los mapas de densidad nuclear dados para la transformación de Fourier para los datos a -263 °C, con longitudes de onda de neutrones incidentes de 1.04 y 1.594 Å. Esto se realiza con el fin de localizar la falta de densidad de dispersión nuclear que surge de los deuterones, como se ha reportado para varios óxidos conductores de protones [19,20]. En la Figura 7.10 se muestran los mapas de densidad con fuertes picos positivos, consistentes con la longitud de dispersión positiva del deuterio (6.671 fm), a (≈ 0.12 , $\approx 1/4$, ≈ 0.61) y (≈ 0.11 , ≈ 0 , ≈ 0.13), a una distancia razonable de ≈ 1 Å del oxígeno, correspondiente a las posiciones Wyckoff 8i y 16j en el grupo espacial Imma, respectivamente. El refinamiento prosiguió con la inclusión del deuterón en estas dos posiciones cercanas a los sitios O(1) y O(2), con una ocupación ligeramente mayor de la esperada para una hidratación completa, lo que sugiere una ocupación completa de la subestructura de oxígeno como resultado de una hidratación total. El refinamiento final se realizó con una ocupación fija de D de 0.1, lo que dio como resultado parámetros considerablemente mejorados en comparación con el refinamiento sin deuterón; por ejemplo, R_B disminuyó en un 26% (de 2.66% a 1.97%). También se realizó el refinamiento de manera estable de la posición del deuterón a baja temperatura en la transformación a los grupos espaciales de mayor simetría $R\bar{3}c$ y $Pm\bar{3}m$, con el aumento de la temperatura. Los parámetros estructurales finales y los factores de calidad recopilados para el material BZCY72 a -263, 25 y 400 °C, con la inclusión de la posición D, se enumeran en la Tabla 7.1. La distancia final O–D, en el rango de 0.76–0.94(6) Å, está en línea con los valores determinados en sistemas similares tanto por métodos de difracción (0.93 Å para BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} [21], 0.92 Å para BaZr_{0.5}In_{0.5}O_{3-δ} [22], 1.06 Å para BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Sc_{0.2}O_{3-δ} [19]), como por técnicas de simulación atómica (0.98 Å para BaZrO₃ [23]) y por estudios mecánico-cuánticos (0.89–1.05 Å para BaCeO₃ [24]). Las distancias relativamente cortas determinadas a temperaturas más altas pueden deberse a factores térmicos altos y a una menor ocupación del deuterón, produciendo ambos una mayor incertidumbre en las posiciones atómicas.

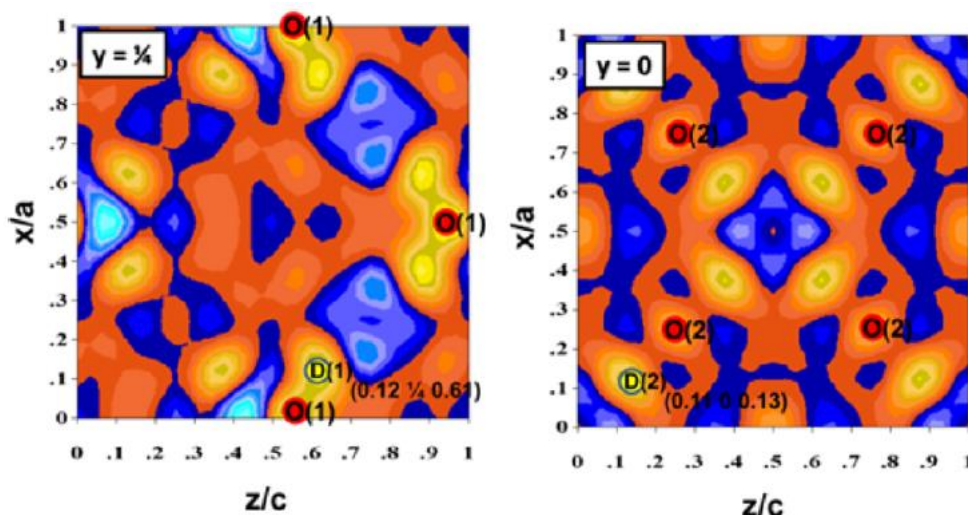


Figura 7.10. Mapas de densidad nuclear de Fourier en el plano ac , calculados para la estructura a $-263\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el grupo espacial $Imma$, a alturas de $y = 0.25$ (imagen izquierda) e $y = 0$ (imagen derecha), que muestra la falta de densidad de dispersión atribuible a los deuterones (D).

En la Figura 7.11 se muestran los diagramas esquemáticos de la ubicación del sitio del deuterón en relación con un octaedro BO_6 en las estructuras $Imma$, $R\bar{3}c$ y $Pm\bar{3}m$. A baja temperatura (con simetría ortorrómbica, de -263 a $-188\text{ }^{\circ}\text{C}$) hay dos sitios de deuterón independientes. El ángulo de torsión de $\text{O-B-O-D}(1)$ es de 22° con el enlace $\text{O-D}(1)$ formando un ángulo de 51° con el enlace O-O que define el borde del octaedro, una ubicación que está cerca de la ruta de rotación en forma de anillo entre unidades octaédricas sugerida por la dinámica molecular cuántica [25]. Esta posición minimiza la repulsión coulombiana de los cationes vecinos en la posición B y Ba^{2+} , ya que los primeros están a una distancia de 2.35 \AA mientras que la separación más corta de Ba^{2+} a deuterón es de 2.31 \AA . Se encontró un sitio similar cerca del borde del octaedro O-O para $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ [22], BCY20 [20] (ambos por difracción de neutrones) y SrZrO_3 [26] (por espectroscopía de relajación de espín de muon). El segundo deuterón $\text{D}(2)$ se encuentra más cerca de un borde octaédrico, con el catión de la posición B más cercano encontrado a una distancia más corta de 1.97 \AA . Sin embargo, los iones Ba^{2+} están ubicados más lejos, a 2.43 \AA , lo que puede compensar el efecto de la distancia $\text{B-D}(2)$ más corta. Esta posición parece ser más similar a la reportada para $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ (BCY20) [20], en la que solo se identificó un sitio en la simetría $Imma$ a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A temperatura ambiente, en el dominio romboédrico, solo existe una posición de deuterón, formando los enlaces O-D ángulos de 51° y 37° con los bordes del octaedro. Las distancias más cortas D-B y D-Ba^{2+} son 2.15 y 2.41 \AA , respectivamente. En la simetría cúbica,

a 400 °C, el único deuterón yace paralelo al plano que bisecta el octaedro formando un ángulo de 45° con el borde del octaedro, a una distancia de 2.68 Å de los cationes de la posición B y una distancia más corta, 2.54 Å, de los cationes Ba²⁺.

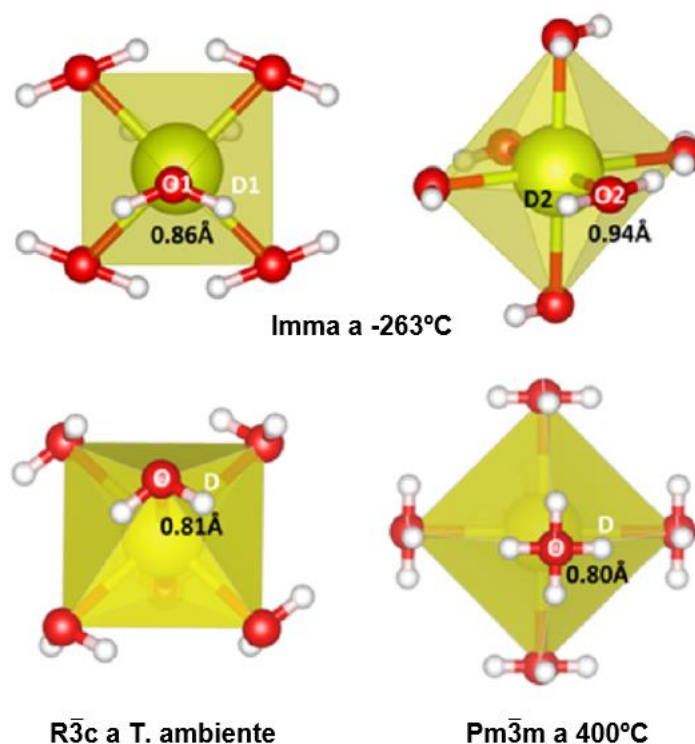


Figura 7.11. Diagramas esquemáticos de la posición D (esferas blancas) en relación con el oxígeno (esferas rojas) y el octaedro BO₆ (amarillo) para tres temperaturas con diferentes simetrías. Hay que tener en cuenta que la ocupación estadística del sitio de la posición D es de 0.1.

7.3.4. Expansión química y térmica

La Figura 7.7, además de revelar la naturaleza discontinua de la transición de fase a baja temperatura de BZCY72, al calentar desde -263 °C en condiciones de bajo vacío, también muestra los datos correspondientes de los parámetros pseudocúbicos de la red durante el ciclo de enfriamiento desde 900 °C, junto con los datos recopilados por RS-DRX al calentar una muestra preparada en aire desde temperatura ambiente. Las gráficas de Vegard exhiben una inconsistencia no lineal en el calentamiento, que se puede atribuir a una contracción resultante de la deshidratación. La pérdida de agua también se puede seguir a través de la ocupación refinada de oxígeno con la temperatura (eje secundario) de acuerdo con la Ecuación 3.2. Un comportamiento similar fue observado previamente para las fases conductoras de protones BaZrO₃ y BaCeO₃ dopadas con Y [27,28]. La temperatura de

inflexión a la celda contraída, aproximadamente 400 °C, ocurre después de la transformación a la simetría cúbica. Al enfriarse en el estado deshidratado, la gráfica de Vegard es lineal hasta temperatura ambiente, con una expansión térmica de $3.82 \times 10^{-5} \text{ \AA} \cdot \text{K}^{-1}$. El valor es ligeramente mayor para el material hidratado, $4.49 \times 10^{-5} \text{ \AA} \cdot \text{K}^{-1}$, en el rango de temperatura ambiente a 400 °C durante el calentamiento. Previamente se observó una tendencia similar en el material $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$, con una expansión térmica mayor en el estado hidratado que para el material seco [28], aunque también se encontró la tendencia opuesta en el mismo trabajo para las fases basadas en BaZrO_3 .

Si bien la transición de fase a la simetría cúbica durante el calentamiento no coincide con la temperatura de deshidratación, es evidente que el estado de hidratación tiene un claro efecto sobre la simetría, como indica el resultado de estabilidad del campo de fase cúbico hasta una temperatura más baja durante el enfriamiento, en el estado deshidratado, representada en la Figura 7.7 (cuadrados azules).

En la Figura 7.12 se muestran los perfiles de difracción observados de la estructura cúbica $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ durante el enfriamiento hasta temperatura ambiente. De nuevo, se observó un comportamiento similar para BCY20 en el calentamiento en aire y el enfriamiento en condiciones de bajo vacío [28]. Sin embargo, la fase BCY pasa por una serie más compleja de transiciones durante el calentamiento y el enfriamiento a través de simetrías ortorrómbicas y monoclinicas. En este caso, se argumentó que la relajación estructural alrededor de los pares dopante-vacante es responsable de la desestabilización de las correspondientes inclinaciones octaédricas de la fase de simetría superior, lo que conduce a un mayor campo de estabilidad para la simetría cúbica en condiciones secas [20].

Anteriormente, se creía mayoritariamente que la formación de vacantes de oxígeno, cargadas positivamente, a través de la pérdida de oxígeno en las redes de óxido conducía a la repulsión electrostática de los cationes circundantes, contribuyendo a la expansión de la red. Sin embargo, simulaciones computacionales recientes indican que la expansión química se produce únicamente por la expansión del radio del catión reducido, mientras que la formación de una vacante de oxígeno conduce a un efecto opuesto de contracción [29]. En el caso de los óxidos conductores de protones, que pierden agua para formar vacantes de oxígeno sin cambios en los estados de valencia de los cationes, el efecto general de la deshidratación es producir la contracción de volumen observada en la Figura 7.7.

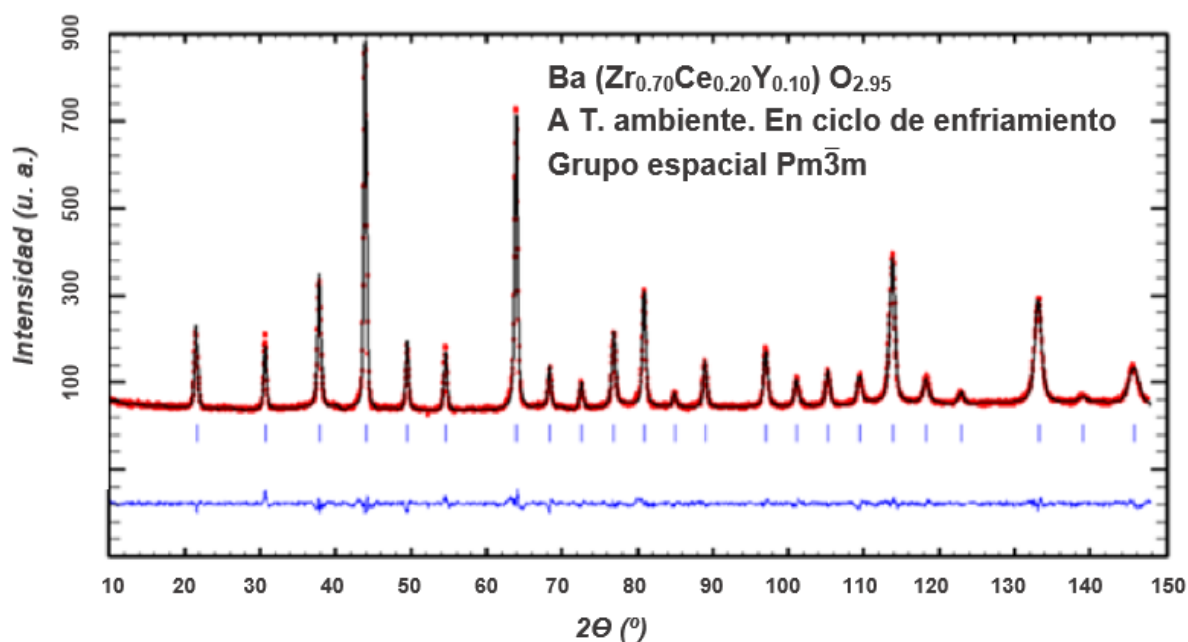


Figura 7.12. Patrón de difracción de neutrones obtenido experimentalmente (círculos rojos), calculado (línea continua negra) y diferencia (línea continua azul en la parte inferior) de BZCY72 recogido al enfriar a temperatura ambiente desde alta temperatura, utilizando una longitud de onda incidente de 1.594 Å. Las posiciones de los picos de Bragg se indican mediante barras verticales.

Un efecto adicional de la deshidratación es un ligero aumento del factor de tolerancia de Goldschmidt de 0.984 (estado hidratado) a 0.985 (estado deshidratado). Para el cálculo del factor de tolerancia, se adoptaron los radios iónicos de Shannon [30], considerando un radio de 1.18 Å para la vacante de oxígeno y un radio de 1.35 Å para OH⁻ [28]. Aunque esta diferencia es muy pequeña, es importante señalar que los dos estados se encuentran a ambos lados de la frontera que marca los campos de inclinación antifásica y de fase cúbica, definida en 0.985, para un gran número de perovskitas [31]. La estabilidad del campo de fase cúbica de BZCY72 a temperaturas más bajas en el estado seco puede, por lo tanto, atribuirse, no solo al efecto de la desestabilización de las correspondientes inclinaciones octaédricas, sino también en parte a factores geométricos, expresados por el hecho de que el factor de tolerancia de Goldschmidt se desplaza a un valor más alto cuando las vacantes de oxígeno no están ocupadas por grupos hidroxilo.

Como se indicó anteriormente en la literatura [28], dicha expansión con la hidratación produce un estrés por compresión significativo en la superficie de la membrana conductora de protones a medida que los vacantes de oxígeno próximas a la superficie se hidratan. Por otro lado, se produce un estrés por tensión en la superficie durante la deshidratación, lo que es un elemento importante que contribuye al fallo mecánico. En nuestro trabajo, el efecto del

estrés se observa claramente a través del análisis de la anchura completa a la media altura (full width half maximum, FWHM) de los picos de difracción de neutrones durante los ciclos de hidratación y deshidratación, mostrados para la reflexión (400) de la subcelda cúbica en la Figura 7.13. Los valores de FWHM disminuyen continuamente al calentar antes de alcanzar un valor bastante estable por encima de la temperatura de deshidratación (aproximadamente a 700 °C). Al enfriar, los valores de FWHM permanecen en un valor consistentemente más bajo, correspondiente a la muestra deshidratada en condiciones secas. Es de resaltar, además, que se observó que la anchura de pico aumentó para todas las reflexiones en el estado hidratado, sin evidencia de una preferencia direccional para la tensión, lo que refleja la expansión isotrópica de la red con la incorporación de moléculas de agua según la Ecuación 3.2.

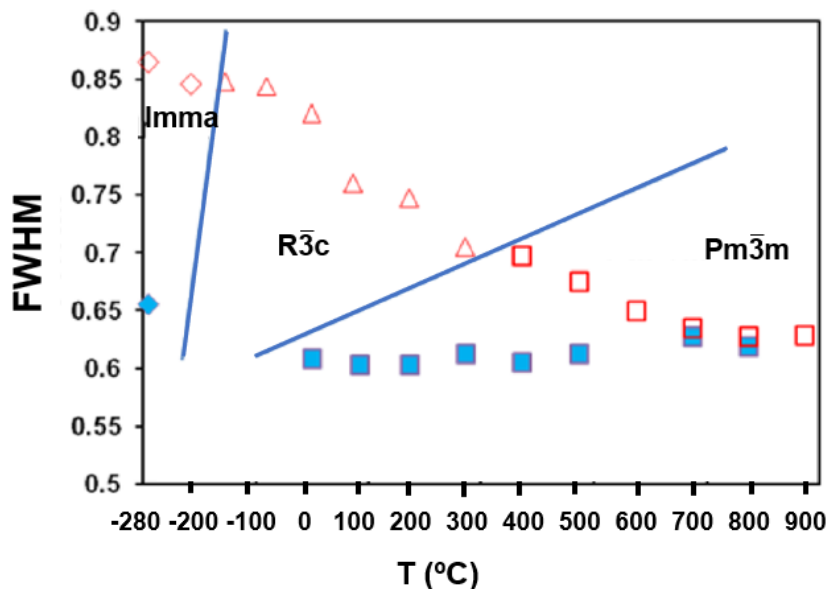


Figura 7.13. Anchura a media altura (FWHM) de la reflexión (400) de la celda cúbica básica durante el calentamiento (símbolos abiertos rojos) y enfriamiento (símbolos cerrados azules) de una muestra de BZCY72 hidratada en condiciones de bajo vacío. Los rombos, los triángulos y los cuadrados hacen referencia a los grupos espaciales Imma , $\text{R}\bar{3}\text{c}$ y $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, respectivamente.

En este sentido, Andersson et al. [28] argumentaron que una distribución heterogénea del agua en la red, debido a una cinética de hidratación lenta, puede contribuir al ensanchamiento de los perfiles de difracción inducido por la tensión. Alternativamente, incluso si los granos están completamente hidratados, puede ser que haya efectos de desorden

provocados por una distribución no homogénea de la inclinación octaédrica, y, de hecho, esto puede estar relacionado con la presencia de agua.

Se realizó una modelización de los efectos de la deshidratación en la estructura cristalina basada en un modelo de química de defectos simple para describir el volumen de la celda unidad en términos de temperatura y contenido de agua [28]. Suponiendo un comportamiento ideal para todas las especies involucradas en el equilibrio de hidratación (Ecuación 3.2), la constante de equilibrio se puede expresar como:

$$K_w = \frac{[OH_0^\cdot]^2}{[V_0^{\cdot\cdot}][O_0^\cdot]p_{H_2O}} = \exp\left(-\frac{\Delta H_M}{RT} + \frac{\Delta S_M}{R}\right) \quad (7.2)$$

La entalpía y entropía molar, ΔH_M y ΔS_M , se tomaron como $-137.95 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $-144.2 \text{ J (mol}\cdot\text{K)}^{-1}$, respectivamente, con la suposición de que la relación Zr:Ce produce una variación lineal en los parámetros termodinámicos entre los valores correspondientes de las fases límite, BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} y BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}, tomados del trabajo publicado por Kreuer [32]. Teniendo en cuenta la conservación de los sitios de oxígeno

$$[O_0^\cdot] + [V_0^{\cdot\cdot}] + [OH_0^\cdot] = 3 \quad (7.3)$$

y que la concentración de dopante $x = Y_B'$ se distribuye únicamente en el sitio B, de modo que la condición de electroneutralidad se puede expresar como

$$2[V_0^{\cdot\cdot}] + [OH_0^\cdot] - x = 0 \quad (7.4)$$

entonces, el contenido de agua se puede determinar a través de [32]:

$$[OH_0^\cdot] = \frac{3K_w \cdot p_{H_2O} - \sqrt{K_w p_{H_2O} (9K_w p_{H_2O} - x [6K_w \cdot p_{H_2O} - 24] + x^2 [K_w \cdot p_{H_2O} - 4])}}{K_w \cdot p_{H_2O} - 4} \quad (7.5)$$

El efecto de la hidratación en la expansión de volumen se analizó siguiendo el enfoque de Marrocchelli et al. [29] y modificado para el caso de óxidos conductores de protones por Andersson et al. [28]. El parámetro de red de la perovskita cúbica se aproxima como:

$$a = 2(\bar{r}_B + \bar{r}_O) \quad (7.6)$$

donde

$$\bar{r}_o = \frac{1}{3} \left[\left(3 - \frac{x}{2} - \frac{y}{2} \right) r_{O_o} + \left(\frac{x}{2} - \frac{y}{2} \right) r_{V_o} + y r_{OH_o} \right] \quad (7.7)$$

con \bar{r}_o y \bar{r}_B representando los radios medios de los iones óxido y de los sitios catiónicos, respectivamente, e $y = [OH^*]$. Se emplearon una vez más los radios iónicos de Shannon [30] con un radio para la vacante de oxígeno $r_{V_o} = 1.18 \text{ \AA}$ y un radio de grupo hidroxilo $r_{OH_o} = 1.35 \text{ \AA}$ [28].

La expansión térmica se modeló con la relación:

$$a_{0,T} = a_{0,300} + \alpha T \quad (7.8)$$

donde $a_{0,T}$ y $a_{0,300}$ se corresponden con el parámetro de celda a la temperatura genérica T y a 300 K, respectivamente, y donde se ha tomado un valor de $\alpha \approx 4 \times 10^{-5} \text{ \AA} \cdot \text{K}^{-1}$, correspondiente al valor medido en el estado deshidratado en el rango de 700 - 900 °C. El modelo se ajustó con un factor de normalización de $\frac{a_{300,expt}}{a_{300,calc}} = 0.989$ donde el numerador y el denominador corresponden a los parámetros de red pseudocúbicos experimentales y calculados a 300 K. Se obtuvo un buen ajuste al aplicar el factor de normalización y una presión parcial de vapor de agua de $p_{H_2O} = 1 \times 10^{-3} \text{ atm}$ para el entorno de difracción (Figura 7.7); este valor de p_{H_2O} es un valor razonable considerando el proceso de desgasificación que tiene lugar durante el experimento DNP, al calentar dentro del contenedor de vanadio.

Para realizar una comparación, también se muestra en la Figura 7.7 el modelo correspondiente a los datos experimentales recopilados en aire por RS-DRX para una muestra BZCY72 enfriada previamente a $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ en aire de laboratorio. Al aumentar la presión parcial de vapor de agua, $p_{H_2O} = 2 \times 10^{-2} \text{ atm}$, se produce un ligero aumento de la temperatura a la cual ocurre la deshidratación, como es de esperar, y la contracción es menos pronunciada que en el caso de la muestra medida a menor p_{H_2O} . Es de destacar que, independientemente de la historia térmica de la muestra, el modelo predice una hidratación completa en ambos casos por debajo de la temperatura de deshidratación. El buen ajuste de los datos modelados indica un alto nivel de hidratación de las muestras BZCY72 a pesar de sus diferentes historias térmicas.

7.4. Conclusiones

La perovskita BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{3-δ} (BZCY72) está emergiendo como una de las candidatas más fuertes para determinadas aplicaciones que requieren el transporte protónico a alta temperatura, como las pilas de combustible cerámicas protónicas, las celdas

electrolizadoras cerámicas protónicas y las membranas de reactores para procesos de deshidrogenación de compuestos orgánicos, como la deshidroaromatización del metano.

Un análisis detallado mediante difracción de neutrones de alta resolución y difracción de rayos X de sincrotrón pone de manifiesto las diferentes complejidades estructurales que presenta este compuesto. Como ocurre con otras perovskitas similares de conducción protónica, la estabilidad de la fase depende en gran medida del grado de hidratación. Para el material hidratado y analizado en el medio experimental de difracción, en bajo vacío, se produce una transición de simetría ortorrómbica a romboédrica al calentar desde -263 °C por encima de -188 °C, seguida de una transición a cúbica al calentar por encima de ≈ 300 °C. Esta última transición se produce por debajo de la temperatura ambiente cuando el proceso se realiza al enfriar desde alta temperatura en estado deshidratado. El estado hidratado se mantiene por encima de la temperatura de transición de fase, y se relaciona con una expansión química de la celda y un ensanchamiento por tensión de los picos de difracción de neutrones, mientras que, por otro lado, se produce una contracción de la celda y el alivio de la tensión al calentar hasta la deshidratación.

Los dos sitios de deuterón de una muestra deuterada a -263 °C (grupo espacial, Imma) son similares a los de otras perovskitas químicamente similares, situándose cerca de un plano que biseca el borde octaédrico O-O a una distancia de ≈ 0.90 Å del oxígeno de enlace y ≈ 2 Å de los sitios vecinos del catión B.

7.5. Referencias

- [1] K. S. Knight, Structural phase transitions, oxygen vacancy ordering and protonation in doped BaCeO₃: Results from time-of-flight neutron powder diffraction investigations. *Solid State Ionics* 145 (2001), 275–294.
- [2] C. J. Howard, K. S. Knight, B.J. Kennedy, E.H. Kisi, The structural phase transitions in strontium zirconate revisited, *Journal of Physics: Condensed Matter* 12 (2000) L677–L683.
- [3] A. Gómez-Pérez, A. J.C. Pérez-Flores, C. Ritter, K. Boulahya, G.R. Castro, F. García-Alvarado, U. Amador, Structure evolution with Sr content of the perovskite-like materials La_{2-x}Sr_xCoTiO₆ (0 ≤ x < 0.5), *Journal of Applied Crystallography* 47 (2014) 745–754.
- [4] I. Antunes, G. C. Mather, J. R. Frade, J. Gracio, D. P. Fagg, D. Stability of Ba(Zr,Pr,Y)O_{3-δ} materials for potential application in electrochemical devices, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 2826–2834.
- [5] I. Antunes, U. Amador, A. Alves, M. R. Correia, C. Ritter, J. R. Frade, D. Pérez-Coll, G. C. Mather, D. P. Fagg, Structure and electrical-transport relations in Ba(Zr,Pr)O_{3-δ} perovskites, *Inorganic Chemistry* 56 (2017) 9120-9131.
- [6] J. F. Basbus, M. D. Arce, J. A. Alonso, M. González, G J. Cuello, M. T. Fernández-Díaz, Z. Sha, S. J. Skinner, L. V. Mognia, A. C. Serquis, In-situ neutron diffraction study of BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-δ} proton conducting perovskite: insight into the phase transition and proton transport mechanism, *Journal of Materials A* 10 (2022) 9037.
- [7] J. F. Basbus, M. D. Arce, H. Troiani, F. Prado, L. Mogni, A. Serquis. Characterization of the high temperature properties of BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Pr_{0.2}O_{3-δ} perovskite as a potential material for PC-SOFCs, *New Journal of Chemistry* 45 (2021) 12957-12965.
- [8] E. L. Colla, I. M. Reaney, N. Setter, Effect of structural changes in complex perovskites on the temperature coefficient of the relative permittivity, *Journal of Applied Physics* 74 (1993) 3414–3425.
- [9] S. Ricote, N. Bonanos, M. C. Marco de Lucas, G. Caboche, Structural and conductivity study of the proton conductor BaCe_(0.9-x)Zr_xY_{0.1}O_(3-δ) at intermediate temperatures, *Journal of Power Sources* 193 (2009) 189–193.
- [10] J. Rodriguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B: Condensed Matter* 192 (1993) 55–69.
- [11] D.I. Woodward, I. M. Reaney, Electron diffraction of tilted perovskites, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* 61 (2005) 387–399.
- [12] A. M. Glazer, Simple ways of determining perovskite structures. *Acta Crystallographica Section A* 31 (1975) 756–762.

- [13] C.J. Howard, H. T. Stokes, Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites, *Acta Crystallographica Section B* 54 (1998) 782–789.
- [14] C. J. Howard, B. J. Kennedy, B. C. Chakoumakos, Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition, *Journal of Physics: Condensed Matter* 12 (2000) 349–365.
- [15] M. Glerup, K. S. Knight, F. W. Poulsen, High temperature structural phase transitions in SrSnO₃ perovskite, *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 507–520.
- [16] C. S. Knee, A. Magrasó, T. Norby, R.I. Smith, R. Structural transitions and conductivity of BaPrO₃ and BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 3238.
- [17] T. Pagnier, I. Charrier-Cougoulic, C. Ritter, G. Lucazeau, A neutron diffraction study of BaCe_xZr_{1-x}O₃, *The European Physical Journal - Applied Physics* 9 (2000) 1–9.
- [18] F. Genet, S. Loridant, C. Ritter, G. Lucazeau, Phase Transitions in BaCeO₃: neutron diffraction and Raman studies, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60 (1999) 2009–2021.
- [19] A. K. Azad, J. T. S. Irvine, Location of deuterium positions in the proton-conducting perovskite BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Sc_{0.2}O_{2.90}·xH₂O by neutron powder diffraction, *Chemistry of Materials* 21 (2009) 215–222.
- [20] A. K. Eriksson Andersson, S. M. Selbach, T. Grande, C. S. Knee, Thermal evolution of the crystal structure of proton conducting BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} from high-resolution neutron diffraction in dry and humid atmosphere, *Dalton Transactions*, 44 (2015) 10834–10846.
- [21] K. Knight, Powder neutron diffraction studies of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} and BaCeO₃ at 4.2 K: A possible structural site for the proton, *Solid State Ionics* 127 (2000) 43–48.
- [22] I. Ahmed, C.S. Knee, M. Karlsson, S.G. Eriksson, P.F. Henry, A. Matic, D. Engberg, L. Börjesson, Location of deuterium sites in the proton conducting perovskite BaZr_{0.50}In_{0.50}O_{3-γ}, *Journal of Alloys and Compounds* 450 (2008) 103–110.
- [23] S. J. Stokes, M. S. Islam, Defect chemistry and proton-dopant association in BaZrO₃ and BaPrO₃, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 6258–6264.
- [24] W. Münch, G. Seifert, K. Kreuer, J. A. Maier, Quantum molecular dynamics study of proton conduction phenomena in BaCeO₃, *Solid State Ionics* 88 (1996) 647–652.
- [25] W. Münch, G. Seifert, K. Kreuer, J. A. Maier, Quantum molecular dynamics study of the cubic phase of BaTiO₃ and BaZrO₃, *Solid State Ionics* 97 (1997) 39–44.
- [26] R. Hempelmann, M. Soettrich, O. Hartmann, R. Wappling, Muon diffusion and trapping in proton conducting oxides. *Solid State Ionics* 107 (1998) 269–280.
- [27] C. Hiraiwa, D. Han, A. Kuramitsu, A. Kuwabara, H. Takeuchi, M. Majima, T. Uda, Chemical expansion and change in lattice constant of Y-Doped BaZrO₃ by hydration/dehydration

- reaction and final heat-treating temperature, *Journal of the American Ceramic Society* 96 (2013) 879–884.
- [28] A. K. E. Andersson, S. M. Selbach, C. S. Knee, T. Grande, Chemical expansion due to hydration of proton-conducting perovskite oxide ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 97 (2014) 2654–2661.
- [29] D. Marrocchelli, S. R. Bishop, H. L. Tuller, B. Yildiz, Understanding chemical expansion in non-stoichiometric oxides: Ceria and zirconia case studies, *Advanced Functional Materials* 22 (2012) 1958–1965.
- [30] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A* 32 (1976) 751–767.
- [31] I. M. Reaney, E. L. Colla, N. Setter, Dielectric and structural characterisation of Ba- and Sr-Based complex perovskites as a function of the tolerance factor, *Japanese Journal of Applied Physics* 33 (1994) 3984–3990.
- [32] K.D. Kreuer, Proton-conducting oxides, *Annual Review of Materials Research* 33 (2003) 333–359.

Capítulo 8

Estudio de las conductividades parciales del compuesto $BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$

Capítulo 8

Estudio de las conductividades parciales del compuesto $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

- 8.1 Introducción
- 8.2 Procedimiento experimental
- 8.3 Resultados y discusión
- 8.4 Conclusiones
- 8.5 Referencias

8. Estudio de las conductividades parciales del compuesto

BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{3-δ}

8.1. Introducción

Numerosas tecnologías de membranas cerámicas que requieren transporte de protones, transporte coiónico (protones e iones óxido) y conducción mixta protónica-electrónica a altas temperaturas, se basan en sistemas de perovskita (ABO₃) con cationes básicos grandes [1,2] explicados en detalle en el apartado 3.1 (Capítulo 3). Las soluciones sólidas de zirconato y cerato de bario (BaCeO₃ y BaZrO₃) son de especial interés, debido al compromiso que poseen entre una conductividad de protones moderadamente alta y una buena estabilidad.

El presente capítulo está dedicado al análisis del compuesto BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{3-δ} (BZCY72), que es considerado habitualmente como la composición optimizada para su utilización en membranas electroquímicas de alta temperatura. Publicaciones recientes se han centrado en este material como candidato para electrolito en una pila de combustible cerámica protónica (PCFC) [3], y como reactor de membrana para síntesis de amoníaco [4] o conversión de metano en aromáticos [5]. El proceso de la deshidroaromatización del metano no oxidativo (MDA) convierte el gas natural en combustibles líquidos transportables como el benceno, donde el análisis de las propiedades conductoras mixtas resulta fundamental para el rendimiento de dichas membranas. En el caso de la MDA, el transporte coiónico es de primordial importancia, ya que, además de transporte de protones, se requiere transporte de iones oxígeno para inhibir la formación excesiva de coque a través de la formación de vapor de agua [5].

Otras aplicaciones de los materiales, como los cátodos de pilas de combustible y las membranas de separación de gases, se benefician de la conducción mixta protónica-electrónica [6], mientras que el transporte puramente protónico es beneficioso para electrolitos en PCFC y celdas electrolizadoras cerámicas protónicas (PCEC) [7]. En consecuencia, el análisis de los números de transporte eléctrico es de considerable importancia para evaluar las condiciones de trabajo de este compuesto en las diferentes aplicaciones electroquímicas.

Para la determinación de las conductividades parciales en conductores mixtos iónicos-electrónicos se pueden emplear una variedad de metodologías mediante técnicas de corriente continua [8]. La mayor complicación asociada a la presencia del transporte de protones ha limitado la determinación de los números de transporte principalmente al método

de la fuerza electromotriz desarrollado en el apartado 3.4 y utilizado anteriormente para para el material SZY-Zn en condiciones oxidantes y reductoras (Capítulo 6).

Una metodología alternativa para la medición de conductividades parciales mixtas de protones, iones oxígeno y huecos electrónicos, fue desarrollado por medio del modelo de la química de defectos y explorando la dependencia de las conductividades parciales en función de pO_2 y pH_2O [10,11], que se encuentra detallado en los apartados 3.1 y 3.5. En este capítulo, se ha empleado este método para el compuesto BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{3-δ} en el intervalo de temperatura de 600 – 900°C, estableciéndose una comparativa con los valores obtenidos por el método de fuerza electromotriz modificado.

8.2. Procedimiento experimental

Se preparó el compuesto BZCY72 mediante un proceso de citrato, basado en el método Pechini detallado en el apartado 4.1.2 y la Figura 4.5 (Capítulo 4). El polvo cerámico resultante de la síntesis se preparó en piezas en verde según el proceso de conformado detallado en el apartado 4.2, el cual consistió en un prensado de uniaxial, seguido de un prensado isostático de aproximadamente 190 MPa. Las muestras fueron sinterizadas según se detalla en el apartado 4.3 a una temperatura de 1650 °C. Las técnicas empleadas para la caracterización del compuesto se detallan en el apartado 4.4. En concreto, se realizó la caracterización estructural y microestructural mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, mientras que la caracterización de las componentes eléctricas de transporte fue realizada mediante espectroscopía de impedancias bajo diferentes condiciones de temperatura, pO_2 y pH_2O , siguiendo la metodología detallada en las secciones 3.5 y 4.7.3.

8.3. Resultados y discusión

8.3.1. Caracterización de fases y microestructura

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X de sincrotrón y difracción de neutrones muestran que BCZY72 tiene simetría romboédrica a temperatura ambiente (grupo espacial, $R\bar{3}c$), transformándose en cúbica ($Pm\bar{3}m$) alrededor de 300 °C. En el Capítulo 7 se detalló en profundidad la caracterización estructural realizada utilizando estas técnicas de medidas.

En la Figura 8.1 se muestra una vista transversal obtenida por microscopía electrónica de barrido de una superficie de fractura de BZCY72 sinterizado a 1650 °C, donde se observa que la cerámica está libre de grietas y porosidad abierta, con un tamaño de grano medio en el rango de $\approx 2 - 4$ micrómetros.

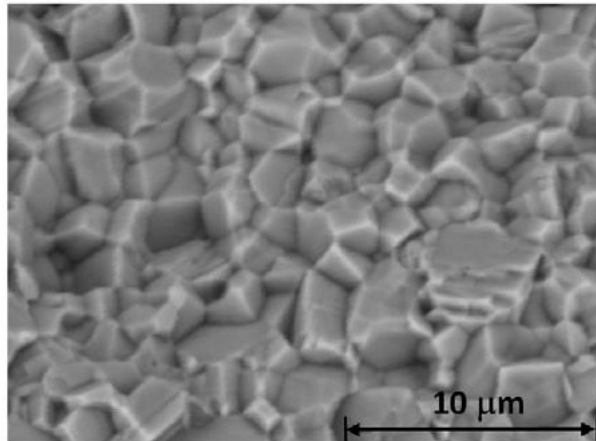


Figura 8.1. Imagen de microscopía electrónica de barrido de una fractura transversal de la membrana BZCY72 sinterizada a 1650 °C.

8.3.2. Estudio de la conductividad total y conductividades parciales

8.3.2.1. Conductividad total

En la Figura 8.2 se muestra la conductividad eléctrica de BZCY72 en el intervalo de temperatura de 250 – 900 °C para condiciones secas y húmedas en atmósferas de O_2 , aire, N_2 y 10% H_2 : 90% N_2 . En la Figura 8.2(a) se observa una mayor conductividad en condiciones secas para las atmósferas de mayor carácter oxidante, lo que indica una presencia manifiesta de portadores de huecos electrónicos, en todo el rango de temperatura, excepto para la medida realizada en H_2 a las temperaturas más bajas. Sin embargo, en la Figura 8.2(b), dicha tendencia sólo se observa en el rango de 450 – 900 °C en atmósferas húmedas, lo que sugiere la presencia no despreciable de protones a temperaturas más bajas, donde la conductividad es muy similar para N_2 , aire y O_2 .

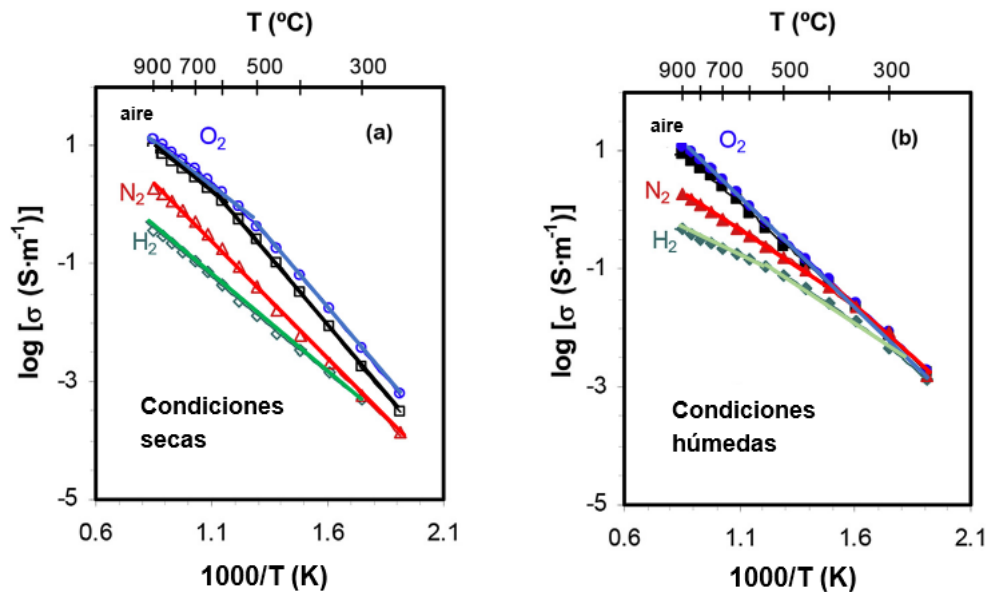


Figura 8.2. Representación de Arrhenius de la conductividad eléctrica obtenida en condiciones secas (a) y húmedas (b) de O₂, aire, N₂ y 10%H₂: 90%N₂.

Esto se aprecia más claramente en la Figura 8.3, que proporciona una comparación entre los resultados obtenidos en atmósferas secas y húmedas del mismo gas. Para todos los gases, se observa una mayor conductividad en condiciones húmedas en el rango de temperatura intermedio-bajo, mientras que la conductividad en atmósferas secas y húmedas converge a alta temperatura. Este comportamiento es típico de la presencia de especies protónicas a bajas temperaturas, que son expulsadas del material cuando la temperatura aumenta, debido al carácter exotérmico de la reacción de hidratación (Ecuación 3.2). Conforme aumenta el carácter oxidante de la atmósfera, la confluencia de los valores de conductividad en atmósferas húmedas y secas ocurre a temperaturas más bajas. Esto es una clara indicación de la mayor influencia de los huecos electrónicos al aumentar pO_2 para una temperatura fija, lo que disminuye las diferencias entre las medidas obtenidas en atmósferas secas y húmedas. De este modo, sólo se observan pequeñas diferencias entre las medidas en atmósferas de O₂ seco y húmedo, perceptibles a temperaturas muy bajas, donde la concentración de especies electrónicas debe ser considerablemente menor, debido a la entalpía endotérmica asociada con la creación de huecos electrónicos según la Ecuación 3.5.

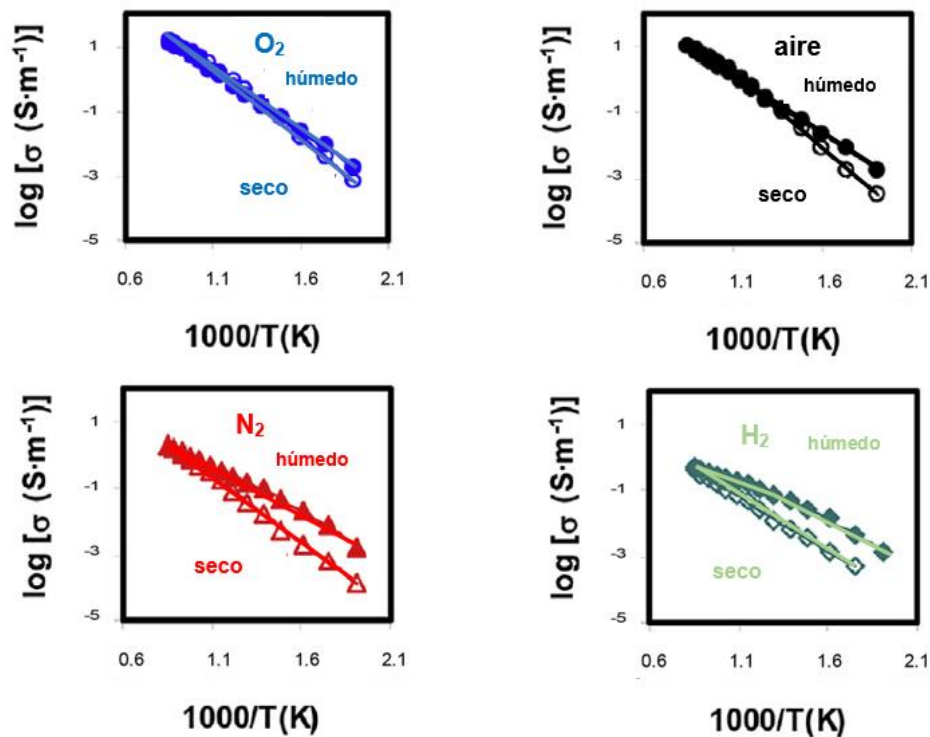


Figura 8.3. Comparativa de las conductividades eléctricas totales de BZCY72 en atmósferas secas y húmedas de O₂, aire, N₂ y 10%H₂: 90%N₂.

8.3.2.2. Conductividades parciales

En la Figura 8.4 se muestra la conductividad eléctrica en función de la presión parcial de oxígeno en condiciones húmedas de $p_{H_2O} \approx 0.022$ atm en el rango 600 – 800 °C. En condiciones isotérmicas, la conductividad es esencialmente constante en el rango de atmósferas muy reductoras (H₂/N₂), sugiriendo el predominio de portadores iónicos en el transporte eléctrico. Por otro lado, se observa que desde condiciones reductoras moderadas (atmósfera de N₂, $p_{O_2} \approx 10^{-5}$ – 10^{-4} atm) a condiciones oxidantes (atmósferas de O₂/N₂, $p_{O_2} \approx 0.1$ – 1 atm), la conductividad total aumenta bruscamente con la p_{O_2} , como resultado de la conductividad dominante asociada a los huecos electrónicos.

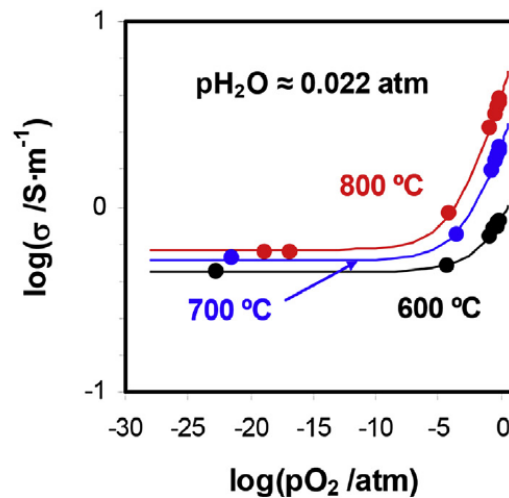


Figura 8.4. Representación log-log clásica de la dependencia de la conductividad eléctrica en función de pO_2 para un valor fijo de $pH_2O \approx 0.022$ atm, a 600, 700 y 800 °C.

La Figura 8.5 muestra una representación alternativa de los resultados de conductividad y pO_2 según la Ecuación 3.89. En ella se refleja claramente la presencia de huecos electrónicos en el comportamiento lineal de σ vs $pO_2^{1/4}$, donde la intercepción con el eje de ordenadas corresponde al valor de la conductividad iónica total y la pendiente está directamente relacionada con la contribución de huecos electrónicos (Ecuaciones 3.88 y 3.89, Capítulo 3). La disminución de la pendiente al disminuir la temperatura refleja una menor conductividad electrónica, principalmente como resultado de una menor movilidad.

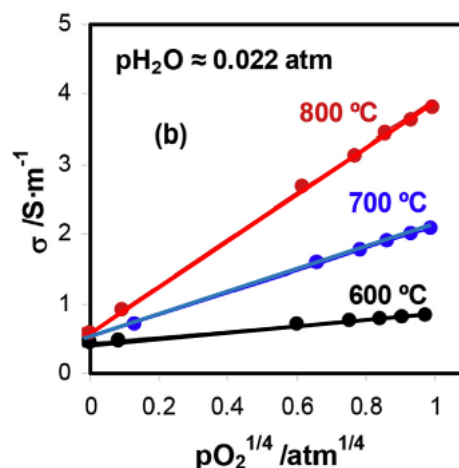


Figura 8.5. Representación alternativa de la dependencia de la conductividad eléctrica en función de pO_2 para un valor fijo de $pH_2O \approx 0.022$ atm, a temperaturas de 600, 700 y 800 °C, según la Ecuación 3.89.

En la Figura 8.6 se muestra el efecto de la humidificación en el transporte eléctrico a 600 °C. En condiciones reductoras (Figura 8.6(a)) la conductividad total aumenta en un factor de ≈ 2 cuando la p_{H_2O} aumenta de 0.0022 a 0.022 atm, resaltando la importante contribución de los protones en la región iónica a esta temperatura. En la región moderadamente reductora (Figura 8.6(b)), se observa que la tendencia va disminuyendo progresivamente a medida que aumenta p_{O_2} , produciéndose un cambio de tendencia a altas p_{O_2} , donde el transporte eléctrico es mayor en las condiciones más secas.

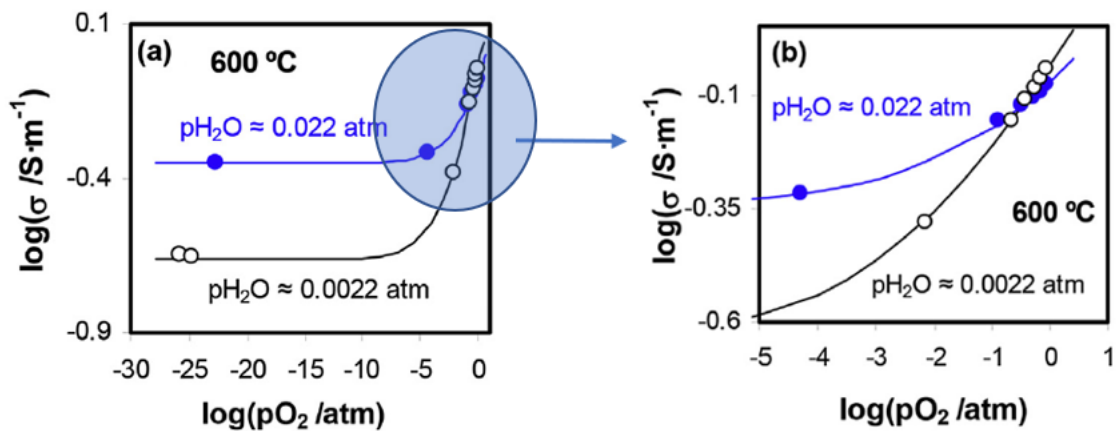


Figura 8.6. (a) Representación logarítmica clásica del efecto de la humidificación sobre la dependencia la conductividad eléctrica con p_{O_2} a 600 °C, para $p_{H_2O} \approx 0.022$ y 0.0022 atm, desde condiciones muy reductoras a condiciones oxidantes; (b) ampliación de la representación logarítmica clásica en el rango entre las condiciones moderadamente reductoras y las condiciones oxidantes.

Esta transición se observa claramente en la Figura 8.7, donde la mayor pendiente en condiciones más secas indica una mayor componente electrónica tipo p, y el menor valor en la intersección con el eje de ordenadas se asocia con una conductividad iónica menor que la observada en condiciones más húmedas. El buen ajuste de los datos experimentales y el modelo que determina la dependencia con p_{O_2} según la química de defectos (Ecuación 3.89), se aprecia a través de las líneas continuas mostradas en las Figuras 8.5 – 8.7.

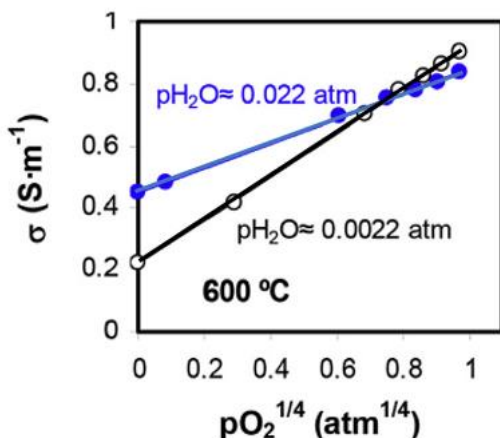


Figura 8.7. Representación de σ vs $pO_2^{1/4}$ de acuerdo con la Ecuación 3.89 a 600 °C, para $pH_2O \approx 0.022$ y 0.0022 atm.

Los valores de σ_h^0 y α pueden obtenerse a partir de los dos valores experimentales de las pendientes (b) a $pH_2O \approx 0.022$ y 0.0022 atm, considerando la Ecuación 3.91 y resolviendo un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas. De este modo, empleando estas constantes, se determinó la conductividad electrónica según la Ecuación 3.83 y la constante de equilibrio de hidratación (K_w) según la Ecuación 3.84. Estos últimos valores, que se enumeran en la Tabla 8.1 obtenidos a diferentes temperaturas, exhiben una dependencia de tipo Arrhenius con la inversa de temperatura, como se puede observar en la Figura 8.8, lo que sugiere una entalpía de hidratación independiente de la temperatura, determinada a partir de la Ecuación 3.92, con un valor $\Delta H_{hyd} \approx -109$ kJ mol⁻¹.

Tabla 8.1. Valores de la constante de equilibrio de las reacciones de hidratación obtenidas a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	K_w (atm ⁻¹ cm ⁻³)
900	0.61
800	2.83
700	5.88
600	36.31

Este valor se encuentra dentro del rango de -93 kJ mol⁻¹ a -125 kJ mol⁻¹ reportado anteriormente para un sistema similar [12], y entre los valores de -79.5 kJ mol⁻¹ y -163.3 kJ mol⁻¹, respectivamente obtenidos para los miembros finales de la solución sólida, BaZr_{0.9}Y_{0.1}O₃ y BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}. Los valores de entalpías de hidratación más negativas para composiciones con mayor contenido de cerio, publicadas previamente [12,13], han sido justificados sobre la

base de una estructura más abierta y más básica cuando el contenido de cerio en el sitio B de la perovskita aumenta [14,15].

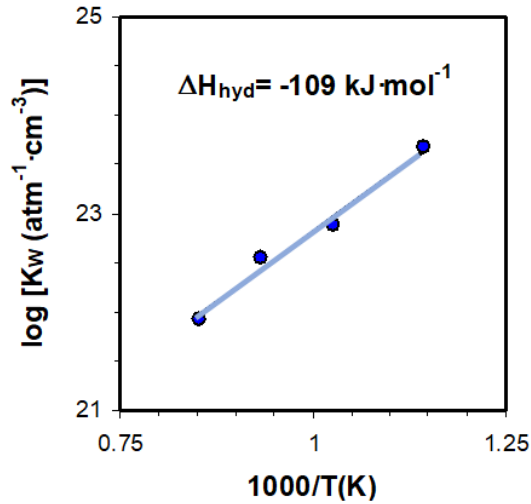


Figura 8.8. Representación de la dependencia con la temperatura de la constante de equilibrio de hidratación.

El valor determinado de α se sustituyó en la Ecuación 3.90, mediante el uso de las Ecuaciones 3.81 y 3.82, de acuerdo con:

$$a = \sigma_H^0 \left[\left(1 + \frac{\alpha}{p_{H_2O}} \right)^{1/2} - 1 \right] \frac{p_{H_2O}}{(1+\alpha)^{1/2} - 1} + \sigma_V^0 \left[\left(1 + \frac{\alpha}{p_{H_2O}} \right)^{1/2} - 1 \right]^2 \frac{p_{H_2O}}{\alpha} \quad (8.1)$$

para las dos condiciones de p_{H_2O} , y se calcularon los valores σ_H^0 y σ_V^0 . El proceso completo se realizó en cada temperatura de medida en el rango 600 – 900 °C para determinar las conductividades de los distintos portadores de carga mediante las Ecuaciones 3.81 – 3.83.

En la Figura 8.9 se muestran ejemplos de las conductividades parciales de las diferentes especies en función de la p_{H_2O} para dos condiciones fijas de p_{O_2} (0.2 y 10^{-5} atm) a 600 y 800 °C. En la Figura 8.9(a), se muestra que la conductividad total a 800 °C en condiciones oxidantes de $p_{O_2} = 0.2$ atm está gobernada principalmente por la componente electrónica, incluso para valores relativamente elevados de humidificación ($p_{H_2O} \leq 0.1$ atm). El dominio del transporte electrónico a alta temperatura se debe tanto a la alta concentración de huecos, como a la entalpía negativa de la reacción de hidratación, conduciendo a una baja concentración de portadores protónicos. Por otro lado, la contribución eléctrica asociada a los iones óxido permanece por debajo de la de los protones para $p_{H_2O} \geq 0.002$ atm, lo que indica

que la presencia de los protones no es despreciable a temperaturas tan altas como 800 °C, principalmente para altos grados de humidificación.

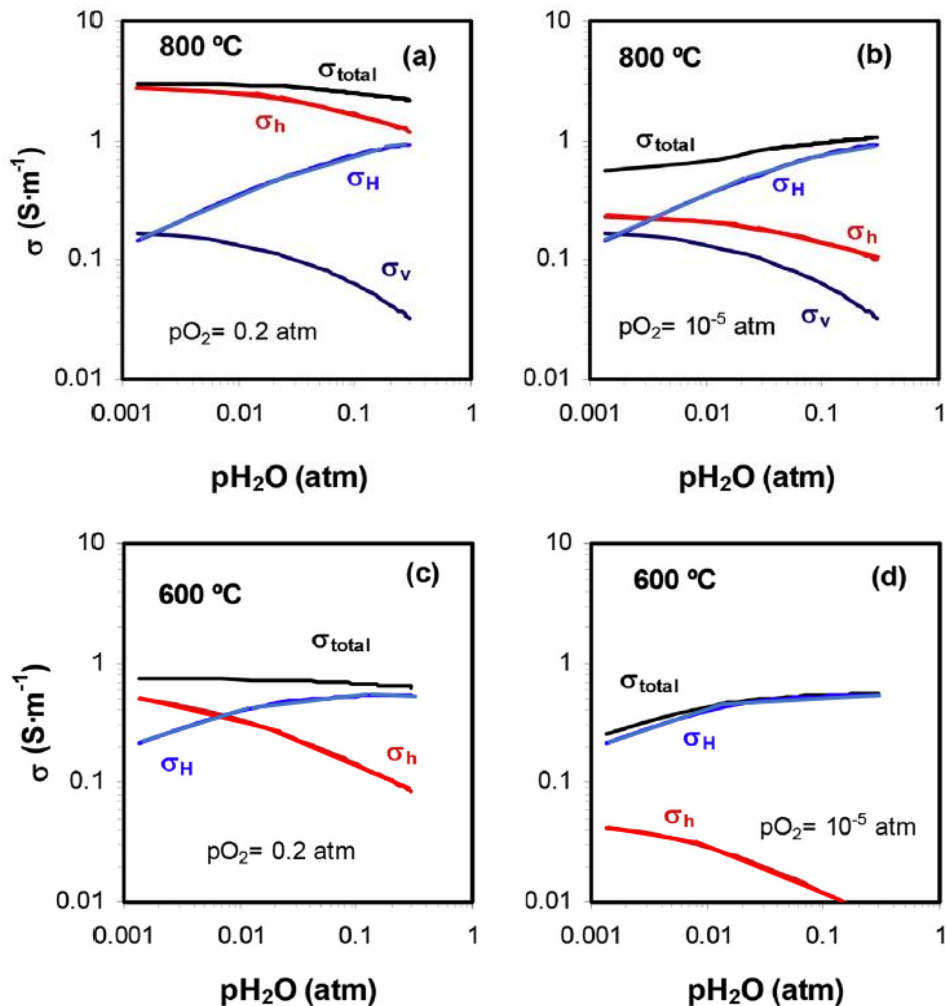


Figura 8.9. Representación de las conductividades parciales de iones óxido, protones y huecos electrónicos en función de p_{H_2O} a 800°C ((a) y (b)) y 600°C ((c) y (d)); $p_{O_2} = 0.2$ atm para (a) y (c), y $p_{O_2} = 10^{-5}$ atm para (b) y (d).

Aunque la conductividad protónica aumenta con la p_{H_2O} , ésta permanece por debajo de la conductividad electrónica para al menos $p_{H_2O} \approx 0.4$ atm. En la Figura 8.9(b) se muestra que la conductividad de huecos electrónicos, al reducir el valor de $p_{O_2} \approx 10^{-5}$ atm (un valor similar al de una atmósfera de N_2), disminuye en más de un orden de magnitud, lo que modifica considerablemente el carácter de la conducción mixta del material. Es interesante resaltar que las conductividades parciales de las diferentes especies permanecen dentro del mismo orden de magnitud para $p_{H_2O} \approx 0.001 - 0.01$ atm, mientras que la conductividad total pasa a estar dominada principalmente por la contribución protónica para $p_{H_2O} > 0.06$ atm.

Al disminuir la temperatura, se espera que las movilidades de todas las especies disminuyan, como consecuencia de su carácter de activación térmica, reduciendo la conductividad, como se observa para σ_h y σ_V en las Figuras 8.9 (c) y (d). Sin embargo, la concentración de protones aumenta a temperaturas más bajas, debido a una mayor constante de equilibrio de hidratación para la Ecuación 3.2 (Tabla 8.1). Esto tiene el efecto de producir sólo un moderado cambio en la conductividad protónica en el intervalo de 600 – 800 °C como se puede observar en la Figura 8.9. Como consecuencia, el transporte de protones se convierte en la principal componente de transporte a 600 °C para $p_{H_2O} \geq 0.01$ atm, en condiciones oxidantes de $p_{O_2} = 0.2$ atm (Figura 8.9(c)). Además, a la misma temperatura, la conductividad total está completamente dominada por la contribución protónica en condiciones moderadamente reductoras ($p_{O_2} \approx 10^{-5}$ atm) incluso para valores de humidificación muy bajos ($p_{H_2O} \approx 0.001$ atm), como se observa en la Figura 8.9 (d). Hay que resaltar que a 600 °C, la conductividad de iones óxido es muy baja y se ve muy afectada por la incertidumbre experimental, por lo que no se ha representado en las Figuras 8.9 (c) y 8.9 (d).

Las representaciones de Arrhenius de las diferentes componentes de la conductividad se presentan en las Figuras 8.10 (a) y (b), para una humidificación fija de $p_{H_2O} = 0.022$ atm bajo las condiciones de p_{O_2} de 0.2 y 10^{-5} atm, respectivamente. Se confirma el carácter de conductor mixto protónico-electrónico a $p_{O_2} = 0.2$ atm para temperaturas inferiores a 700 °C (Figura 8.10 (a)), mientras que para $p_{O_2} = 10^{-5}$ atm se observa una contribución protónica mayoritaria por debajo de 750 °C (Figura 8.10 (b)). La conductividad protónica permanece prácticamente constante en el intervalo 600 – 800 °C para ambos niveles de oxidación, mientras que la componente de iones óxido es sólo relevante para el transporte total a temperaturas de al menos 800 °C, bajo atmósferas reductoras.

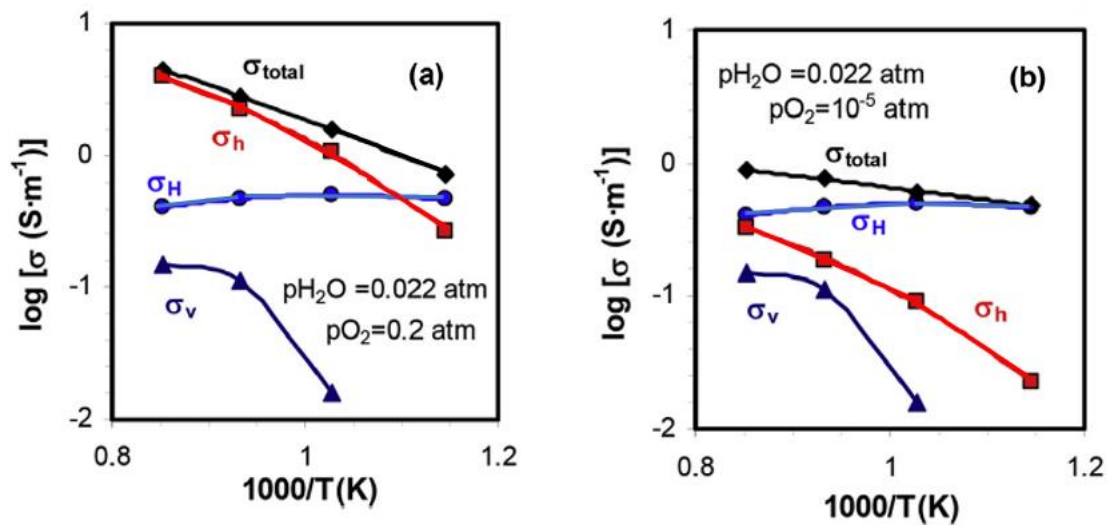


Figura 8.10. Representación de Arrhenius de las conductividades parciales para $p\text{H}_2\text{O} = 0.022 \text{ atm}$, con las condiciones de (a) $p\text{O}_2 = 0.2 \text{ atm}$ y (b) $p\text{O}_2 = 10^{-5} \text{ atm}$.

8.3.3. Números de transporte eléctrico

Los números de transporte eléctrico de las diferentes especies de conducción se determinan a partir de las conductividades parciales de cada una, de acuerdo con la Ecuación 3.37, en las condiciones de trabajo correspondientes. Por otro lado, con el fin de comprobar la validez de los resultados, se han evaluado los números de transporte eléctrico mediante el procedimiento desarrollado previamente para el análisis del material SZY-Zn-1500 (Capítulo 6) basado en el método de fuerza electromotriz modificado, descrito en el apartado 3.4, Capítulo 3 [9]. Para realizar las medidas de fuerza electromotriz, la muestra se situó en paralelo con una resistencia auxiliar variable y se establecieron gradientes de $p\text{O}_2$ y $p\text{H}_2\text{O}$, de acuerdo con la metodología detallada previamente, según se muestra de forma muy simplificada en la Figura 8.11.

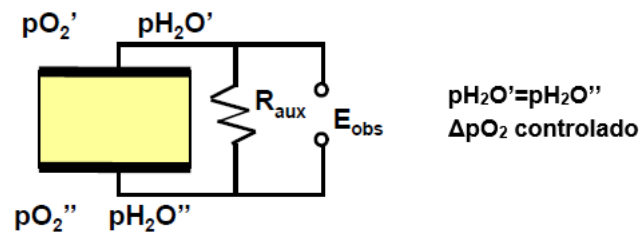


Figura 8.11. Configuración simplificada de la muestra con presencia de una resistencia variable en paralelo, bajo diferentes condiciones de gradientes controlados de pO_2 y pH_2O . La fuerza electromotriz resultante se ajusta de acuerdo al modelo desarrollado en la sección 3.4.

En la Figura 8.12 se muestran los números de transporte protónico y electrónico determinados a partir del método de fuerza electromotriz modificado, junto con los números de transporte determinados a partir de la teoría de la química de defectos.

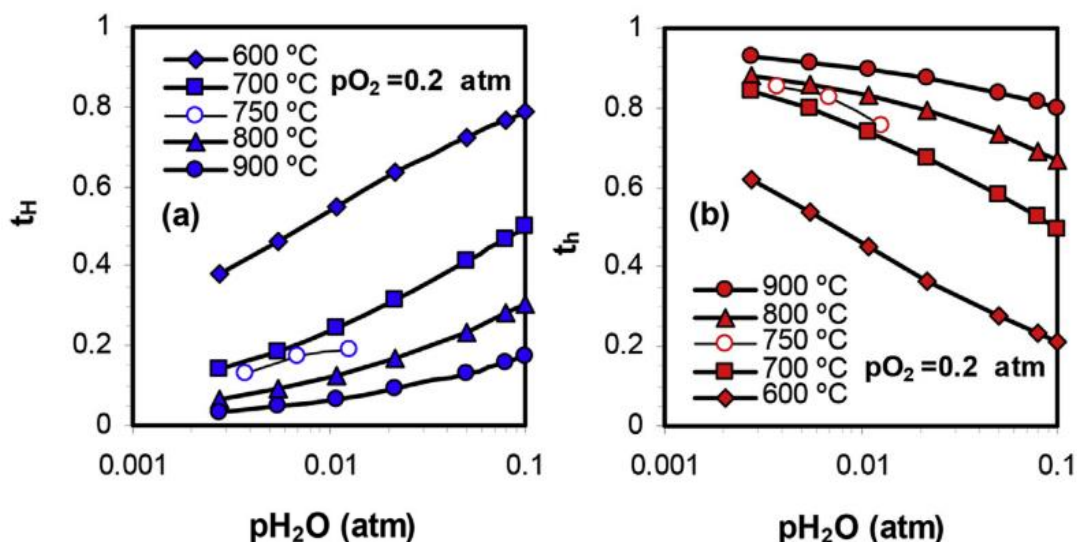


Figura 8.12. Representación del número de los números transporte protónico (a) y electrónico por huecos (b), determinados por el modelo de química de defectos (símbolos con relleno) y empleando el método de fuerza electromotriz modificado (símbolos sin relleno) en función de la pH_2O , para $pO_2 = 0.2$ atm.

Aunque las dos metodologías se aplicaron a diferentes temperaturas, se puede observar que existe una buena concordancia entre los resultados obtenidos independientemente, apoyando la validez de ambos modelos. Los números de transporte iones óxido determinados por el método de fuerza electromotriz fueron inferiores a 0.05, pero

en este caso la incertidumbre puede ser considerable, teniendo en cuenta la muy baja conductividad de iones óxido que presenta el material bajo las condiciones estudiadas.

En las condiciones oxidantes de $pO_2 = 0.2$ atm, BZCY72 exhibe un carácter de conducción mixta protónica-electrónica, con un aumento del número de transporte protónico y una disminución del número de transporte electrónico tipo p al aumentar pH_2O , una tendencia que es especialmente evidente a las temperaturas más bajas (Figura 8.12).

El número de transporte electrónico tipo p es superior a 0.67 para temperaturas ≥ 700 °C y $pH_2O < 0.02$ atm. Sin embargo, este valor disminuye rápidamente a $t_h \approx 0.37$ a la temperatura de 600 °C con una presión parcial de vapor de agua de $pH_2O \approx 0.02$ atm, siendo el número de transporte protónico $t_H \approx 0.63$ en las mismas condiciones. Para alcanzar un número de transporte protónico $t_H \approx 0.8$ se requieren niveles de humidificación de $pH_2O \approx 0.1$ atm y $pO_2 = 0.2$ atm a una temperatura de 600 °C. Hay que resaltar que previamente Ricote et al. [16] estimaron valores de t_H en el rango 0.64 – 1.00 para la misma composición, utilizando un efecto isotópico de entre 1.4 y 1.8 a 600 °C, en condiciones de oxidación húmeda. Aunque estos autores estimaron los valores empleando el método de análisis electroquímico de los estados existentes con D₂O y H₂O, los resultados determinados en este capítulo, de forma más rigurosa, se encuentran dentro de esta amplia gama de valores. Por el contrario, medidas de fuerza electromotriz para BZCY72 con presencia de pequeñas cantidades de Ni en la estructura de perovskita o en el límite del grano, mostraron valores de números de transporte iónico total en el rango de 0.25 – 0.28 a 600 °C en condiciones oxidantes húmedas, lo que indica un aumento de la componente electrónica tipo p debido a la presencia de Ni [13]. Sin embargo, hay que resaltar que, en ese caso, los números de transporte iónico pueden estar subestimados debido a los efectos de la polarización del electrodo que no fueron corregidos.

En la Figura 8.13 se muestra el efecto de la temperatura sobre los números de transporte eléctrico, para diferentes condiciones de presión parcial de oxígeno. En la Figura 8.13(a) se puede observar que, en condiciones de pO_2 próximas a las del aire (0.2 atm) y para una condición de humedad típica de $pH_2O = 0.022$ atm, se produce una inversión de las principales especies de transporte a $T \approx 650$ °C, de modo que el transporte electrónico tipo p domina para temperaturas ≥ 700 °C, mientras que el transporte protónico lo hace para temperaturas ≤ 600 °C.

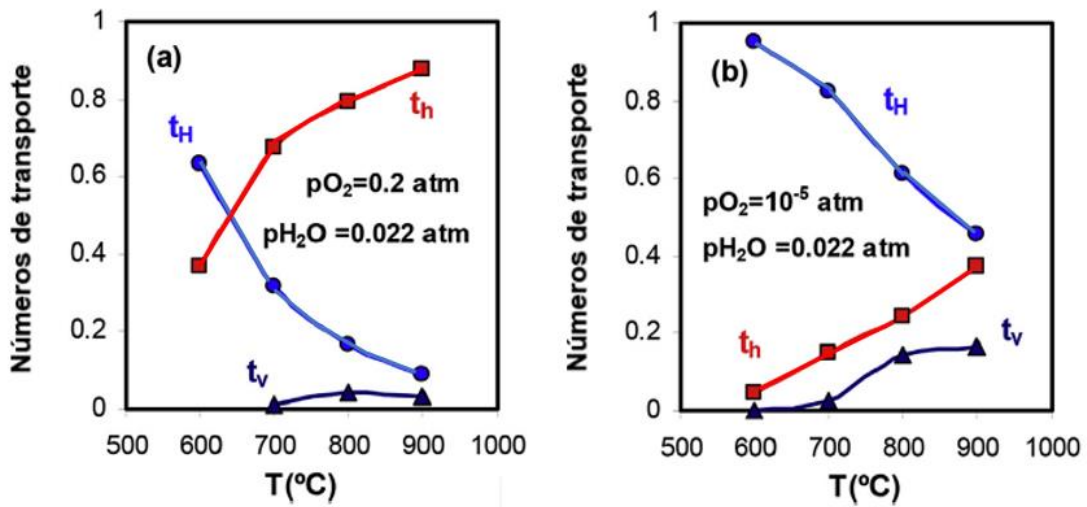


Figura 8.13. Representación de los números de transporte protónico, de ion óxido y electrónico tipo p en función de la temperatura, para una condición de humedad de $pH_2O = 0.022$ atm, con las condiciones de (a) $pO_2 = 0.2$ atm y (b) $pO_2 = 10^{-5}$ atm.

En la Figura 8.13(b) se observa que el número de transporte protónico aumenta sustancialmente con la disminución de la pO_2 en condiciones húmedas. En la Figura 8.10(b) se mostró para $pH_2O \approx 0.022$ atm se produce una disminución monótona de la conductividad de huecos electrónicos al disminuir la pO_2 a las condiciones típicas de N_2 ($pO_2 = 10^{-5}$ atm), con un cambio insignificante de las conductividades protónica y de iones óxido, lo que resulta en una caída del número de transporte electrónico y un correspondiente aumento de los números de transporte asociados a las especies iónicas (Figura 8.14(b)). En las condiciones húmedas moderadamente reductoras, el número de transporte protónico alcanza un valor de aproximadamente 0.95 a 600 °C y disminuye progresivamente a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, sigue siendo mayor que el del resto de portadores hasta 900 °C. Hay que desatacar que el número de transporte de iones óxido en condiciones oxidantes de $pO_2 = 0.2$ atm (Figura 8.13(a)) permanece por debajo de $t_v \approx 0.04$ para temperaturas < 900 °C, pero aumenta considerablemente hasta los valores aproximados de 0.14 y 0.17 a 800 y 900 °C, respectivamente, en condiciones moderadamente reductoras ($pO_2 = 10^{-5}$ atm, Figura 8.13(b)). La combinación de los resultados determinados mediante las Ecuaciones 3.81 – 3.83, permite construir los números de transporte eléctrico de las diferentes especies bajo las variaciones simultáneas de la presión parcial de oxígeno y la presión parcial de vapor de agua. En la Figura 8.14 se muestran los valores obtenidos siguiendo la metodología, en una configuración 3D, representados en función de pO_2 y pH_2O , en el intervalo de temperatura de 600 – 900 °C.

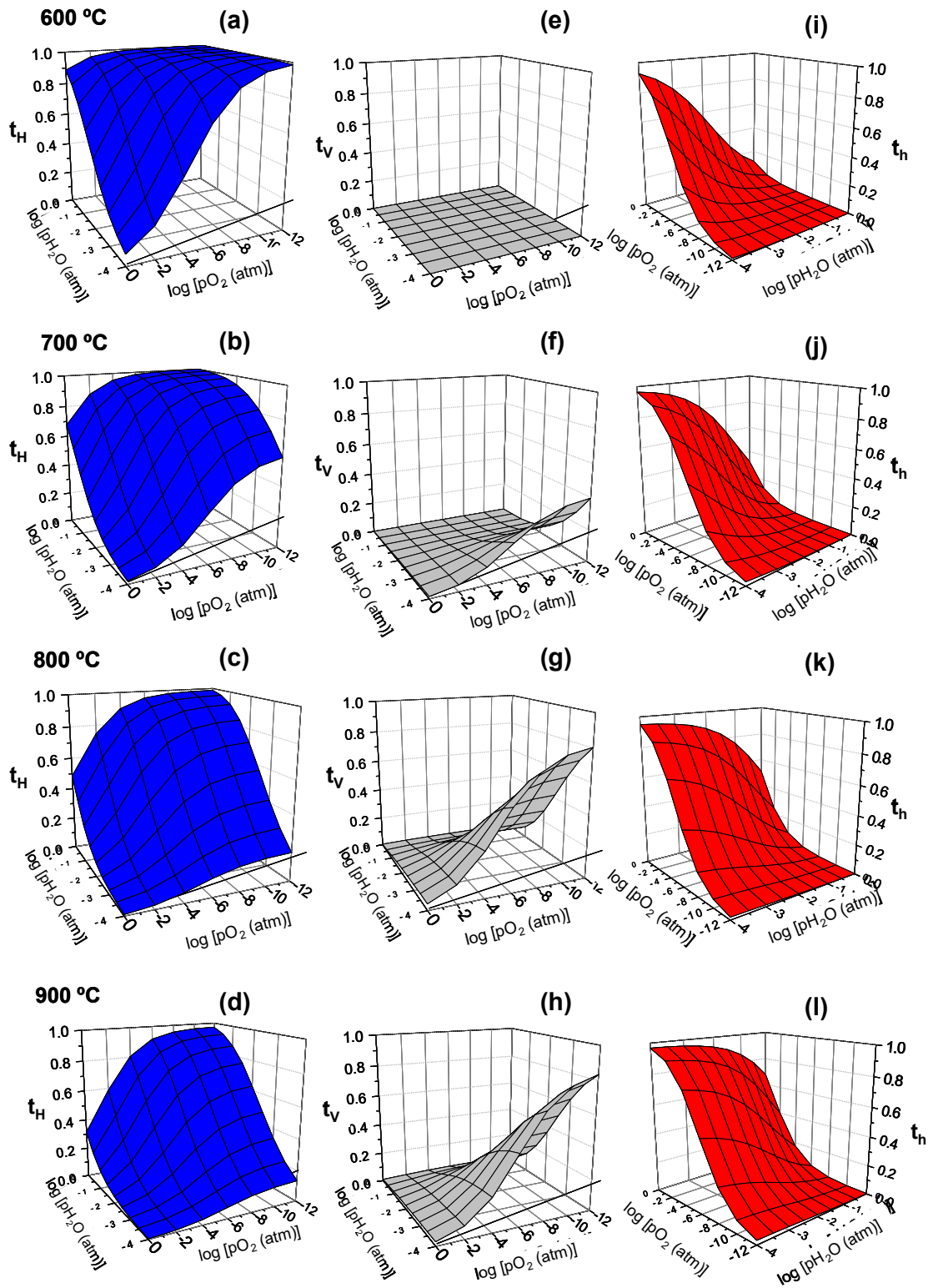


Figura 8.14. Representación 3D de los números de transporte protónico (a) – (d), de iones óxido (e) – (h) y de huecos electrónicos (i) – (l), en función de pO_2 y pH_2O , entre 600 – 900 °C.

En referencia a los resultados obtenidos, hay que resaltar que recientemente se ha realizado una revisión de las perovskitas de conducción protónica [17], destacando la naturaleza compleja asociada al transporte eléctrico. Sin embargo, los resultados generales concuerdan con los presentados en este capítulo para BZCY72. La conductividad protónica predomina a altas presiones parciales de vapor de agua y baja presión parcial de oxígeno, con mayor contribución de iones óxido en condiciones reductoras y a alta temperatura. En cambio, la conductividad electrónica de tipo p predomina en condiciones oxidantes secas. En los últimos tiempos, el método de química de defectos empleado en este capítulo para la determinación de los números transporte, se ha utilizado para caracterizar sistemas de perovskitas similares, como BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} [18], BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} dopado con Br [19] y BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-δ} [20], obteniendo resultados, que si bien muestran dependencias comparables a las obtenidas en este capítulo, presentan magnitudes relativas de conductividad distintas, debido a las diferentes características de conducción de los sistemas.

8.4. Conclusiones

El mapeo del transporte mixto asociado a protones, iones óxido y huecos electrónicos es importante para el desarrollo de la perovskita BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{3-δ} (BZCY72), como material con aplicaciones electroquímicas de alta temperatura relevantes. En este capítulo, se preparó una membrana cerámica densa de BZCY72 mediante un método Pechini modificado y se realizó su caracterización eléctrica completa. Las atmósferas más oxidantes aumentan la conductividad total en condiciones secas debido a una mayor contribución de los huecos electrónicos. En condiciones húmedas, predomina el transporte protónico a baja temperatura, con el efecto de que se obtienen valores similares de conductividad en O₂, aire y N₂ para temperaturas inferiores a 450 °C. Las componentes parciales de la conductividad eléctrica, determinadas en el intervalo 600 – 900 °C, se ven considerablemente afectadas por la pO₂, pH₂O y la temperatura. En condiciones oxidantes (pO₂ ≈ 0.2 atm), la componente de huecos electrónicos domina la conductividad eléctrica en atmósferas secas y humidificadas (pH₂O ≈ 0.022 atm) para temperaturas superiores a 700 °C. Para temperaturas inferiores, en condiciones comparables de pO₂ y pH₂O, las principales especies de transporte son protones, disminuyendo el carácter de conductor mixto con la temperatura. En atmósferas húmedas moderadamente reductoras (pO₂ ≤ 10⁻⁵, pH₂O ≈ 0.022 atm) a temperaturas inferiores a 700 °C, el transporte es principalmente protónico. La contribución de vacantes de oxígeno sólo se manifiesta de forma apreciable a temperaturas ≥ 800 °C, donde los huecos, protones e iones óxido contribuyen activamente a la conductividad.

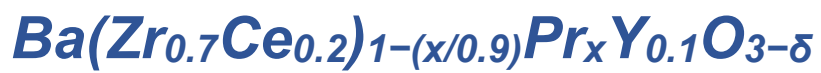
8.5. Referencias

- [1] H. Iwahara, Y. Asakura, K. Katahira, M. Tanaka, Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics, *Solid State Ionics* 168 (2004) 299-310.
- [2] T. Norby, Y. Larring, Mixed hydrogen ion–electronic conductors for hydrogen permeable membranes, *Solid State Ionics* 137 (2000) 139-148.
- [3] S. Robinson, A. Manerbino, W. G. Coors, N.P. Sullivan, Fabrication and performance of tubular, electrode-supported BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-δ} Fuel Cells, *Fuel Cells* 13 (2013) 584.
- [4] E. Vasileiou, V. Kyriakou, I. Garagounis, A. Vourros, M. Stoukides, Ammonia synthesis at atmospheric pressure in a BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{2.9} solid electrolyte cell, *Solid State Ionics* 275 (2015) 110-116.
- [5] S.H. Morejudo, R. Zanon, S. Escolastico, I. Yuste-Tirados, H. Malerod-Fjeld, P.K. Vestre, W.G. Coors, A. Martinez, T. Norby, J.M. Serra, C. Kjolseth, Direct conversion of methane to aromatics in a catalytic co-ionic membrane reactor, *Science* 353 (2016) 563-566.
- [6] E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa, High-performance composite cathodes with tailored mixed conductivity for intermediate temperature solid oxide fuel cells using proton conducting electrolytes, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 4984.
- [7] K. Xie, Y. Zhang, G. Meng, J.T.S. Irvine, Electrochemical reduction of CO₂ in a proton conducting solid oxide electrolyser, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 195-198.
- [8] R.M.C. Marques, F.M.B. Marques, J.R. Frade, Characterization of mixed conductors by dc techniques. Part I: Theoretical solutions, *Solid State Ionics* 73 (1994) 15-25.
- [9] D. Pérez-Coll, G. Heras-Juaristi, D. P. Fagg, G. C. Mather, Transport-number determination of a protonic ceramic electrolyte membrane via electrode-polarisation correction with the Gorelov method, *Journal of Power Sources* 245 (2014) 445–455.
- [10] H.D. Baek, Modeling of electrical conductivity in high-temperature proton-conducting oxides, *Solid State Ionics* 110 (1998) 255-262.
- [11] D.K. Lim, C.J. Park, M.B. Choi, C.N. Park, S.J. Song, Partial conductivities of mixed conducting BaCe_{0.65}Zr_{0.2}Y_{0.15}O_{3-δ}, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 10624-10629.
- [12] S. Ricote, N. Bonanos, G. Caboche, Water vapour solubility and conductivity study of the proton conductor BaCe_(0.9-x)Zr_xY_{0.1}O_(3-δ), *Solid State Ionics* 180 (2009) 990-997.
- [13] S. Ricote, N. Bonanos, H.J. Wang, R. Haugrud, Conductivity, transport number measurements and hydration thermodynamics of BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_(0.1-ξ)Ni_ξO_(3-δ), *Solid State Ionics* 185 (2011) 11-17.
- [14] T. Norby, M. Widerøe, R. Glöckner, Y. Larring, Hydrogen in oxides, *Dalton Transactions* 19 (2004) 3012.

- [15] K.D. Kreuer, Proton-conducting oxides, Annual Revision of Materials Research 33 (2003) 333-359.
- [16] S. Ricote, N. Bonanos, M. C. Marco de Lucas, G. Caboche, Structural and conductivity study of the proton conductor, $\text{BaCe}_{(0.9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ at intermediate temperatures, Journal of Power Sources 193 (2009) 189–193.
- [17] W. Wang, D. Medvedev, Z. Shao, Gas humidification impact on the properties and performance of perovskite-type functional materials in proton-conducting solid oxide cells, Advanced Functional Materials, 28 (2018), 1802592.
- [18] Y. Luo, Y. Li, N. Zhang, Y. Ding, H. Li, W. Huang, Electrical properties of the nanostructured $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte, Ionics 26 (2020) 6187 – 6194.
- [19] Á. Triviño-Peláez, D. Pérez-Coll, G. C. Mather, Electrical properties of proton-conducting $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and the effects of bromine addition, Acta Materialia, 167 (2019), 12-22.
- [20] Y. Luo, Y. Li, N. Zhang, Y. Ding, H. Li, G. Chen, Electrical properties and chemical stability of Br addition in $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ proton-conducting electrolyte, Ceramics International, 46 (2020) 26027-26034.

Capítulo 9

Estructuras y propiedades eléctricas del sistema



Capítulo 9

Estructuras y propiedades eléctricas del sistema

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

- 9.1 Introducción
- 9.2 Procedimiento experimental
- 9.3 Resultados y discusión
- 9.4 Conclusiones
- 9.5 Referencias

9. Estructuras y propiedades eléctricas del sistema $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

9.1. Introducción

En los dos capítulos anteriores, se analizó la perovskita de conducción protónica $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY72), con especial énfasis en sus propiedades estructurales y la caracterización de sus componentes eléctricos de transporte. Este capítulo se centra en el efecto que produce el Pr en las propiedades estructurales y la conductividad eléctrica, por la posibilidad de modificar sustancialmente la conductividad electrónica. Para ello, se realiza el estudio del sistema $\text{BZCY72}-\text{BaPr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BPY), por su alto potencial en aplicaciones que aprovechan sus características particulares de conducción mixta protónica-electrónica, específicamente, como componentes de electrodo de aire en las celdas de combustible cerámicas [1,2] y otras aplicaciones de transporte mixto, como membranas rectoras. En estudios previos se ha constatado que la introducción de niveles bajos de dopaje de Pr aumenta la sinterabilidad del conductor protónico basado en $\text{BaZrO}_{3-\delta}$, sin producir un aumento significativo en el transporte tipo p [3]. Recientemente se ha demostrado que el estado de valencia IV del Pr puede ser estabilizado dentro de la perovskita para un radio catiónico promedio del sitio B pequeño, lo que podría explicar el comportamiento para niveles bajos de dopante [4]. Por otro lado, los miembros de la solución sólida de perovskita ricos en Pr típicamente muestran una pobre estabilidad en gases húmedos y reductores [5–7], por lo que es indispensable elegir el mejor nivel de dopante para un sistema particular.

En este sentido, es fundamental determinar las transiciones de fase estructurales en sistemas de perovskita complejos, que puedan tener lugar con la temperatura y la composición, para encontrar la correlación entre la estructura y sus propiedades tecnológicas, y su desarrollo posterior. En trabajos recientes [8] se han encontrado sistemas $\text{BZCY72}-\text{BaPrO}_3$ con baja conductividad iónica que limita sus aplicaciones como cátodo en una PCFC de una sola fase pero que, por su alta estabilidad a temperaturas de funcionamiento, su buena compatibilidad termomecánica con los electrolitos y su buena tolerancia al CO_2 , son adecuados para cátodos compuestos en estos dispositivos. En el Capítulo 7, se analizaron las transiciones de fase que ocurren en BZCY72, mostrando una transformación de primer orden de simetría ortorrómbica (grupo espacial Imma) a simetría romboédrica ($\text{R}\bar{3}\text{c}$) entre -123 y -188 °C y posteriormente, una transición adicional a simetría cúbica ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) a aproximadamente 300 °C [9]. En este capítulo se amplía el estudio estructural a los miembros de la solución sólida $\text{BZCY72}-\text{BPY}$. Del mismo modo que en el Capítulo 7, para analizar las estructuras, se ha empleado la difracción de neutrones de polvo de alta resolución (DNP)

complementada con la difracción de rayos X de radiación sincrotrón (RS-DRX), desde temperatura ambiente hasta 900 °C para las composiciones seleccionadas, involucrando la determinación del grupo espacial y las transiciones de fase con la temperatura. Los estudios estructurales se han complementado con medidas magnéticas para investigar el estado de oxidación del Pr. Además, se realizaron medidas de espectroscopía de impedancias en atmósferas secas y húmedas de aire y N₂, y se analizaron las propiedades de transporte eléctrico en base a la química de defectos predominante y a la información estructural.

9.2. Procedimiento experimental

Se prepararon los miembros de la solución sólida $Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-(x/0.9)}Pr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.225, 0.445, 0.675$ y 0.9) mediante un proceso de citrato, basado en el método Pechini detallado en el apartado 4.1.2 del Capítulo 4. El polvo cerámico resultante de la síntesis se transformó en piezas en verde siguiendo el procedimiento de conformado detallado en el apartado 4.2. Las pastillas en verde se cubrieron con polvo de la misma composición en su superficie y se trataron térmicamente en el intervalo de temperatura 1350 – 1500 °C durante 4 horas, para luego ser molidas en un mortero de ágata en acetona. Es de destacar que se observó que las pastillas sinterizadas se desintegraban después de varios días de exposición al aire de laboratorio, lo que sugiere algún tipo de carbonatación o hidratación de Ba. En este sentido, es habitual que la presencia de una cantidad muy pequeña de óxido básico no reaccionado, por debajo de lo detectado mediante la resolución de las medidas de DRX, es suficiente para provocar la fragilidad mecánica observada. Por lo tanto, para limitar la carbonización de las pastillas para las medidas electroquímicas, se realizó un tratamiento térmico adicional a 1250 °C durante 24 horas, con molienda intermedia, seguido de molienda por atrición y tamizado de 100 µm, antes de prensar y obtener de nuevo las pastillas cilíndricas de 10 mm de diámetro. Finalmente se realizó un último tratamiento a 1650 °C durante 4-8 horas.

El análisis de las fases se realizó inicialmente mediante DRX de laboratorio. Además, se realizaron medidas de difracción de neutrones de polvo (DNP) en el difractómetro D2B de alta resolución del Instituto Laue Langevin de Grenoble (Francia), en el rango 22 – 900 °C. También se realizaron medidas de RS-DRX en el rango 22- 900 °C, por medio de la línea de haz D10B-XRD1 en el Laboratorio Nacional de Radiación Sincrotrón de Campinas (Brasil). Se realizaron medidas magnéticas para determinar la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura. Se hicieron medidas de termogravimetría en aire y en CO₂ para estudiar la estabilidad de los compuestos. Finalmente, se realizó una caracterización eléctrica

detallada mediante espectroscopía de impedancias en el rango 150 – 900 °C, en condiciones secas y húmedas de aire y nitrógeno.

9.3. Resultados y discusión

9.3.1. Formación de fases y estructuras a temperatura ambiente

Los picos de DRX de la serie sinterizada a 1350 °C revelaron la formación de una solución sólida para toda la serie, con picos de reflexión bastante anchos que sugieren fases de perovskitas cúbicas o pseudo-cúbicas. A la temperatura de 1450 °C, se obtuvieron picos más estrechos, indicando tanto una cristalinidad mejorada como un detalle estructural más complejo, con una división de picos particularmente evidente para el miembro de la serie más rico en Pr, $x = 0.9$. La inclinación de los octaedros en la estructura perovskita da lugar a reflexiones de superestructura, asociadas con movimientos concertados de oxígeno, que son típicamente imperceptibles para la difracción de rayos X, debido al bajo factor de dispersión del oxígeno. De manera similar, cualquier ligera distorsión de la subestructura catiónica puede dar lugar a una división de picos que es difícil de observar por técnicas de difracción de laboratorio.

En este sentido, la difracción de neutrones de polvo de alta resolución es una de las herramientas más útiles para la determinación precisa del grupo espacial en perovskitas que muestran transiciones de fase. Esto se ha demostrado para las fases finales de la presente serie BZCY72 (Capítulo 7) y BPY [1,9], que alcanzan la simetría cúbica al calentar, a través de dos o tres transiciones de fase, en la secuencia $Pnma \rightarrow Imma \rightarrow R\bar{3}c \rightarrow Pm\bar{3}m$ ($Imma$ y $Pnma$ para BZCY72 y BPY, respectivamente, a temperatura ambiente).

Los patrones de DNP obtenidos para los compuestos de la serie del presente trabajo se muestran en la Figura 9.1, revelando distorsiones del arquetipo de la perovskita cúbica, como indica la presencia de reflexiones de superestructura, para $x = 0.225$ y $x = 0.445$. La indexación de estos picos, de acuerdo con el método de Glazer [10] y Woodward y Reaney [11], siguió un patrón $\frac{1}{2}\{ooo\}$, sobre la base de la celda unitaria cúbica simple, donde 'o' representa un índice impar ("odd"). Este tipo de reflexión es compatible con el inclinado antifásico únicamente de los octaedros, limitando los posibles grupos espaciales a $I4/mcm$, $Imma$ y $R\bar{3}c$ [12]. La elección final de la simetría se realizó mediante el análisis de las reflexiones de superestructura originadas a partir de la distorsión de la fase de perovskita cúbica y el refinamiento de los patrones.

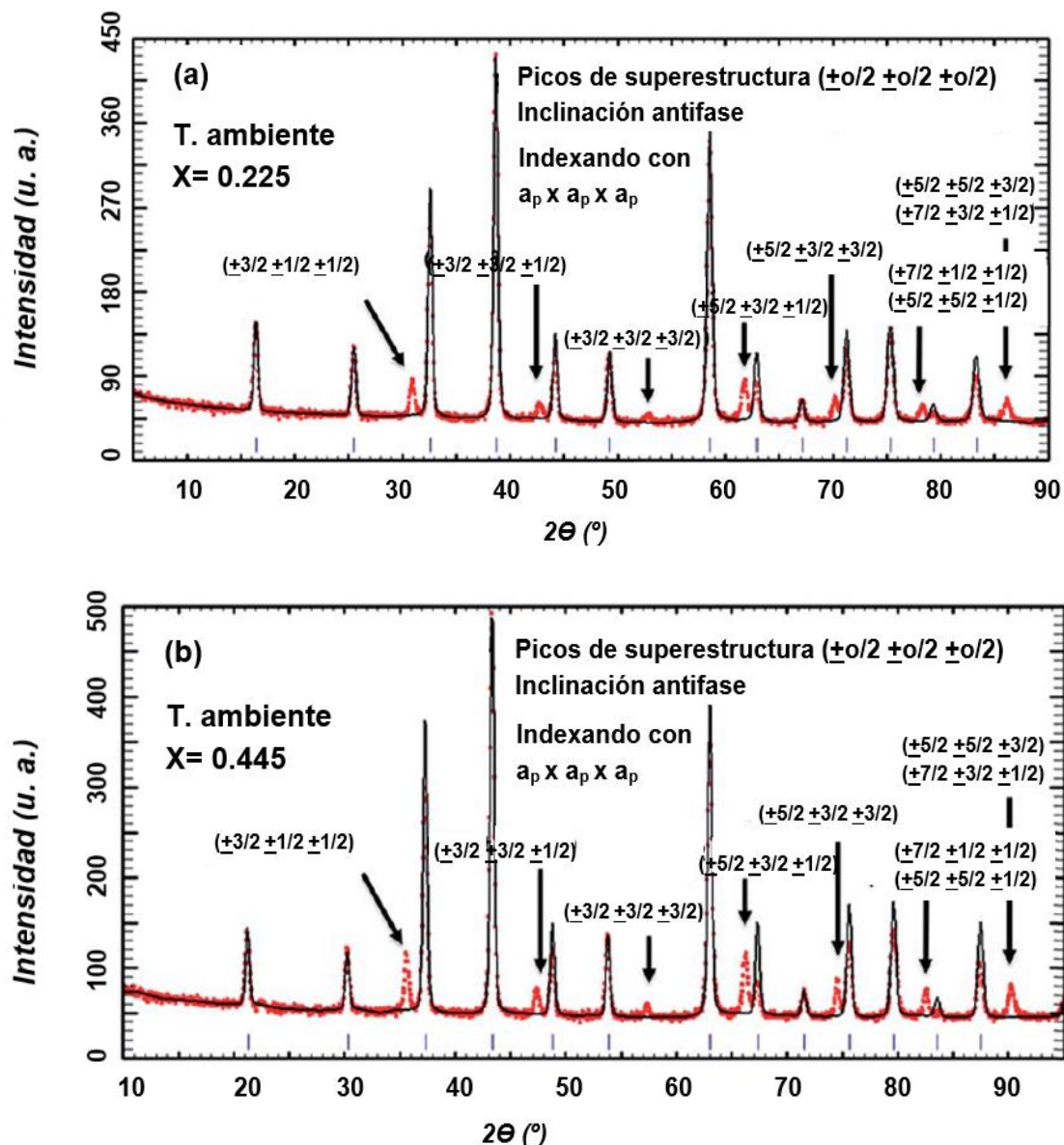


Figura 9.1. Patrón de difracción de neutrones obtenido experimentalmente (círculos rojos) y calculado (línea continua negra) de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ con (a) $x = 0.225$ y (b) $x = 0.445$, recogidos a temperatura ambiente, con una longitud de onda incidente de 1.594 \AA . Las flechas indican reflexiones de superestructura con una indexación de $\frac{1}{2}\{ooo\}$, resultante de una inclinación antifase.

Los ajustes del modelo estructural a los patrones se realizaron utilizando las simetrías ortorrómbica, romboédrica o cúbica, empleando las estequiometrías nominales de cationes. No se identificaron reflexiones de superred relacionadas con un posible ordenamiento de cationes en el sitio B de la perovskita. Los refinamientos se llevaron a cabo asumiendo una

distribución estadística de los cationes del sitio B. Suponiendo el estado de valencia IV para todos los cationes del sitio B, excepto Y^{3+} , la estequiometría nominal de oxígeno se espera que sea 2.95. El refinamiento de las ocupaciones de oxígeno dio los valores mostrados en la Tabla 9.1, que, generalmente, son más altos que este valor nominal, particularmente en el rango de baja temperatura por debajo de 300 °C.

Este contenido de oxígeno mayor del nominal puede deberse a la hidratación parcial en condiciones normales de síntesis, como ocurre en la fase de miembro final BZCY72 sin Pr [9], según la Ecuación 3.2. Sin embargo, las ocupaciones de oxígeno también pueden aumentar debido a la oxidación según el equilibrio de defectos de la Ecuación 3.5. Las ocupaciones de oxígeno refinadas y los datos de conductividad (que se presentan más adelante) indican que la sustitución de Zr/Ce con Pr parece favorecer la oxidación. En consecuencia, las altas ocupaciones de oxígeno a temperaturas más bajas indican que los cationes Pr y Ce probablemente estén en el estado de oxidación IV. Los ajustes también mejoraron notablemente al emplear factores de temperatura anisotrópicos. En la Tabla 9.1 se muestran los parámetros estructurales finales de las fases de $x = 0.225$, 0.445 y 0.9 . Los patrones de DNP observados, a temperatura ambiente, y calculados de la serie de $Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-(x/0.9)}Pr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$, con $x = 0.225$ y $x = 0.445$, y los perfiles de diferencia entre observado y calculado se muestran en la Figura 9.2.

Tabla 9.1. Parámetros estructurales, distancias interatómicas de hasta 3.5 Å y factores de calidad para Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-(x/0.9)}Pr_xY_{0.1}O_{3-δ} obtenidos de los datos de DNP recogidos a temperatura ambiente.

	0.225 (R $\bar{3}c$) ^{a,d}	0.445 (Imma) ^{b,e}	0.9 (Pnma) ^{c,f}
a (Å)	6.0574(3)	6.0828(4)	6.1737(2)
b (Å)	6.0574(3)	8.6217(7)	8.7164(2)
c (Å)	14.807(1)	6.1107(4)	6.2075(1)
V (Å ³)	470.50(5)	320.47(4)	334.04(1)
Posición Ba	6a	4e	4c
x	-	-	0.010(1)
y	-	-	-
z	-	-0.0068(4)	0.0036(6)
U _{iso} × 100 (Å ²)	1.1(1)	0.74(3)	1.04(4)
Posición Zr/Pr/Y	6b	4b	4b
U _{iso} × 100 (Å ²)	0.43(2)	0.57(3)	0.61(4)
Posición O(1)	18e	4e	4c
x	0.4648(2)	-	0.494(1)
z	-	-0.0577(4)	-0.0680(4)
Ocupaciones, Occ	2.95(1)	1.00	0.97(1)
U _{iso} × 100 (Å ²)	1.79(4)	1.61(4)	1.5(1)
Posición O(2)	-	8g	8d
x	-	-	0.2669(5)
y	-	-0.0210(5)	0.4641(2)
z	-	-	0.2676(5)
Ocupaciones, Occ	-	1.99(1)	2.00(1)
U _{iso} × 100 (Å ²)	-	2.00(6)	2.0(1)
Distancias seleccionadas (Å)			
Ba–O(1)	3.241(1) × 3	3.057(1) × 2	3.215(9) × 1
	2.816 (1) × 3	2.661(1) × 1	3.022(9) × 1
	3.0320(7) × 6	3.449(1) × 1	2.706(4) × 1
Ba–O(2)	-	3.160(1) × 4	2.948(5) × 2
	-	2.945(1) × 4	2.783(5) × 2
	-	-	3.203(4) × 2
Media Ba–O	3.0303(8)	3.018(1)	2.979(2)
Zr/Pr/Y–O(1)	2.1507(9) × 6	2.184(1) × 2	2.2199(5) × 2
Zr/Pr/Y–O(2)	-	2.163(1) × 4	2.220(3) × 2
	-	-	2.212(3) × 2
Media Zr/Pr/Y–O	2.1507(9)	2.170(1)	2.217(1)
Factor t	0.9965	0.9834	0.9501

^a Grupo espacial R $\bar{3}c$, (No. 167): 6a (0 0 1/4), 6b (0 0 0), 18e (x 0 1/4).

^b Grupo espacial Imma, (No. 74): 4b (0 1/2 1/2), 4e (0 1/4 z), 8g (1/4 y 3/4).

^c Grupo espacial Pnma, (No. 62): 4c (x 1/4 z), 4b (0 0 1/2), 8d (x y z).

^d $\chi^2 = 1.31$, $R_{exp} = 3.24\%$, $R_{wp} = 3.71\%$, $R_B = 1.58\%$, composición: Ba(Zr_{0.525}Ce_{0.15})Pr_{0.225}Y_{0.1}O_{2.95(1)}, $\rho_{(cristal)} = 6.23(5)$ g cm⁻³.

^e $\chi^2 = 1.85$, $R_{exp} = 3.07\%$, $R_{wp} = 4.20\%$, $R_B = 2.02\%$, composición: Ba(Zr_{0.354}Ce_{0.101})Pr_{0.445}Y_{0.1}O_{3.00(1)}, $\rho_{(cristal)} = 6.29(5)$ g cm⁻³.

^f $\chi^2 = 1.47$, $R_{exp} = 2.93\%$, $R_{wp} = 3.56\%$, $R_B = 3.10\%$, composición: BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.97(1)}, $\rho_{(cristal)} = 6.37(5)$ g cm⁻³.

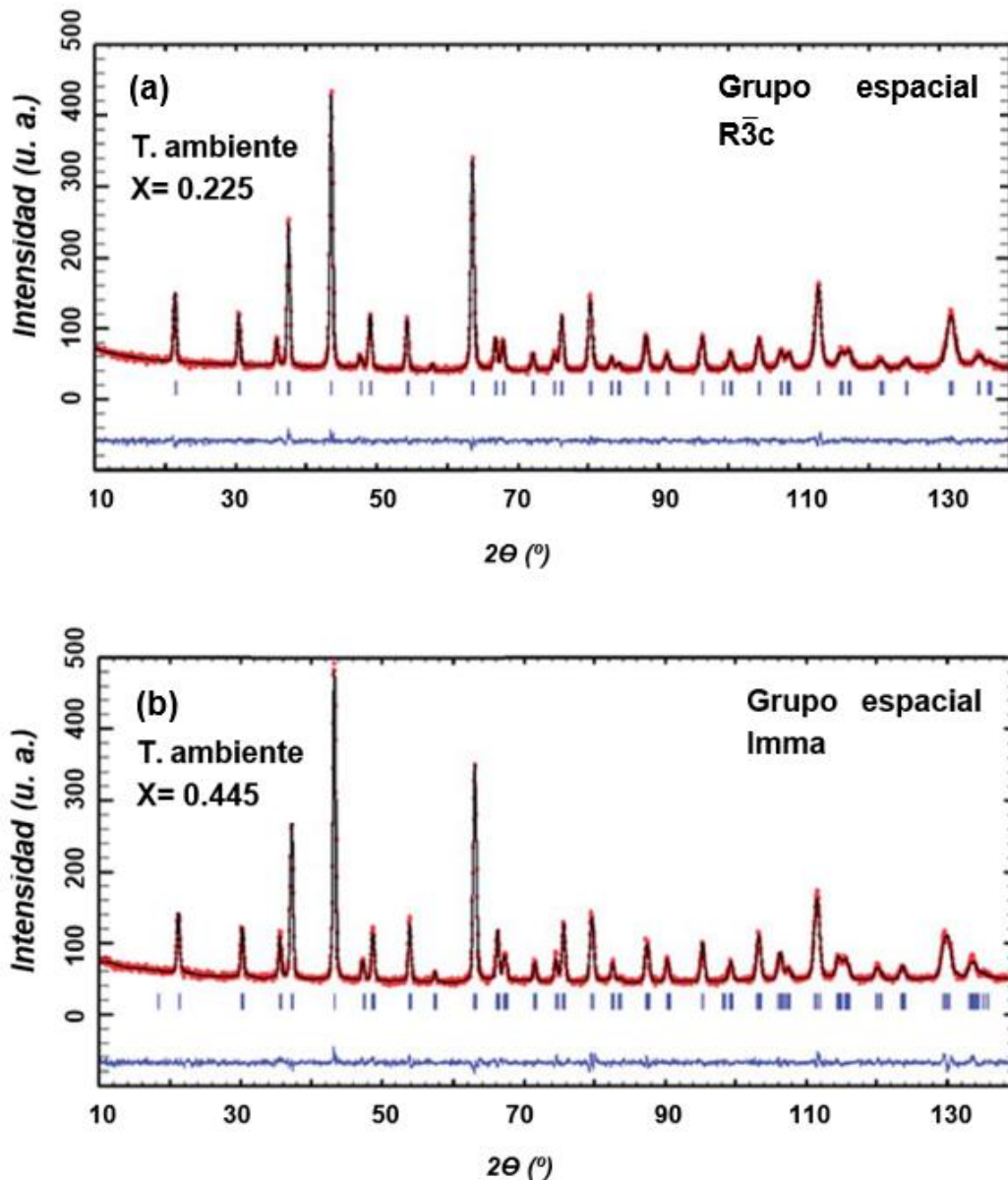


Figura 9.2. Patrones de difracción de neutrones obtenidos experimentalmente (círculos rojos), calculados (línea negra continua) y diferencia (línea continua azul en la parte inferior) de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ para (a) $x = 0.225$ y (b) $x = 0.445$, obtenidos a temperatura ambiente, utilizando una longitud de onda incidente es 1.594 Å. Las posiciones de los picos de Bragg se indican mediante barras verticales.

9.3.2. Medidas magnéticas y estado de oxidación de Pr

La Figura 9.3 muestra el efecto de la temperatura en la susceptibilidad magnética (χ) de las muestras, en la que se puede observar un aumento de χ conforme disminuye la temperatura en la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. En la figura se aprecia que el paramagnetismo oscila hasta -271°C para las composiciones $x = 0.225$ y $x = 0.445$, pero solo

hasta -267 y -263.5 °C para $x = 0.675$ y $x = 0.9$, respectivamente. Para las dos últimas fases, un aumento brusco de χ a estas temperaturas denota el inicio de interacciones magnéticas, muy probablemente similares a las encontradas en BaPrO_3 , que desarrolla un ordenamiento antiferromagnético con un componente ferromagnético débil a -261.45 °C [13]. La sustitución parcial de los cationes paramagnéticos Pr^{4+} por los diamagnéticos Y^{3+} en BPO ($x = 0.9$) y por las especies diamagnéticas $\text{Zr}^{4+}/\text{Ce}^{4+}$ y Y^{3+} en los otros miembros de la serie, probablemente explique la caída en la temperatura de ordenamiento y el comportamiento paramagnético hasta -271 °C.

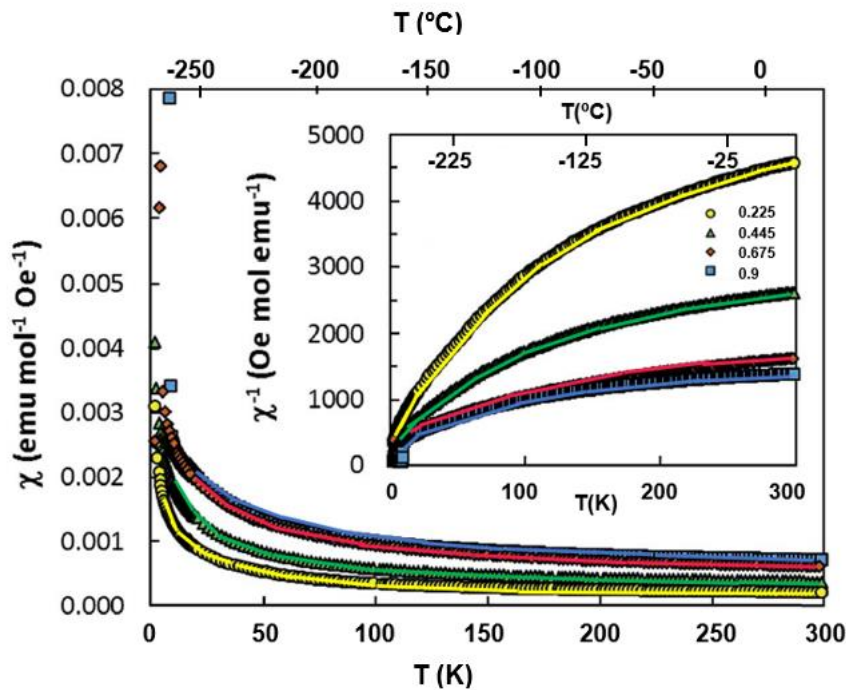


Figura 9.3. Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética por unidad de fórmula en un campo magnético aplicado de 100 mT para los miembros de la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ $x = 0.225$ (círculos amarillos), 0.445 (triángulos verdes), 0.675 (diamantes rojos) y 0.9 (cuadrados azules). En la imagen insertada se muestran las correspondientes gráficas de χ^{-1} frente a la temperatura.

Por otro lado, las gráficas de χ^{-1} frente a T para las cuatro muestras de la serie no son lineales, lo que indica que χ sigue una ley de Curie-Weiss junto con una contribución que no depende de la temperatura en la región paramagnética:

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} + \chi_0 \quad (9.1)$$

donde C es la constante de Curie correspondiente al ion Pr^{4+} , θ es la temperatura de Weiss que expresa las interacciones de intercambio entre dichos iones y χ_0 es el paramagnetismo de Van Vleck o paramagnetismo independiente de la temperatura asociado con Pr^{4+} . Por encima de $-213\text{ }^\circ\text{C}$ se produce un mejor ajuste de las curvas χ vs T a la función expresada en la Ecuación 9.1, dando lugar a los parámetros de ajuste detallados en la Tabla 9.2, que incluye el momento magnético por mol de Pr (μ), calculado a partir de la constante de Curie experimental. El alto valor de χ_0 obtenido para las cuatro muestras es típico de un ion Pr^{4+} en un sitio octaédrico, donde los efectos del campo cristalino y la interacción spin-órbita son comparables [14].

Tabla 9.2. Datos magnéticos para la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$: constante de Curie (C), constante de Weiss (θ) y paramagnetismo independiente de la temperatura (χ_0), obtenidos a partir del ajuste de la susceptibilidad magnética experimental a la Ecuación 9.1; momento magnético (μ) calculado como $\sqrt{(8C)}$.

x	C^a (emu K mol Pr^{-1} Oe $^{-1}$)	θ (K)	χ_0 (emu mol Pr^{-1} Oe $^{-1}$)	μ (μ_B)
0.225	$8.942(6) \times 10^{-2}$	-2.9(2)	$6.716(2) \times 10^{-4}$	0.85(3)
0.445	$7.139(9) \times 10^{-2}$	-6.1(2)	$6.202(3) \times 10^{-4}$	0.76(3)
0.675	$1.026(2) \times 10^{-1}$	-27.8(1)	$5.954(2) \times 10^{-4}$	0.91(3)
0.900	$5.280(1) \times 10^{-2}$	-10.8(2)	$6.252(3) \times 10^{-4}$	0.65(2)

^a Los valores se obtuvieron dividiendo los obtenidos del ajuste entre el valor x con el fin de expresar los resultados por mol de praseodimio en lugar de por mol de compuesto.

Esta situación puede reducir aún más el momento magnético de Pr^{4+} a un valor mucho más pequeño que $2.54\mu_B$, esperado para un ion Pr^{4+} libre en su estado fundamental $J = 5/2$ [15]. Los pequeños valores experimentales de μ (Tabla 9.2) son consistentes con los valores de $\approx 0.70\mu_B$ [14,16] y $\approx 0.85\mu_B$ [17,18], obtenidos previamente a partir de medidas de susceptibilidad magnética de BaPrO_3 . Por lo tanto, el análisis de los datos magnéticos obtenidos para la serie denota la presencia de praseodimio exclusivamente en un estado tetravalente como catión paramagnético ubicado en un sitio octaédrico. Nótese que el Pr^{4+} en el sitio de perovskita A se espera que tenga un momento magnético cercano a 2.54 [18].

9.3.3. Transiciones de fase y campos de fase

Las transiciones de fase observadas para las diferentes composiciones a temperatura ambiente, se producen debido al aumento de la inclinación de las capas de los octaedros BO_6 con el aumento del contenido de Pr. Esto se puede entender en base a que los iones A son progresivamente más pequeños [19] y el factor de tolerancia de Goldshmidt (t) se vuelve cada vez más bajo (Ecuación 3.1). El efecto de la temperatura es liberar parcialmente el estrés

asociado con el desajuste de las longitudes de enlace A-O y B-O a través de su diferente expansión que conduce a estructuras de mayor simetría. Las transiciones de fase, que ocurren al calentar las composiciones seleccionadas desde temperatura ambiente hasta 900 °C, se analizaron mediante DNP utilizando el mismo procedimiento de diagnóstico para la indexación y determinación del grupo espacial que se empleó anteriormente. Como se esperaba mediante la consideración del factor de tolerancia, se ha observado una estabilización de las fases de alta simetría a alta temperatura y para un contenido de Pr más bajo.

La transformación a simetría cúbica, que ocurre para todos los miembros de la serie, se puede analizar con el aumento de la temperatura mediante el cálculo del ángulo de inclinación octaédrico (ϕ), a partir de la posición de oxígeno refinada de la celda hexagonal [20]. Como ya se ha explicado en el Capítulo 7, la dependencia de ϕ con la temperatura proporciona información sobre la transición continua de $R\bar{3}c$ a $Pm\bar{3}m$, que puede ser de segundo orden o tricrítica, según si ϕ sigue una dependencia con la temperatura de tipo $(T_c - T)^\beta$, con un exponente β de 0.5 o 0.25, respectivamente [21]. En la Figura 9.4 se observa la relación lineal observada entre ϕ^2 y T en la zona próxima a la temperatura de transición para el caso de $x = 0.445$, lo que indica que la dependencia del ángulo de inclinación con la temperatura se ajusta mejor con un exponente de $\beta = 0.5$ y, por tanto, con una transición de fase de segundo orden.

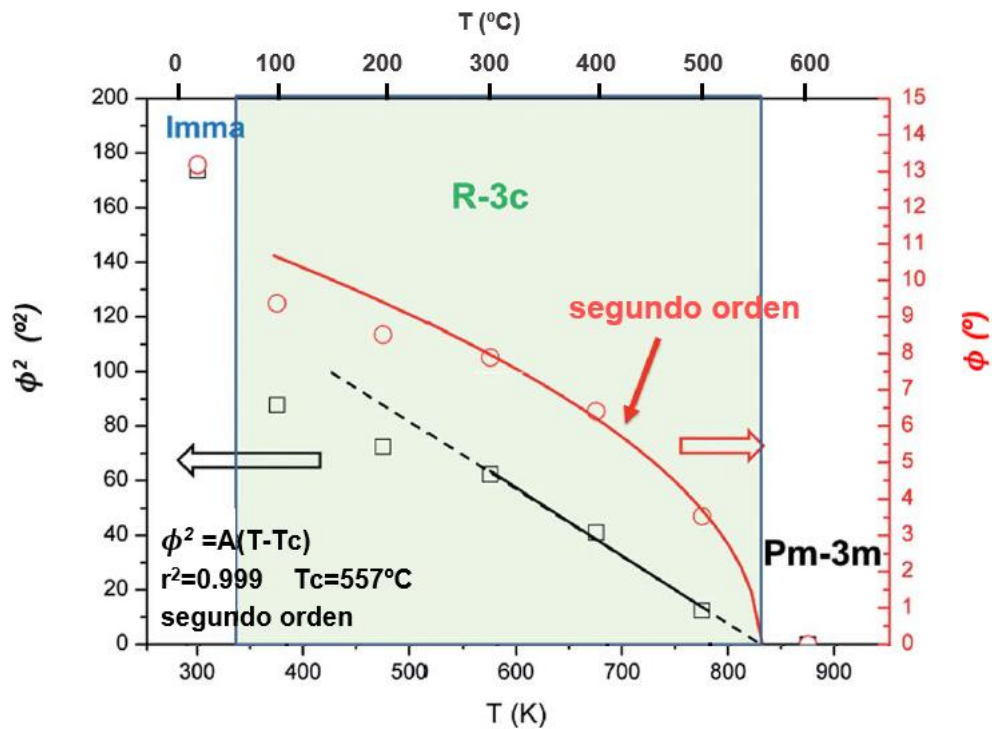


Figura 9.4. Cuadrado del ángulo de inclinación octaédrico (ϕ^2) para $x = 0.445$ en función de la temperatura (cuadrados, eje de ordenadas primario) y ϕ en función de la temperatura (círculos, eje de ordenadas secundario), ajustado con la ley de potencia $\phi = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{0.5}$, lo que sugiere una transición de fase de segundo orden.

9.3.4. Evolución térmica en aire y CO_2

En la Figura 9.5 se muestra la dependencia con la temperatura de los parámetros de la red pseudo-cúbica de la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, determinados a partir de los datos de DNP recogidos en vacío bajo y de los datos de RS-DRX recogidos en aire sintético.

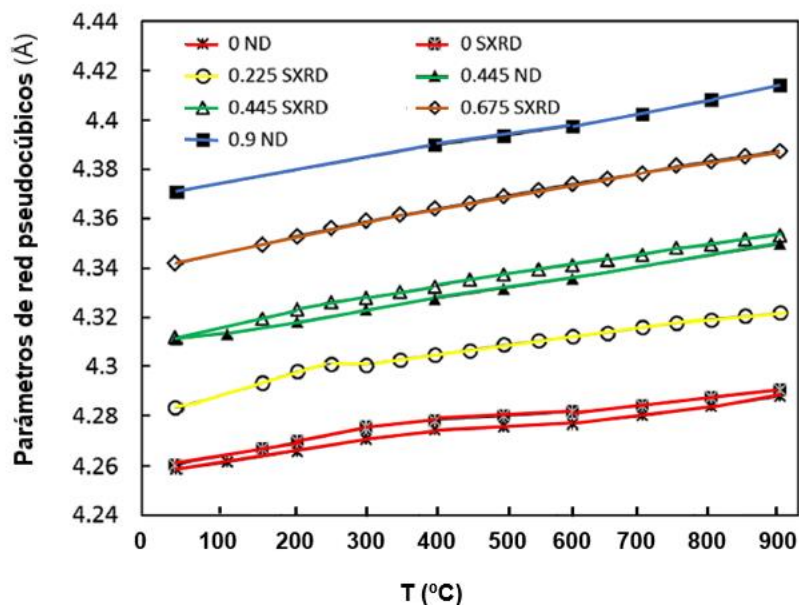


Figura 9.5. Constantes de red pseudo-cúbica de la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ determinadas a partir de los datos de difracción de neutrones (ND) al calentar en condiciones de bajo vacío, y a partir de los datos de difracción de rayos X de radiación sincrotrón (SXR) al calentar en aire sintético.

Como se observó el Capítulo 7, para el caso de BZCY72 [9], las gráficas de Vegard exhiben un comportamiento no lineal, particularmente aparente para los miembros ricos en Ce/Zr, que puede ser atribuible a más de un factor. Al calentar BZCY72, se observó la expansión seguida de una contracción, que fue atribuida a una deshidratación, de la misma manera que ocurre para otras perovskitas de conducción protónica [22,23]. Una deshidratación similar parece ocurrir para la fase de la serie $x = 0.225$ hasta $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hay que resaltar que simulaciones computacionales realizadas previamente indicaron que la expansión química resulta únicamente de la expansión del radio del catión reducido, mientras que la formación de la correspondiente vacante de oxígeno conduce a un efecto opuesto de contracción [24]. Por lo tanto, cuando la pérdida de agua resulta de la deshidratación (Ecuación 3.2), sin que tenga lugar una reducción, es de esperar que se produzca la contracción de volumen observada en la Figura 9.5 para $x = 0$ y $x = 0.225$. Los miembros posteriores de la serie no exhiben una desviación pronunciada de la linealidad, aunque pueden surgir desviaciones al experimentar una transformación de fase de primer orden de simetría ortorrómbica a romboédrica. Los coeficientes de expansión térmica (CET) se enumeran en la Tabla 9.3 para un rango de baja temperatura, en el cual las muestras pueden

retener, en diversos grados, una cantidad no trivial de agua procedente de la hidratación (Ecuación 3.2), y para un estado de alta temperatura, ente 600 – 900 °C, después del proceso de deshidratación.

Tabla 9.3. Coeficientes de expansión térmica para la serie $Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-(x/0.9)}Pr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$, determinados en aire.

x	Composición	CET (rango de baja T ^a) (K ⁻¹ /10 ⁻⁶)	CET (rango de alta T ^b) (K ⁻¹ /10 ⁻⁶)
0	Ba(Zr _{0.7} Ce _{0.2} Y _{0.1})O _{3-δ}	12.72	7.18
0.225	Ba(Zr _{0.525} Ce _{0.15} Pr _{0.225} Y _{0.1})O _{3-δ}	18.65	7.74
0.445	Ba(Zr _{0.354} Ce _{0.101} Pr _{0.445} Y _{0.1})O _{3-δ}	14.91	9.43
0.675	Ba(Zr _{0.175} Ce _{0.05} Pr _{0.675} Y _{0.1})O _{3-δ}	14.50	10.09
0.9	Ba(Pr _{0.9} Y _{0.1})O _{3-δ}	-	12.57

^a CETs determinados con los datos de RS-DRX en el rango desde temperatura ambiente hasta 300 °C para x = 0 y desde temperatura ambiente hasta 250 °C para el resto de muestras.

^b CETs determinados mediante RS-DRX en el rango de 600 – 900 °C para las muestras con x = 0–0.675 y mediante DNP para x = 0.9.

La expansión observada durante el calentamiento, más notoria para los primeros miembros de la serie con Pr, es mayor en el estado hidratado, como sucede para el conductor protónico BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9}, aunque las fases basadas en BaZrO₃ exhiben el efecto opuesto [23]. En la zona de alta temperatura, se observa un claro efecto asociado a la adición de Pr, que produce el aumento del CET. Esto puede deberse en parte a alguna reducción de Pr, acompañada de pérdida de oxígeno a alta temperatura, que aumenta con x. Sin embargo, el efecto en los parámetros de la red parece ser muy leve, lo que sugiere que dicha reducción debe ser mínima. La menor contracción observable durante el calentamiento (Figura 9.5), para el caso de los miembros de la serie con más Pr, así como la convergencia de los valores de CET de baja y alta temperatura (Tabla 9.3), pueden entenderse como resultado de la menor tendencia a la hidratación de las perovskitas basadas en BaPrO₃. Esto puede parecer sorprendente, considerando que, en las perovskitas BaBO₃, generalmente hay una mayor propensión a la hidratación con el aumento del radio iónico (basicidad) del catión B [25]. Sin embargo, varios estudios han demostrado que la hidratación y el transporte de protones en las fases basadas en BaPrO₃ es inherentemente pobre [5,6,26].

La pérdida de masa determinada por termogravimetría durante calentamiento y enfriamiento en aire sintético en el rango desde temperatura ambiente hasta 900 °C varió muy ligeramente dentro de un rango corto, y no proporcionó una determinación fiable del contenido de agua, en parte debido al efecto de las especies absorbidas. Sin embargo, de acuerdo con los datos de termo-difracción, no se observó una pérdida de masa significativa asociada a la posible reducción de las especies Pr⁴⁺ y Ce⁴⁺ a alta temperatura. Por el contrario, las curvas

de termogravimetría obtenidas para las muestras $x = 0.675$ y $x = 0.9$, en atmósfera de CO_2 , exhibieron una ganancia de masa significativa que comienza a ≈ 525 °C, como se puede observar en la Figura 9.6.

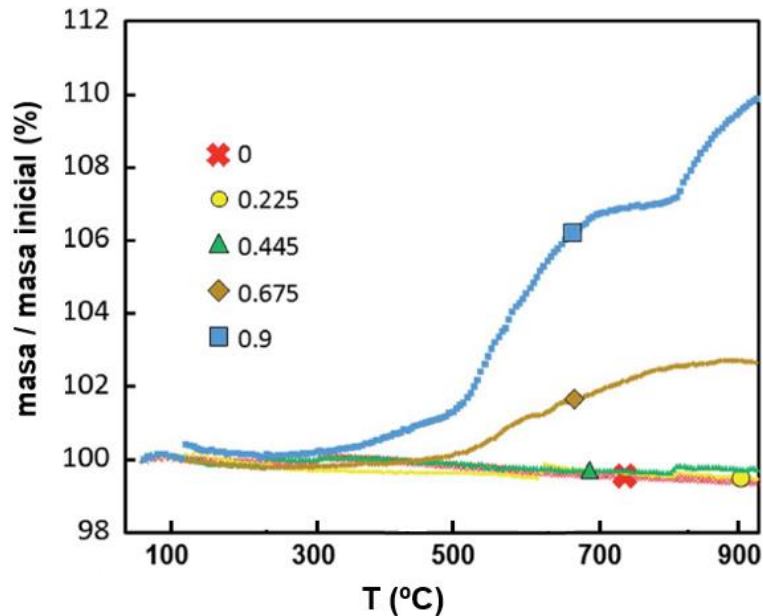


Figura 9.6. Gráficas de termogravimetría para la serie $Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-(x/0.9)}Pr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$ en atmósfera de 100% CO_2 con una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹.

El estudio mediante difracción de rayos X de las muestras tras el tratamiento térmico en CO_2 indicó que durante el proceso tiene lugar una reacción para formar carbonato de bario, de acuerdo con:



Este resultado es similar al encontrado para el sistema $Ba(Zr,Pr,Gd)O_{3-\delta}$ [5,27], que también es cada vez menos estable con un mayor contenido de Pr. En el caso presente, la menor estabilidad puede entenderse a partir de la base de que la sustitución de Ce/Zr por el Pr aumenta el radio promedio del catión B, formando un enlace B–O más iónico en el que el oxígeno es más probable que actúe como donante de electrones y reaccione con gases ácidos. Además, el efecto de la sustitución hace disminuir el factor de tolerancia de Goldschmidt (Ecuación 3.1), generalmente asociado con una menor estabilidad de fase [28]. Un contenido creciente de Pr en el sitio B, con radios iónicos más grandes que la relación Ce/Zr sustituida, disminuye el factor de tolerancia con el aumento de x. De la misma manera, situar Pr, con un radio iónico menor que Ba, en el sitio A, disminuye el factor de tolerancia. Hay que resaltar que el factor de tolerancia y la estabilidad de fase serían aún menores para

Pr en el estado de oxidación III, en cualquiera de los sitios A o B de la perovskita. Por el contrario, se puede sugerir que la mayor estabilidad frente a la carbonatación a alta temperatura resulta del aumento del factor de tolerancia experimental a medida que se reduce el desajuste entre los enlaces A–O y B–O.

9.3.5. Conductividad eléctrica

En la Figura 9.7 se muestran las representaciones de Arrhenius de la conductividad total de la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en aire y N_2 secos, mientras que en la Tabla 9.4 se detallan sus correspondientes energías de activación determinadas en el rango de baja temperatura.

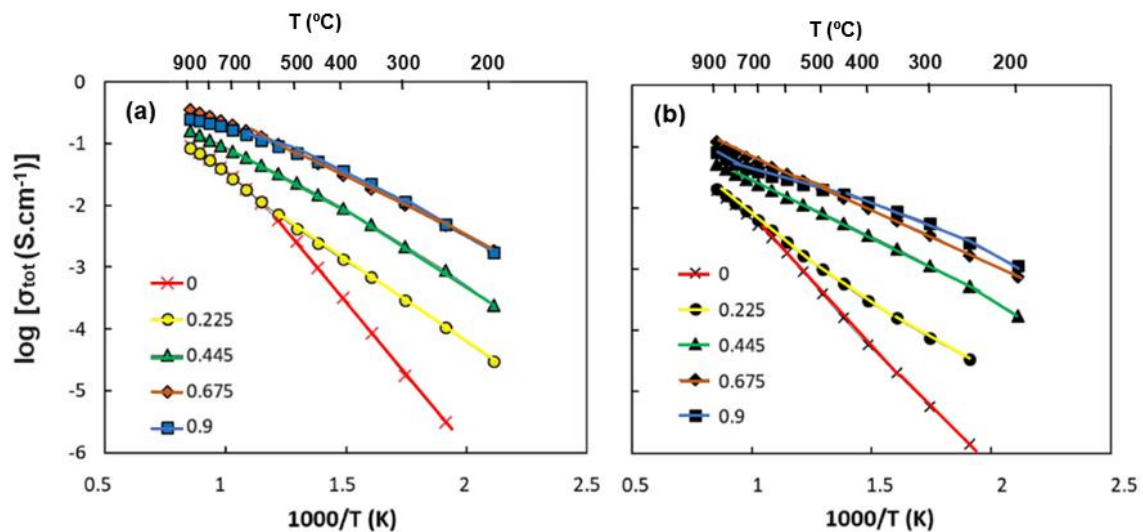


Figura 9.7. Representaciones de Arrhenius de la conductividad total para la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en (a) aire seco y (b) N_2 seco.

Tabla 9.4. Energía de activación de la conductividad eléctrica para la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en función de la concentración de Pr, en atmósferas de aire y N_2 , seco y húmedo, en el rango de temperatura 250 – 500 °C.

x	E_a (eV)			
	Seco		Húmedo	
	Aire	N_2	Aire	N_2
0	1.0	0.84	0.74	0.69
0.225	0.56	0.52	0.58	0.51
0.445	0.51	0.44	0.55	0.44
0.675	0.41	0.40	0.46	0.40
0.9	0.43	0.33	0.48	0.40

Así mismo, en la Figura 9.8 se muestra una comparativa de la conductividad obtenida en aire y N_2 secos, por un lado, para las muestras con menor contenido de Pr, $x = 0$ y $x =$

0.225 (Figura 9.8(a)), y por otro, para las muestras con $x = 0.445$, $x = 0.675$ y $x = 0.9$ (Figura 9.8(b)).

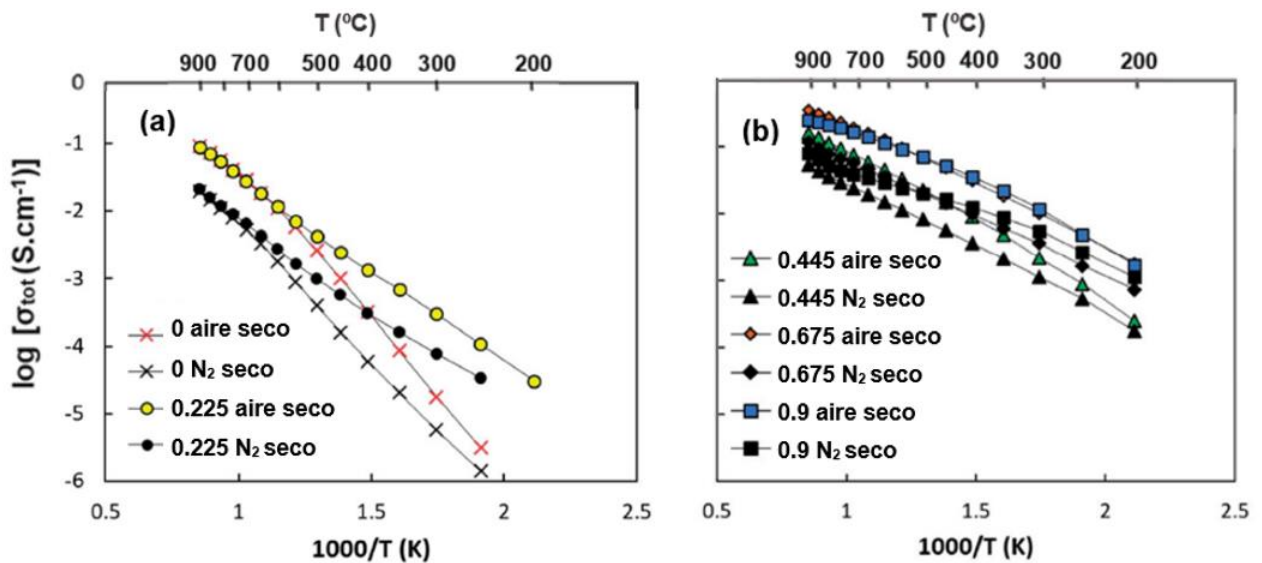


Figura 9.8. Comparaciones de las representaciones de Arrhenius obtenidas de la conductividad total en aire seco y N₂ seco para (a) $x = 0$ y 0.225 y (b) $x = 0.445$, 0.675 y 0.9.

Como se puede observar en las representaciones en ambas atmósferas (Figura 9.7), la sustitución de Zr/Ce por Pr en el rango $0 \leq x \leq 1$ aumenta la conductividad de 1 a 3 órdenes de magnitud a baja temperatura. Un aumento similar se ha observado en la solución sólida $\text{BaZr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{3-\delta}$ [4], así como en sistemas similares dopados con aceptores como $\text{BaZr}_{0.9-x}\text{Pr}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [6]. El transporte eléctrico en la fase basada en BaPrO_3 dopada con aceptores se atribuye a los huecos electrónicos [1,29]. Por tanto, en nuestro caso, el aumento sustancial en la conductividad con el aumento del contenido de Pr puede entenderse como resultado del aumento de la conductividad electrónica. Para todos los miembros de la serie, se ha encontrado que la conductividad es significativamente mayor en aire seco en comparación con N₂ seco, en las regiones de temperatura intermedia y alta, como se puede observar en las Figuras 9.8(a) y 9.8(b). Sin embargo, a temperaturas más bajas, los valores de conductividad en N₂ seco se aproximan a los obtenidos en aire seco para todas las composiciones. El compuesto libre de Pr, BZCY72, es un conductor mixto iónico-electrónico en condiciones secas de aire y N₂ como vimos en el capítulo anterior [30]. En este caso, la menor conductividad total observada a alta temperatura para actividades de oxígeno menores está asociada a una disminución en la contribución de los huecos electrónicos. Sin embargo, la contribución electrónica al transporte total disminuye al disminuir la temperatura, debido a la mayor energía de activación de los huecos electrónicos en comparación con los iones óxido, de manera que la proporción de conductividad iónica es mayor a temperaturas más bajas.

Como consecuencia, el efecto de pO_2 en la conductividad eléctrica es menor a menores temperaturas.

Para el caso de las fases ricas en Pr puede surgir una situación diferente, debido a que poseen una conductividad electrónica mucho mayor, gobernada por una química de defectos distinta. El requisito de electroneutralidad en condiciones secas (asumiendo que las especies protónicas son insignificantes) se expresa según:

$$[Y'_{Zr}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [h^{\bullet}] \quad (9.3)$$

Aunque el dopante aceptor está equilibrado eléctricamente por las vacantes de oxígeno y los huecos electrónicos, las principales especies que contribuyen al transporte eléctrico en aire y N_2 secos son estas últimas, debido a su movilidad mucho mayor (en órdenes de magnitud) en comparación con la de los iones óxido. Además, la introducción de Pr en el sistema tiene el efecto de reducir la concentración de vacantes de oxígeno, como así lo indica el alto contenido de oxígeno determinado a partir de los datos de DNP mostrados en la Tabla 9.1, concurrente con el aumento de la concentración de huecos electrónicos (Ecuación 3.5). Para temperaturas bajas, los huecos electrónicos podrían ser las principales especies eléctricas para equilibrar la carga del dopante aceptor, con la correspondiente condición de electroneutralidad:

$$[Y'_{Zr}] \approx [h^{\bullet}] \quad (9.4)$$

Esta situación indicaría que la reacción de oxidación de la Ecuación 3.5 es exotérmica para el sistema dopado con Pr, con el efecto de que las vacantes de oxígeno no son estables a baja temperatura. En este sentido, hay que resaltar que el cambio de entalpía para la Ecuación 3.5 determinado semi-empíricamente para $BaPr_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-\delta}$ [29] respalda esta hipótesis. En estas condiciones, la concentración de huecos electrónicos es, por lo tanto, aproximadamente constante según la Ecuación 9.4 y no se ve muy afectada por pO_2 , como se observó para $BaPr_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-\delta}$ [29]. Con el aumento de la temperatura y la disminución de la presión parcial de oxígeno, se crearían vacantes de oxígeno a expensas de los huecos electrónicos (la Ecuación 3.5 se desplaza a la izquierda), participando ambas especies en el mantenimiento de la electroneutralidad (Ecuación 9.3). En buen acuerdo con esto, las ocupaciones de oxígeno refinadas a partir de los datos de DNP son más bajas a mayor temperatura y la conductividad en N_2 seco es consistentemente más baja que en aire seco. A muy alta temperatura, se podría alcanzar una situación límite donde las vacantes de oxígeno son los principales defectos de compensación de carga para el dopante aceptor:

$$[Y'_{Zr}] = 2[V_{O}^{\bullet\bullet}] \quad (9.5)$$

En este escenario, la conductividad electrónica sigue una dependencia clásica de la ley de potencias de 1/4 con pO_2 , $\sigma_p \propto pO_2^{-1/4}$ [31]. A la vista de los resultados de las medidas magnéticas y los refinamientos de neutrones de las ocupaciones de oxígeno mostrados en la Tabla 9.1, se puede considerar que las especies de huecos electrónicos se encuentran residiendo en la banda de oxígeno en lugar de proceder de diferentes estados de cationes de valencia mixta.

Como se afirmó anteriormente [29], el transporte eléctrico puede asignarse a un modelo puro de pequeño polarón, térmicamente activado en el rango de temperatura medido. A menor temperatura (250 – 500 °C), los valores de la energía de activación para el sistema dopado con Pr se encuentran en el intervalo de 0.3 – 0.6 eV; los cambios leves con la temperatura y la atmósfera pueden estar relacionados con la distinta concentración de portadores, como se indicó anteriormente. En este sentido, es de resaltar que Stokes e Islam [32] crearon un modelo en el que las especies O^- son las especies conductoras en condiciones de oxidación para $BaPrO_3$. Por otro lado, se ha observado que varias (si no todas) de las perovskitas de conducción protónica dopadas con aceptores, como las fases basadas en $BaCeO_3$ y $SrZrO_3$, exhiben una conductividad tipo p significativa en condiciones secas de oxidación [33,34]. Sin embargo, un hecho muy destacable es que la sustitución de Ce^{4+}/Zr^{4+} por Pr^{4+} , con un radio iónico intermedio entre los de Ce^{4+} y Zr^{4+} , promueve una conductividad electrónica mucho mayor a expensas de la conductividad protónica [35].

En la Figura 9.9 se muestra la comparación de conductividades en condiciones húmedas y secas, revelando un transporte ligeramente menor en aire húmedo que en seco, para las muestras dopadas con Pr (no para la muestra pura), aunque la diferencia entre las condiciones húmedas y secas es mínima para $x = 0.225$ (Figura 9.9(a)). Dicho comportamiento es nuevamente consistente con el transporte predominante de huecos electrónicos, en el que se produce un consumo de huecos a costa de producir protones (que son menos móviles) en atmósferas húmedas, de acuerdo con la Ecuación 3.4, lo que hace disminuir la conductividad ligeramente, debido a la menor concentración de portadores.

Sin embargo, como se muestra en la Figura 9.9(a), la muestra BZCY72 (sin dopar con Pr) exhibe una mayor conductividad en aire húmedo, en comparación con aire seco, a bajas temperaturas, lo que es indicativo de una considerable contribución protónica al transporte, como se confirmó en el Capítulo 8 mediante un análisis exhaustivo de las diferentes conductividades eléctricas bajo diferentes condiciones de temperatura, presión parcial de oxígeno y presión parcial de vapor de agua [30]. En las Figuras 9.9 (c) y (d) se observan

resultados similares en N_2 seco y húmedo para las muestras dopadas con Pr, con la excepción de la muestra $x = 0.225$. En ese caso, la menor adición de Pr da lugar a una concentración de huecos mucho menor que para los altos contenidos de Pr, produciendo un contenido considerable de vacantes de oxígeno según la Ecuación 9.3, principalmente bajo condiciones reductoras de N_2 . Esto significa que los protones pueden participar en el transporte en condiciones húmedas (sobre todo a bajas pO_2), como es el caso de la fase BZCY72. La presencia del comportamiento irregular de Vegard (Fig. 9.5), que es indicativo de un evento de deshidratación que influye en el parámetro de la red de esta muestra, respalda la premisa de que los protones son especies que intervienen en el transporte eléctrico en las composiciones con bajo contenido de Pr.

Por todo ello, se espera que las propiedades de conducción mixta del sistema BZCY72 dopado con Pr produzcan un aumento del área activa para la reacción de oxidación en las PCFCs. Sin embargo, la conductividad total (por ejemplo, $0.4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para $x = 0.675$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ en condiciones oxidantes) es insuficiente en sí misma para un buen rendimiento del electrodo.

Una estrategia apropiada para la implementación de estos materiales debe incluir la preparación de cátodos compuestos, en los que se añade una segunda fase con alta conductividad electrónica [36, 37]. En este sentido, los materiales con menor contenido de Pr ($x \leq 0.445$), que presentan una mejor estabilidad en CO_2 y un número de transporte protónico previsiblemente más alto, se presentan como los candidatos más prometedores para participar en estos sistemas.

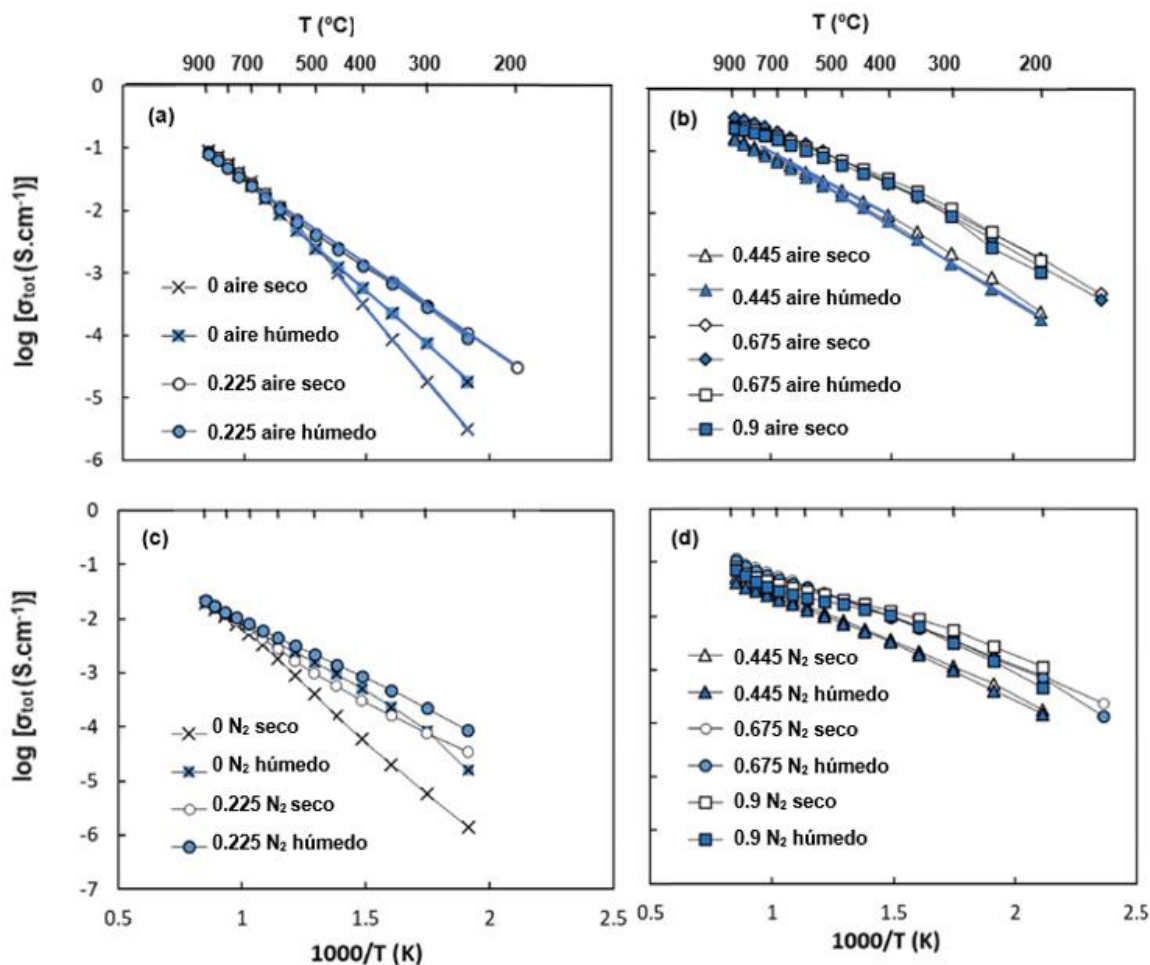


Figura 9.9. Dependencia de la conductividad total con la temperatura para la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en (a) y (b) aire seco y húmedo ($p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0.023 \text{ atm}$), para (a) $x = 0$ y 0.225 y (b) $x = 0.445$, 0.675 y 0.9 , y en (c) y (d) N_2 seco y húmedo ($p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0.023 \text{ atm}$) para (c) $x = 0$ y 0.225 y (d) $x = 0.445$, 0.675 y 0.9 .

9.4. Conclusiones

La sustitución de cationes $\text{Ce}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$ por Pr^{4+} en BZCY72 conduce a una conductividad electrónica mejorada, deseada para aplicaciones en membranas y cátodos de pilas de combustible de óxidos sólidos. El sistema $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{BaPr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ forma una solución sólida completa, que presenta cambios de simetría en la secuencia $\text{Pnma} \rightarrow \text{Imma} \rightarrow \text{R}\bar{3}\text{c} \rightarrow \text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Un menor contenido de Pr y una mayor temperatura favorecen una mayor simetría, tal y como se espera a partir del mayor factor de tolerancia. Medidas magnéticas confirmaron que el Pr se encuentra exclusivamente en el sitio B de la perovskita en el estado de oxidación IV. El aumento del transporte eléctrico con el aumento del contenido de Pr se

atribuye, por tanto, a pequeños saltos polarónicos en la banda de oxígeno y no a estados de valencia mixtos del Pr.

La concentración de Pr influye enormemente en el mecanismo de compensación de carga adoptado para el dopante aceptor Y. Para los contenidos más bajos de Pr, se favorece la formación de vacantes de oxígeno, como ocurre con el miembro BZCY72; sin embargo, para concentraciones más altas de Pr predomina la formación de huecos electrónicos. El refinamiento de los datos de difracción de neutrones apoya un modelo para las composiciones de alto contenido de Pr con sitios nominales de oxígeno totalmente ocupados, con la formación vinculada de huecos electrónicos. Por el contrario, un contenido bajo de Pr se asocia con un comportamiento de transporte más similar al de la fase sin dopar BZCY72, con una conductividad más alta en N₂ humidificado en comparación con N₂ seco y una contracción del parámetro de la celda unitaria durante el calentamiento, atribuible a la deshidratación.

9.5. Referencias

- [1] C.S. Knee, A. Magrasó, T. Norby, R.I. Smith, Structural transitions and conductivity of BaPrO_3 and $\text{BaPr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 3238–3247.
- [2] Z. Wang, M. Liu, W. Sun, D. Ding, Z. Lü and M. Liu, A mixed-conducting $\text{BaPr}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells, *Electrochemistry Communications* 27 (2013) 19–21.
- [3] E. Fabbri, L. Bi, H. Tanaka, D. Pergolesi, E. Traversa, Chemically stable Pr and Y co-doped barium zirconate electrolytes with high proton conductivity for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) 158–166.
- [4] I. Antunes, U. Amador, A. Alves, M.R. Correia, C. Ritter, J.R. Frade, D. Pérez-Coll, G.C. Mather, D.P. Fagg, Structure and electrical-transport relations in $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Pr})\text{O}_{3-\delta}$ perovskites, *Inorganic Chemistry* 56 (2017) 9120-9131.
- [5] A. Magrasó, F. Espiell, M. Segarra and J.T.S. Irvine, Chemical and electrical properties of $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, *Journal of Power Sources* 169 (2007) 53–58.
- [6] A. Magrasó, C. Frontera, A.E. Gunnæs, A. Tarancón, D. Marrero-López, T. Norby, R. Haugrud, Structure, chemical stability and mixed proton–electron conductivity in $\text{BaZr}_{0.9-x}\text{Pr}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 9141–9147.
- [7] I. Antunes, G.C. Mather, J.R. Frade, J. Gracio, D.P. Fagg, D. Stability of $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Pr},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$ materials for potential application in electrochemical devices, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 2826–2834.
- [8] J. Basbus, M.A., H. Troiani, F. Prado, L. Mognia, A. Serquisa, Characterization of the high temperature properties of $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite as a potential material for PC-SOFCs, *New Journal of Chemistry* 45 (2021) 12957.
- [9] G.C. Mather, G. Heras-Juaristi, C. Ritter, R.O. Fuentes, A.L. Chinelatto, D. Pérez-Coll, U. Amador, Phase transitions, chemical expansion, and deuteron sites in the $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductor, *Chemistry of Materials* 28 (2016) 4292–4299.
- [10] A.M. Glazer, Simple ways of determining perovskite structures, *Acta Crystallographica Section A* 31 (1975) 756–762.
- [11] D.I. Woodward, I.M. Reaney, Electron diffraction of tilted perovskites, *Acta Crystallographica Section B* 61 (2005) 387–399.
- [12] C.J. Howard, H.T. Stokes, Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites, *Acta Crystallographica Section B* 54 (1998) 782–789.
- [13] N. Rosov, J.W. Lynn, Q. Lin, G. Cao, J.W. O'Reilly, P. Pernambuco-Wise, J. E. Crow, Antiferromagnetic ordering of BaPrO_3 via neutron diffraction, *Physical Review B* 45 (1992) 982–986.

- [14] M. Bickel, G.L. Goodman, L. Soderholm, B. Kanellakopoulos, The magnetic susceptibility of Pr^{4+} in $BaPrO_3$: Evidence of long-range magnetic order, *Journal of Solid State Chemistry* 76 (1988) 178–185.
- [15] Y. Hinatsu, N. Edelstein, Electron paramagnetic resonance spectrum of Pr^{4+} in $BaCeO_3$, *Journal of Solid State Chemistry* 112 (1994) 53–57.
- [16] Y. Hinatsu, Magnetic susceptibility and electron paramagnetic resonance spectrum of tetravalent praseodymium ions in $BaPrO_3$, *Journal of Solid State Chemistry* 102 (1993) 362–367.
- [17] M. Itoh, Y. Hinatsu, Crystal structures and magnetic properties of $Ba_{1-y}Sr_yPrO_3$ ($0 \leq y \leq 1.0$), *Journal of Alloys and Compounds* 264 (1998) 119–124.
- [18] M. Itoh, K. Tezuka, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, Magnetic properties of $Ba_{1-x}La_xPrO_3$ and $PrLu_{1-y}Mg_yO_3$ with x and $y \leq 0.075$, *Journal of Solid State Chemistry* 145 (1999) 104–109.
- [19] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A* 32 (1976) 751–767.
- [20] C.J. Howard, B.J. Kennedy, B.C. Chakoumakos, Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition, *Journal of Physics: Condensed Matter* 12 (2000) 349–365.
- [21] M. Glerup, K.S. Knight, F.W. Poulsen, High temperature structural phase transitions in $SrSnO_3$ perovskite, *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 507–520.
- [22] C. Hiraiwa, D. Han, A. Kuramitsu, A. Kuwabara, H. Takeuchi, M. Majima and T. Uda, Chemical expansion and change in lattice constant of Y-Doped $BaZrO_3$ by hydration/dehydration reaction and final heat-treating temperature, *Journal of the American Ceramic Society* 884 (2013) 879–884.
- [23] A.K.E. Andersson, S.M. Selbach, C.S. Knee, T. Grande, Chemical expansion due to hydration of proton-conducting perovskite oxide ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 97 (2014) 2654–2661.
- [24] D. Marrocchelli, S.R. Bishop, H.L. Tuller, B. Yildiz, Understanding chemical expansion in non-stoichiometric oxides: ceria and zirconia case studies, *Advanced Functional Materials* 22 (2012) 1958–1965.
- [25] K.D. Kreuer, Proton-conducting oxides, *Annual Review of Materials Research* 33 (2003) 333–359.
- [26] K.A. Furøy, R. Haugsrud, M. Hänsel, A. Magrasó, T. Norby, Role of protons in the electrical conductivity of acceptor-doped $BaPrO_3$, $BaTbO_3$, and $BaThO_3$, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 461–467.

- [27] A. Magrasó, X. Solans, J. T. S. Irvine, M. Segarra, Preparation of stabilized Gd-doped BaPrO_3 materials by Zr substitution, *Ceramics International* 35 (2009) 1819–1827.
- [28] H. Yokokawa, T. Kawada, M. Dokiya, Thermodynamic regularities in perovskite and K_2NiF_4 compounds, *Journal of the American Ceramic Society* 72 (1989) 152–153.
- [29] A. Magrasó, R. Haugsrud, M. Segarra, T. Norby, Defects and transport in Gd-doped BaPrO_3 , *Journal of Electroceramics* 23 (2008) 80–88.
- [30] G. Heras-Juaristi, D. Pérez-Coll, G. C. Mather, Temperature dependence of partial conductivities of the $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductor, *Journal of Power Sources* 364 (2017) 52–60.
- [31] N.-H. Chan, R. K. Sharma, D. M. Smyth, Nonstoichiometry in acceptor-doped BaTiO_3 , *Journal of the American Ceramic Society* 65 (1982) 167–170.
- [32] S. J. Stokes, M. S. Islam, Defect chemistry and proton-dopant association in BaZrO_3 and BaPrO_3 , *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 6258–6264.
- [33] S. Ricote, N. Bonanos, M. C. Marco de Lucas, G. Caboche, Structural and conductivity study of the proton conductor $\text{BaCe}_{(0.9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$ at intermediate temperatures, *Journal of Power Sources* 193 (2009) 189–193.
- [34] D. Pérez-Coll, G. Heras-Juaristi, D. P. Fagg, G. C. Mather, Transport-number determination of a protonic ceramic electrolyte membrane via electrode-polarisation correction with the Gorelov method, *Journal of Power Sources* 245 (2014) 445–455.
- [35] J.F. Basbus, M. Moreno, A. Caneiro, L. V. Moggi, Effect of Pr-Doping on structural, electrical, thermodynamic, and mechanical properties of $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ as proton conductor, *Journal of the Electrochemical Society* 161 (2014) F969–F976.
- [36] X. Zhou, N. Hou, T. Gan, L. Fan, Y. Zhang, J. Li, G. Gao, Y. Zhao, Y. Li, Enhanced oxygen reduction reaction activity of $\text{BaCe}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells via Pr-doping, *Journal of Power Sources* 495 (2021) 229776.
- [37] G.C. Mather, D. Muñoz-Gil, J. Zamudio-García, José M. Porrás-Vázquez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, Perspectives on cathodes for protonic ceramic fuel cells, *Applied Sciences* 11 (2021) 5363.

Capítulo 10

***Estructuras y propiedades
eléctricas del sistema deficiente
en Ba, $Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-x}Pr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$***

Capítulo 10

Estructuras y propiedades eléctricas del sistema deficiente en Ba, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

10.1 Introducción

10.2 Procedimiento experimental

10.3 Resultados y discusión

10.4 Conclusiones

10.5 Referencias

10. Estructuras y propiedades eléctricas del sistema deficiente en Ba, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

10.1. Introducción

En el capítulo anterior se analizó el sistema BZCY72– $\text{BaPr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ basado en una serie estequiométrica de Ba, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. En este capítulo se analiza, estructural y eléctricamente, el sistema $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, con subestequiometría de Ba.

Como vimos anteriormente, el praseodimio es un dopante interesante para ceratos y zirconatos de perovskita ya que puede, en principio, ocupar tanto los sitios A como los B [1], aumentar la sinterabilidad [2] y aumentar la conductividad electrónica [3,4,5]. Aunque se ha publicado que las composiciones con bajos niveles de dopado de Pr exhiben buena estabilidad [2], las perovskitas ricas en Pr se asocian con una mala estabilidad en gases húmedos y reductores [4, 6, 7]. En el capítulo anterior se han analizado los efectos de la sustitución de Pr en BZCY72, encontrando que la sustitución de Zr/Ce por Pr produjo una mayor conductividad electrónica y una serie de cambios de simetría dependientes del contenido de Pr y la temperatura. De forma destacable, en dicho estudio, y en otros recientes relacionados con el sistema BaZrO_3 sustituido con Pr, se obtuvo que el Pr reside exclusivamente en el sitio B de la perovskita en el estado de oxidación IV [1,8], a pesar del hecho de que los requisitos de tamaño del sitio iónico indican que es mucho más probable que Pr^{3+} ocupe el sitio A. Como consecuencia, se descartan los estados de oxidación mixtos del Pr ($4+/3+$) como el origen de la mejora de la conductividad electrónica activada térmicamente.

En general, la introducción de deficiencia en el sitio A es una estrategia ampliamente adoptada para adaptar la química de defectos y los mecanismos de dopaje en perovskitas de alto interés tecnológico, con el fin de mejorar las propiedades fisicoquímicas [9,10]. La subestequiometría del sitio A en $\text{BaZrO}_{3-\delta}$ dopado con Y (BZY), que surge de la evaporación de Ba en la sinterización, se considera que se compensa mediante la distribución del dopante Y en el sitio A, lo que produce una disminución en la conductividad de protones y de la constante de celda unitaria [11]. Por otro lado, se ha encontrado que la deficiencia de Ba en la fase basada en BaCeO_3 reduce las resistencias de límite de grano y mejora la estabilidad, al eliminar una capa de óxido de bario nanométrico amorfo de los límites de grano [12]. En este sentido, se han estudiado los efectos sobre las propiedades eléctricas y la química de defectos de composiciones con potencial para la formación de vacantes en el sitio A o para la distribución de dopantes. En concreto, en sistemas dopados con Pr, para un rango limitado

de no estequiometría del sitio A en el caso de $\text{Ba}_{0.95}\text{Zr}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, se observó la redistribución de Pr en ambos sitios A y B, así como la reducción parcial de Pr^{4+} a Pr^{3+} , especialmente a altas temperaturas en condiciones reductoras [1]. Los efectos combinados de la deficiencia del sitio A y la distribución de dopantes a menudo ocurren de forma no intencionada como resultado del tratamiento térmico a alta temperatura, pero también pueden ser extremadamente útiles para la ingeniería del transporte, la estabilidad y las propiedades electrocatalíticas.

En este capítulo, se continúa con la investigación de sistemas BZCY72-BaPrO_3 , obteniendo en este caso una solución sólida $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, en la que la subestequiometría de Ba aumenta con x. En particular, se estudiaron detalladamente las transiciones de fase estructural que ocurren en el sistema como función de la temperatura y la composición. La información estructural, complementada con medidas de susceptibilidad magnética para evaluar el estado de oxidación y la distribución del Pr, se ha empleado para analizar los efectos de la subestequiometría de Ba y del Pr en las propiedades eléctricas, en atmósferas secas y húmedas de aire y N_2 .

10.2. Procedimiento Experimental

Los miembros de la solución sólida $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ con $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$, se prepararon mediante un proceso de citrato, basado en el método Pechini detallado en el apartado 4.1.2 del Capítulo 4. El polvo cerámico resultante de la síntesis se transformó en piezas en verde siguiendo el procedimiento de conformado explicado en el apartado 4.2. Las pastillas prensadas se cubrieron con polvo de la misma composición en su superficie y se trataron térmicamente en el intervalo de temperatura $1350 - 1500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas. Para las medidas eléctricas, se realizó un tratamiento térmico adicional a $1250\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas con molienda intermedia, seguido de molienda por atrición y tamizado de $100\text{ }\mu\text{m}$, antes de prensar y obtener pastillas cilíndricas de 10 mm de diámetro, que se trataron a $1650\text{ }^\circ\text{C}$ durante $4 - 8$ horas.

Del mismo modo que para el material BCZY72, y para la serie de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, el análisis de fase se realizó inicialmente mediante DRX de laboratorio, seguido por un análisis estructural más profundo por DNP en el difractómetro D2B (Instituto Laue Langevin, Francia) y por RS-DRX en el laboratorio LNLS de Campinas (Brasil). Los correspondientes refinamientos estructurales de los datos recogidos se realizaron mediante el método Rietveld.

Se realizó el estudio de la susceptibilidad magnética molar (χ) en función de la temperatura con un magnetómetro superconductor de interferencia cuántica (Quantum

Design, modelo MPMSXL), según lo indicado en la sección 4.4.5 del Capítulo 4. Del mismo modo que en los casos anteriores, se realizaron análisis termogravimétricos en aire sintético durante calentamiento/enfriamiento en el rango de 25 – 1030 °C. Se analizó la estabilidad frente a la formación de BaCO₃ mediante un ciclo de calentamiento en 100% CO₂. La caracterización eléctrica completa se realizó mediante espectroscopía de impedancias, en condiciones secas y húmedas de aire y nitrógeno, en el rango 200 – 900 °C, según se detalla en la sección 4.5.2 del Capítulo 4.

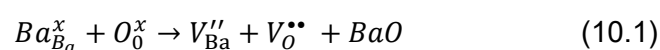
10.3. Resultados y discusión

10.3.1. Formación de fases, campos de fases y distribución de cationes

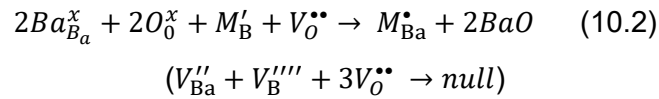
Se confirmó por DRX la formación de una solución sólida para la serie Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-x}Pr_xY_{0.1}O_{3-δ} (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0) tras realizar un tratamiento térmico a 1425 °C durante 4 horas; las composiciones nominales se muestran en la Tabla 10.1. Se observó que la división de los picos de difracción se intensificó con el aumento del contenido de Pr, indicando un detalle estructural más complejo asociado con la inclinación octaédrica, como ya se observó para la serie estequiométrica Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-(x/0.9)}Pr_xY_{0.1}O_{3-δ} (Capítulo 9).

Las reflexiones de superred en los patrones de DNP confirmaron que la serie presenta distorsiones de la perovskita cúbica, y se indexaron de acuerdo con el método de Glazer [13] y Woodward y Reaney [14]. El patrón $\frac{1}{2}\{o\ o\ o\}$, (donde "o" representa un índice impar) de la celda unitaria cúbica simple, fue observado tanto para esta serie como para la serie estequiométrica de Ba (Capítulo 9), siendo compatible con la inclinación antifase única de los octaedros BO₆, con posibles grupos espaciales I4/mcm, Imma, y R $\bar{3}c$. De nuevo, la simetría final se determinó mediante el análisis de las reflexiones de superred que se originan en la distorsión del aristotipo y de la inspección de los correspondientes criterios de calidad del refinamiento.

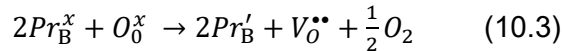
Los modelos estructurales con simetría ortorrómbica, romboédrica o cúbica se ajustaron empleando los datos de DNP, recogidos entre temperatura ambiente y 65 °C, con un mecanismo de vacantes del sitio A (notación de Kröger-Vink):



y con un mecanismo que implica la distribución de las especies del sitio B en los sitios A y B [12], que se expresa a continuación para el caso de un catión trivalente M³⁺:



En el caso de Pr, el mecanismo es precedido por la formación de especies Pr³⁺ según:



Los mecanismos de creación de vacantes del sitio A (Ecuación 10.1) y de reducción (Ecuación 10.3) producen a su vez vacantes de oxígeno, pero el mecanismo general de distribución del dopante, que incluye las Ecuaciones 10.2 y 10.3, conduce al consumo de las mismas. Hay que indicar que se descartaron regímenes de compensación alternativos, como la formación de oxígenos intersticiales o la ocupación del sitio A por un catión del sitio B y la correspondiente formación de vacantes del catión del sitio B. También se desestimó el ordenamiento de cationes en cualquiera de los sitios catiónicos, debido a la ausencia de reflexiones de la supercelda.

En la Tabla 10.1 se muestran las composiciones refinadas según los mecanismos de compensación por vacantes, distribución de Pr en los sitios A y B y distribución de Y y Pr en los dos sitios. Los criterios de calidad de refinamiento mejoraron para el mecanismo de distribución, indicando una ocupación total del sitio A. Esta mejora se muestra como un porcentaje de la diferencia entre los mecanismos de distribución y de vacantes sobre el mecanismo de vacantes, para los parámetros de calidad de refinamiento R_{Bragg} y χ^2 en la Figura 10.1.

Tabla 10.1. Composiciones de las fases y posibles mecanismos de compensación en la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

x	Composición nominal	Mecanismo de vacantes
0	$\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	
0.2	$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ce}_{0.16}\text{Pr}_{0.2}\text{Y}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Ba}_{0.980}(\text{Zr}_{0.549}\text{Ce}_{0.157}\text{Pr}_{0.196}\text{Y}_{0.098})\text{O}_{3-\delta}$
0.4	$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.42}\text{Ce}_{0.12}\text{Pr}_{0.4}\text{Y}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Ba}_{0.962}(\text{Zr}_{0.404}\text{Ce}_{0.115}\text{Pr}_{0.385}\text{Y}_{0.096})\text{O}_{3-\delta}$
0.6	$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.28}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.6}\text{Y}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Ba}_{0.943}(\text{Zr}_{0.264}\text{Ce}_{0.075}\text{Pr}_{0.566}\text{Y}_{0.094})\text{O}_{3-\delta}$
0.8	$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.14}\text{Ce}_{0.04}\text{Pr}_{0.8}\text{Y}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Ba}_{0.926}(\text{Zr}_{0.130}\text{Ce}_{0.037}\text{Pr}_{0.741}\text{Y}_{0.093})\text{O}_{3-\delta}$
1.0	$\text{Ba}(\text{PrY}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Ba}_{0.909}(\text{Pr}_{0.909}\text{Y}_{0.091})\text{O}_{3-\delta}$
x	Mecanismo de distribución de Pr	Mecanismo de distribución múltiple de cationes
0		
0.2	$(\text{Ba}_{0.990}\text{Pr}_{0.010})(\text{Zr}_{0.554}\text{Ce}_{0.158}\text{Pr}_{0.188}\text{Y}_{0.099})\text{O}_{3-\delta}$	$(\text{Ba}_{0.990}\text{Y}_{0.010})(\text{Zr}_{0.554}\text{Ce}_{0.158}\text{Pr}_{0.196}\text{Y}_{0.091})\text{O}_{3-\delta}$
0.4	$(\text{Ba}_{0.980}\text{Pr}_{0.020})(\text{Zr}_{0.412}\text{Ce}_{0.118}\text{Pr}_{0.373}\text{Y}_{0.098})\text{O}_{3-\delta}$	$(\text{Ba}_{0.980}\text{Y}_{0.020})(\text{Zr}_{0.412}\text{Ce}_{0.118}\text{Pr}_{0.395}\text{Y}_{0.078})\text{O}_{3-\delta}$
0.6	$(\text{Ba}_{0.971}\text{Pr}_{0.029})(\text{Zr}_{0.272}\text{Ce}_{0.078}\text{Pr}_{0.553}\text{Y}_{0.097})\text{O}_{3-\delta}$	$(\text{Ba}_{0.971}\text{Pr}_{0.006}\text{Y}_{0.023})(\text{Zr}_{0.272}\text{Ce}_{0.078}\text{Pr}_{0.576}\text{Y}_{0.074})\text{O}_{3-\delta}$
0.8	$(\text{Ba}_{0.962}\text{Pr}_{0.038})(\text{Zr}_{0.135}\text{Ce}_{0.038}\text{Pr}_{0.731}\text{Y}_{0.096})\text{O}_{3-\delta}$	$(\text{Ba}_{0.962}\text{Pr}_{0.023}\text{Y}_{0.015})(\text{Zr}_{0.135}\text{Ce}_{0.038}\text{Pr}_{0.746}\text{Y}_{0.081})\text{O}_{3-\delta}$
1.0	$(\text{Ba}_{0.952}\text{Pr}_{0.048})(\text{Pr}_{0.905}\text{Y}_{0.095})\text{O}_{3-\delta}$	$(\text{Ba}_{0.952}\text{Pr}_{0.031}\text{Y}_{0.017})(\text{Pr}_{0.922}\text{Y}_{0.078})\text{O}_{3-\delta}$

Además de ilustrar el refinamiento mejorado con un mecanismo de distribución en lugar de un mecanismo de vacantes, la Figura 10.1 también revela una mejora adicional en los refinamientos cuando Y, o ambos, Y y Pr, ocupan el sitio A, de acuerdo con las composiciones enumeradas en la columna 4 de la Tabla 10.1, discutido a continuación con respecto al análisis de los datos magnéticos. Hay, en general, una mayor diferencia observada para el factor R de Bragg entre el mecanismo de vacantes y los dos mecanismos de distribución para los miembros finales de la serie en la Figura 10.1, debido a la mayor diferencia en las ocupaciones de sitios con el aumento del contenido de Pr.

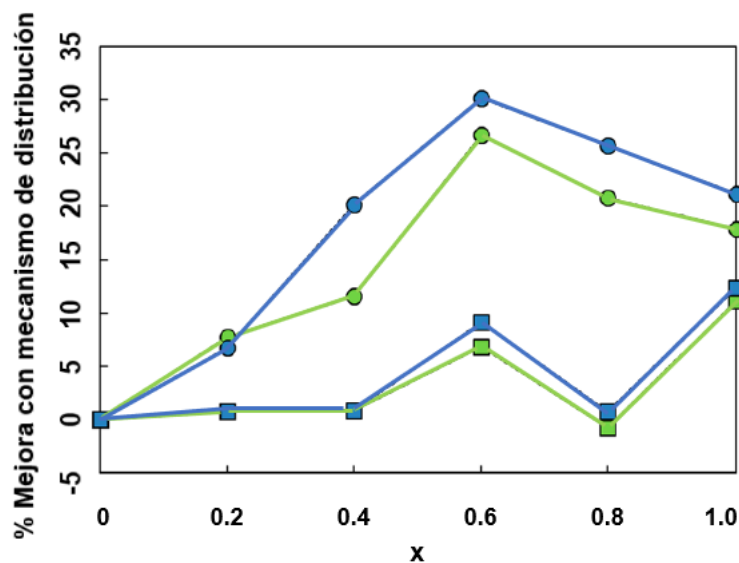


Figura 10.1. Mejora porcentual de los criterios de refinamiento de Rietveld $R_{Bragg} \left\{ \left(\frac{R_{B,vac} - R_{B,sep}}{R_{B,vac}} \right) \times 100 \right\}$ mostrado como círculos, y χ^2 (cuadrados), de la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, al comparar el mecanismo de distribución ($R_{B,sep}$, $\chi_{B,sep}^2$) y el mecanismo de vacantes ($R_{B,vac}$, $\chi_{B,vac}^2$). Los resultados mostrados en color verde emplean el mecanismo de distribución de compensación de carga solo con Pr, y en color azul, con un mecanismo de distribución de catión múltiple; las composiciones empleadas se muestran en la Tabla 10.1. Los datos se determinaron a partir de la difracción de neutrones a 300 °C.

Para determinar el estado de oxidación y la distribución de sitios de los átomos paramagnéticos de praseodimio, se comparó el magnetismo del miembro con mayor contenido en Pr ($x = 1$) con $\text{BaPr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [15], nominalmente estequiométrico en Ba, teniendo en cuenta que ambas fases tienen una composición nominal similar con respecto a los cationes del sitio B. Según la literatura, el valor teórico para un catión Pr^{4+} libre en su estado fundamental $J = \frac{5}{2}$ es $2.54 \mu_B$, que se reduce en gran medida cuando se encuentra en un sitio octaédrico, como el sitio B de la perovskita, donde los valores del momento magnético reducido suelen oscilar entre $0.68 \mu_B$ para BaPrO_3 [16] y $1.57 \mu_B$ para SrPrO_3 [17]. El bajo valor del momento magnético ($(0.65 \pm 0.02) \mu_B$) determinado para el ion de praseodimio paramagnético en $\text{BaPr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ apoyó fuertemente una ubicación en el sitio B y un estado de oxidación +4 para el Pr [15]. Una evidencia adicional para esto fue el ferromagnetismo débil observado por debajo de -263.5 °C, debido al ordenamiento antiferromagnético de largo alcance de los momentos Pr^{4+} , como en el caso del óxido BaPrO_3 , con una temperatura de

Néel, $T_N = -261.4\text{ °C}$ [18,19]. La sustitución parcial de praseodimio por itrio explica la existencia de temperaturas de ordenamiento ligeramente diferentes entre las dos fases.

En la Figura 10.2 se muestra la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética χ , obtenida para el miembro de la serie con $x = 1$. El aumento de χ a medida que la temperatura disminuye desde temperatura ambiente hasta -243 °C corresponde a un comportamiento paramagnético descrito por la ley modificada de Curie–Weiss (Ecuación 9.1).

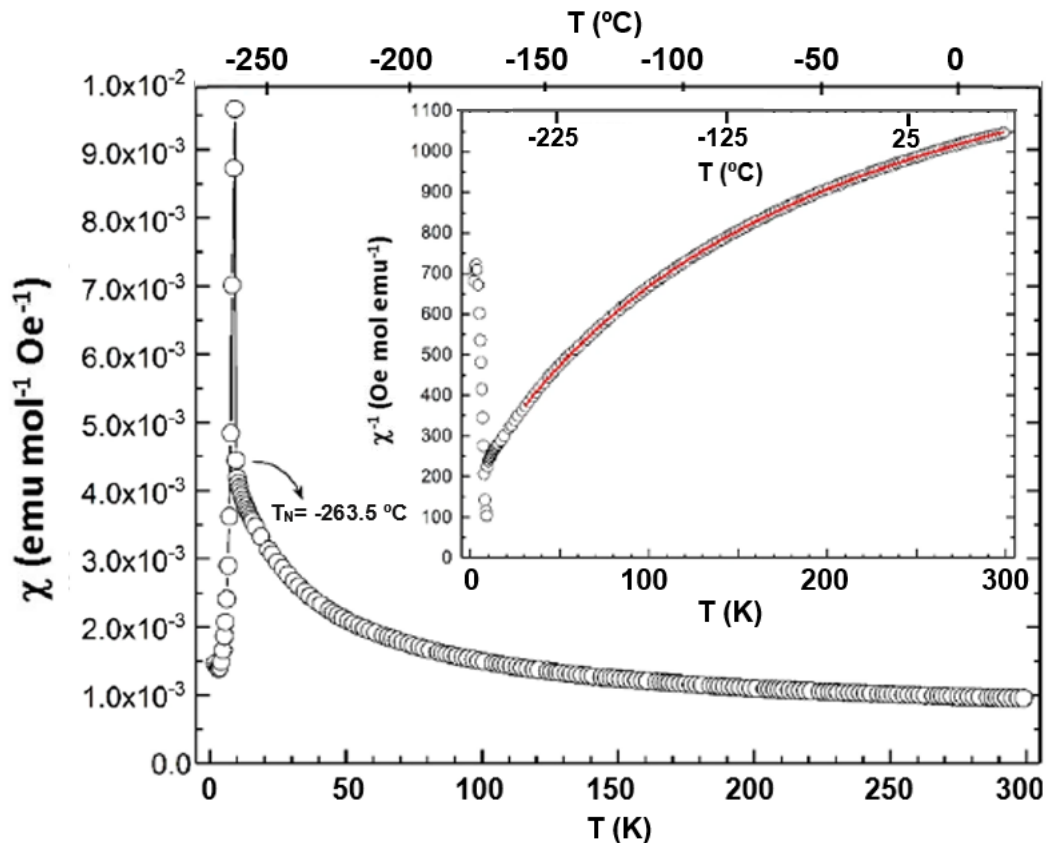


Figura 10.2. Variación térmica de la susceptibilidad magnética para el miembro $x = 1$ de la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en un campo aplicado de 100 mT . La figura insertada muestra χ^{-1} vs T , donde la línea roja se refiere al mejor ajuste ($r^2 = 0.99999$) de los datos obtenidos entre -243 °C y temperatura ambiente.

El aumento brusco de χ observado a -263.5 °C indica una transición antiferromagnética con una componente ferromagnética débil, análoga a la que ocurre en BaPrO_3 [18,19]. El momento magnético calculado a partir del valor C ($\mu = \sqrt{8C}$) es $0.92 \pm 0.01\ \mu_B$, que es significativamente mayor que el valor de referencia de $0.65\ \mu_B$ determinado para $\text{BaPr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en el Capítulo 9. Sin embargo, tanto esta fase como el miembro $x = 1$ de la serie en estudio exhiben una temperatura de ordenamiento idéntica ($T_N = -263.54\text{ °C}$), lo que indica que tanto la composición de las subredes B, como el efecto del campo cristalino en Pr^{4+}

deben ser muy similares para las dos composiciones [20-22]. En esta situación, y teniendo en cuenta los requisitos de tamaño del sitio del ion, se deduce que la presencia de iones Pr^{3+} en el sitio A de la perovskita es responsable del incremento del momento magnético en la serie, suponiendo que las interacciones magnéticas que involucran al Pr en el sitio B permanecen sin cambios. Por lo tanto, los datos magnéticos respaldan fuertemente las conclusiones del análisis de refinamiento de Rietveld de que la distribución de Pr en los sitios A y B de la perovskita compensa, al menos en parte, la subestequiometría de bario. Sin embargo, se encontró que el momento magnético experimental para el miembro con $x = 1$ es ligeramente menor que el valor teórico para un escenario con distribución completa de Pr, mostrado en la Tabla 10.1. Por lo tanto, la ocupación completa del sitio A debe implicar no solo que Pr ocupa parcialmente el sitio A, sino que los cationes diamagnéticos Y^{3+} también se distribuyen en ambos sitios. Los refinamientos se repitieron sobre la base de una distribución de cationes múltiples que se corresponde con las composiciones de la columna 4 en la Tabla 10.1, dando lugar a una mejora adicional en los criterios de calidad de refinamiento (representados con símbolos azules en la Figura 10.1). Se descartó la distribución de cerio en los sitios A y B de la perovskita en base a la mayor energía requerida para la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} en comparación con la reducción de Pr^{4+} a Pr^{3+} [23].

Hay que indicar que en otras series deficientes en el catión del sitio A, se han observado variaciones anómalas en los parámetros de la celda unitaria de las composiciones [24]. En el caso de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, esto se atribuyó a un cambio en el mecanismo de compensación de vacantes del sitio A, hacia un mecanismo de distribución de dopantes, al aumentar la deficiencia del catión del sitio A [10]. En el presente estudio, los parámetros de red presentan un comportamiento lineal con la composición, y los resultados obtenidos por Rietveld indican que el mecanismo de compensación no cambia a lo largo de la serie. Se consiguieron mejorar los refinamientos al emplear factores de temperatura anisotrópicos. En la Tabla 10.2 se enumeran los parámetros estructurales finales de las fases seleccionadas a bajas temperaturas (desde temperatura ambiente hasta 65 °C).

Tabla 10.2. Parámetros estructurales, distancias interatómicas y factores de calidad para miembros seleccionados de la serie de Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-x}Pr_xY_{0.1}O_{3-δ} obtenidos a partir de datos de DNP.

	0.2 (<i>R3c</i>) ^{a,c}	0.4 (<i>R3c</i>) ^{a,d}	0.6 (<i>R3c</i>) ^{a,e}	0.8 (<i>Imma</i>) ^{b,f}
a (Å)	6.0529(4)	6.0913(2)	6.1264(2)	6.1425(2)
b (Å)	6.0529(4)	6.0913(2)	6.1264(2)	8.6684(2)
c (Å)	14.802(2)	14.8588(9)	14.9327(7)	6.1790(2)
V (Å ³)	469.64(7)	477.45(4)	485.38(3)	329.01(2)
Posición A^g	6a	6a	6a	4e
z	-	-	-	0.0017(6)
U _{iso} × 100 (Å ²)	1.10(4)	1.17(5)	1.14(4)	1.03(4)
Posición B^g	6b	6b	6b	4b
U _{iso} × 100 (Å ²)	0.72(4)	0.64(4)	0.55(4)	0.65(3)
Posición O(1)	18e	18e	18e	4e
x	0.4673(3)	0.4578(2)	0.4527(2)	
z	-	-	-	-0.0649(4)
Ocupaciones, Occ	2.97(2)	3.02(2)	2.97(2)	0.97(1)
U _{iso} × 100 (Å ²)	2.3(1)	2.3(1)	2.3(1)	1.8(1)
Posición O(2)	-	-	-	8g
y	-	-	-	-0.0338(2)
Ocupaciones, Occ	-	-	-	2.07(2)
U _{iso} × 100 (Å ²)	-	-	-	2.7(1)
Distancias seleccionadas (Å)				
Ba–O(1)	3.224(1) × 3	3.298(1) × 3	3.3530(8) × 3	3.0987(6) × 2
	2.793(1) × 3	2.793(1) × 3	2.7734(8) × 3	2.699(4)
	3.048(1) × 6	3.048(1) × 6	3.0669(9) × 6	3.480(4)
Ba–O(2)	-	-	-	3.291(2) × 4
	-	-	-	2.868(2) × 4
Media Ba–O	3.073(1)	3.092(1)	3.0644(8)	3.084(2)
B–O(1)	2.1480(9) × 6	2.1654(9) × 6	2.1818(6) × 6	2.2039(5) × 2
B–O(2)	-	-	-	2.1978(2) × 4
Media B–O	2.1480(9)	2.1654(9)	2.1818(6)	2.1998(3)
Factor t ^h	1.0116	1.0097	0.9932	0.9913

^a Grupo espacial *R3c* (No. 62): 6a (001), 6b (000), 18e (x01).

^b Grupo espacial *Imma* (No. 74): 4b (0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$), 4e (01z), 8g (1y0).

^c T = 40°C; $\chi^2 = 1.26$, $R_{exp} = 3.59\%$, $R_{wp} = 4.02\%$, $R_B = 1.42\%$, $\rho_{(cristal)} = 6.220(1)$ g/cm³.

^d T = 26°C; $\chi^2 = 1.22$, $R_{exp} = 3.48\%$, $R_{wp} = 3.83\%$, $R_B = 1.62\%$, $\rho_{(cristal)} = 6.291(1)$ g/cm³.

^e T = 60°C; $\chi^2 = 1.42$, $R_{exp} = 4.05\%$, $R_{wp} = 4.82\%$, $R_B = 1.91\%$, $\rho_{(cristal)} = 6.461(1)$ g/cm³.

^f T = 65°C; $\chi^2 = 1.23$, $R_{exp} = 4.07\%$, $R_{wp} = 4.52\%$, $R_B = 2.11\%$, $\rho_{(cristal)} = 6.463(x)$ g/cm³.

^g Las ocupaciones de cationes A y B son las del mecanismo múltiple de distribución de cationes, detallada en la Tabla 10.1.

^h Factor de tolerancia de Goldschmidt $t = \frac{d(A-O)}{\sqrt{2} d(B-O)}$

En la Figura 10.3, se muestran los patrones DNP observados y calculados correspondientes a diferentes miembros de la serie Ba(Zr_{0.7}Ce_{0.2})_{1-x}Pr_xY_{0.1}O_{3-δ}.

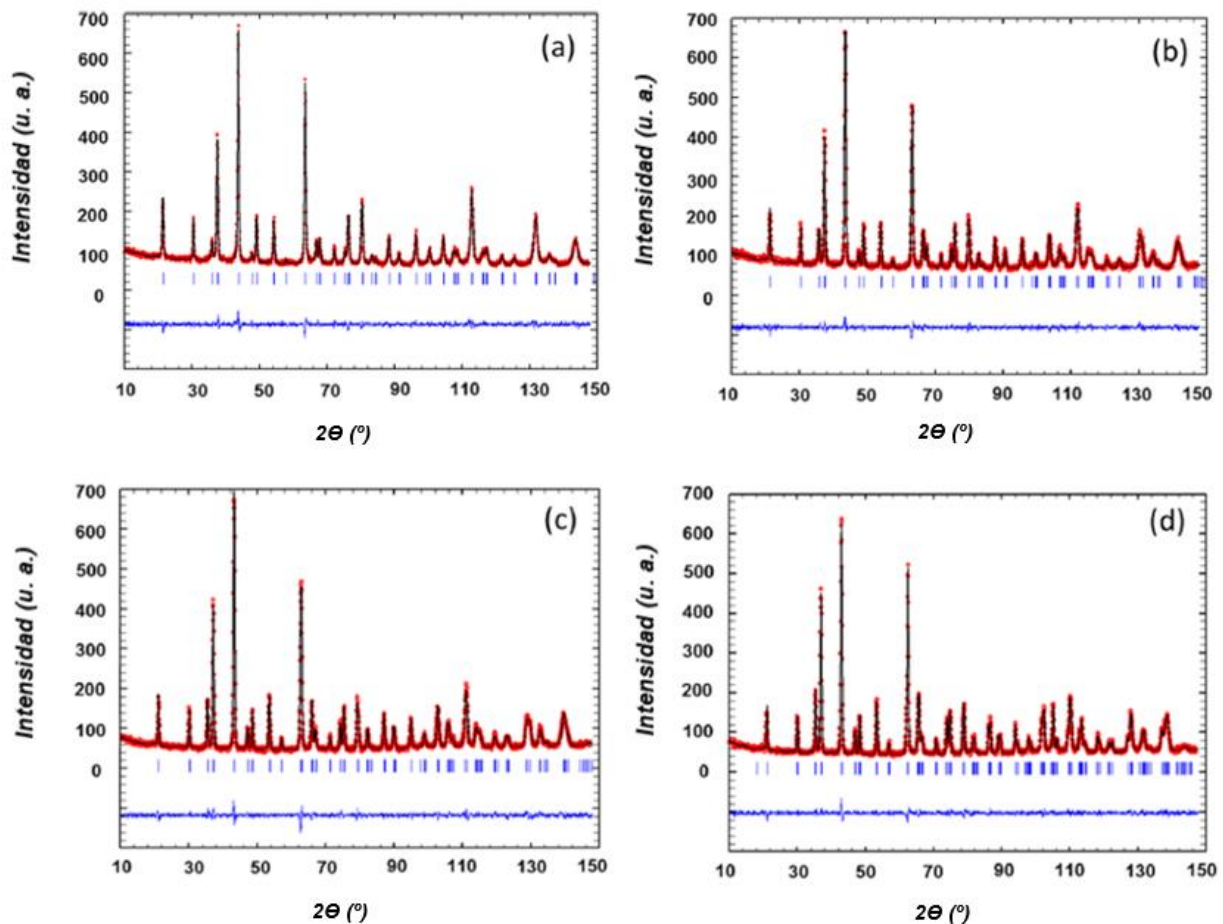


Figura 10.3. Patrones de difracción de neutrones obtenidos experimentalmente (círculos rojos), calculados (línea negra continua) y diferencia (línea continua azul en la parte inferior de cada gráfico) para (a) $x = 0.2$ a $T = 40$ °C, (b) $x = 0.4$ a temperatura ambiente, (c) $x = 0.6$ a 65 °C y (d) $x = 0.8$ a 65 °C. En todas las representaciones se indican las posiciones de los picos de Bragg con barras verticales.

En la Figura 10.4 se muestran los campos de fase de la serie determinados en función de la temperatura y la composición (x) a partir de los datos de DNP, de los que se deduce una inclinación creciente de los octaedros BO_6 con el aumento de x y bajando la temperatura. El factor de tolerancia de Goldschmidt es menor a mayor contenido de Pr, debido a la presencia del catión Pr^{4+} más grande en el sitio B, en comparación con los radios iónicos promedio de los cationes $\text{Zr}^{4+}/\text{Ce}^{4+}$ sustituidos. La presencia en el sitio A de los cationes más pequeños del sitio B, en comparación con el Ba, también disminuirá el factor de tolerancia.

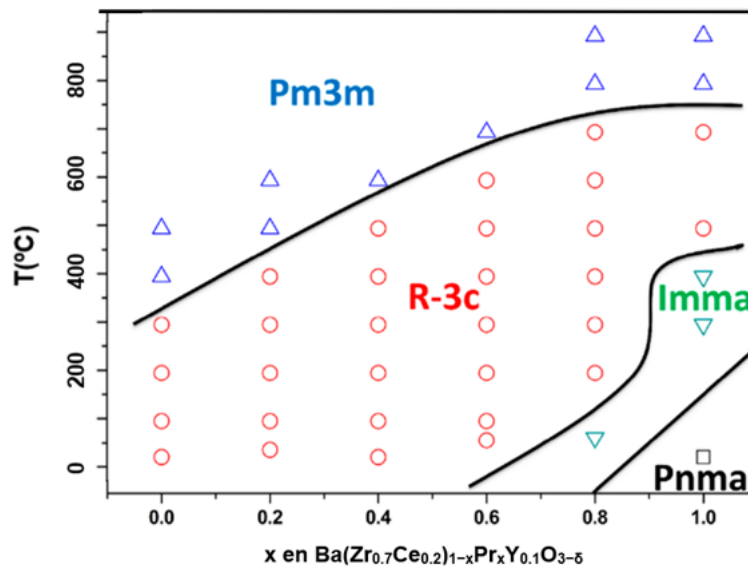


Figura 10.4. Campos de fase de la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ determinados a partir de los datos de DNP.

El estrés asociado con el desajuste de los enlaces A-O y B-O se alivia parcialmente con el aumento de la temperatura, lo que lleva a estructuras de mayor simetría. La transición a la simetría cúbica, que se desplaza a una temperatura más alta con el aumento del contenido de Pr, puede ser analizada por el ángulo de inclinación octaédrica (ϕ), calculado a partir de la posición de oxígeno refinada de la celda hexagonal [25] y que se muestra en la Figura 10.5 para $x = 0.8$.

En la Figura 10.6 se muestran los parámetros de la red pseudocúbica de la serie desde temperatura ambiente hasta 900 °C, determinados a partir de los datos obtenidos de DNP y RS-DRX. Se ha observado que, para los miembros de la serie con poco Pr, el comportamiento en aire (datos de RS-DRX) es similar al del miembro final BZCY72 y similar a lo obtenido para la serie estequiométrica de Ba, analizada en el capítulo anterior [15], con una mayor expansión en el rango de baja temperatura seguida de un retorno a la expansión térmica pura, con valores más bajos de las pendientes, a medida que aumenta la temperatura. Esta no linealidad se atribuye a la pérdida de agua presente en los compuestos actuales y es análoga a la encontrada previamente en perovskitas similares de conducción protónica [26,27].

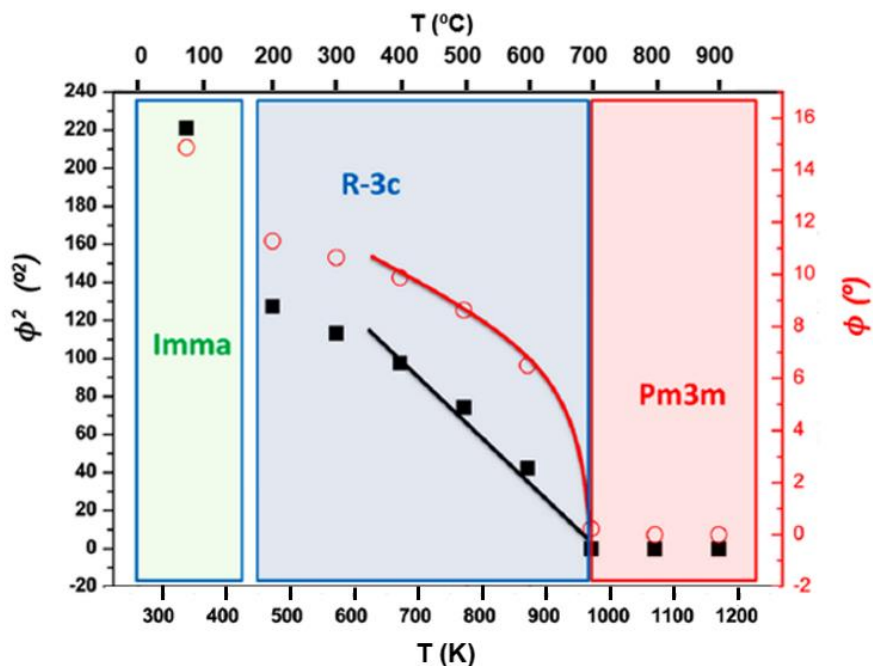


Figura 10.5. Cuadrado del ángulo de inclinación octaédrica (ϕ^2) del miembro $x = 0.8$ de la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en función de la temperatura (cuadrados, eje de ordenadas primario) y ϕ como función de la temperatura (círculos, eje de ordenadas secundario).

Al igual que ocurre en la serie estequiométrica de Ba analizada anteriormente (Capítulo 9), los miembros con mayor contenido de Pr exhiben una mayor linealidad del parámetro de red con la temperatura, aunque también se producen pequeñas desviaciones al experimentar una transición de fase de primer orden de simetría ortorrómbica a romboédrica.

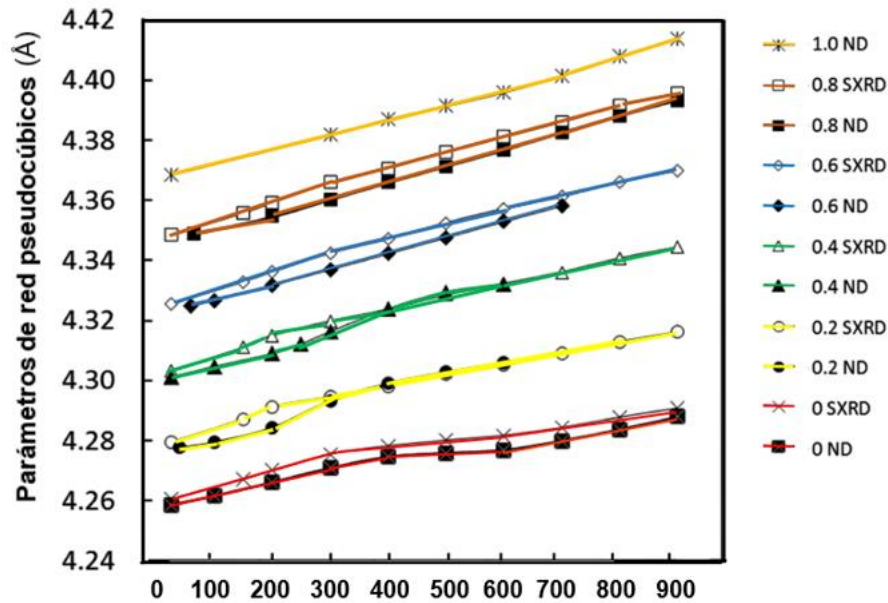


Figura 10.6. Constantes de red pseudocúbica de la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ determinadas a partir de datos de DNP al calentar en bajo vacío y a partir de datos de RS-DRX al calentar en aire sintético.

Hay que resaltar que los datos para los miembros $x = 0.2$ y 0.4 obtenidos en condiciones de bajo vacío (DNP) se desvían ligeramente de este comportamiento observado previamente. Se da la circunstancia de que en el rango donde la desviación de la tendencia esperada de expansión térmica es más pronunciada, el parámetro de red es menor, y luego converge con la expansión térmica esperada a medida que aumenta la temperatura. Este comportamiento, hasta ahora no observado, probablemente está relacionado con la diferente ocupación de sitios para el Pr y los estados de valencia en condiciones de bajo vacío, que difieren de los observados en aire para la serie estequiométrica de Ba (Capítulo 9). Por otro lado, además de las diferentes atmósferas empleadas en las dos técnicas de análisis, las ligeras diferencias de temperatura que existen entre ellas pueden complicar las comparaciones absolutas de los dos conjuntos de datos de los parámetros de red. Como se analizó en el Capítulo 7, la ocupación de oxígeno refinada del material BZCY72 disminuyó con el aumento de la temperatura, siguiendo muy de cerca el evento de deshidratación. En la serie actual, también se observa una pérdida de oxígeno con el aumento de la temperatura, aunque la temperatura a la que se inicia la pérdida se desplaza a una temperatura más alta con el aumento del contenido de Pr, como se muestra en la Figura 10.7.

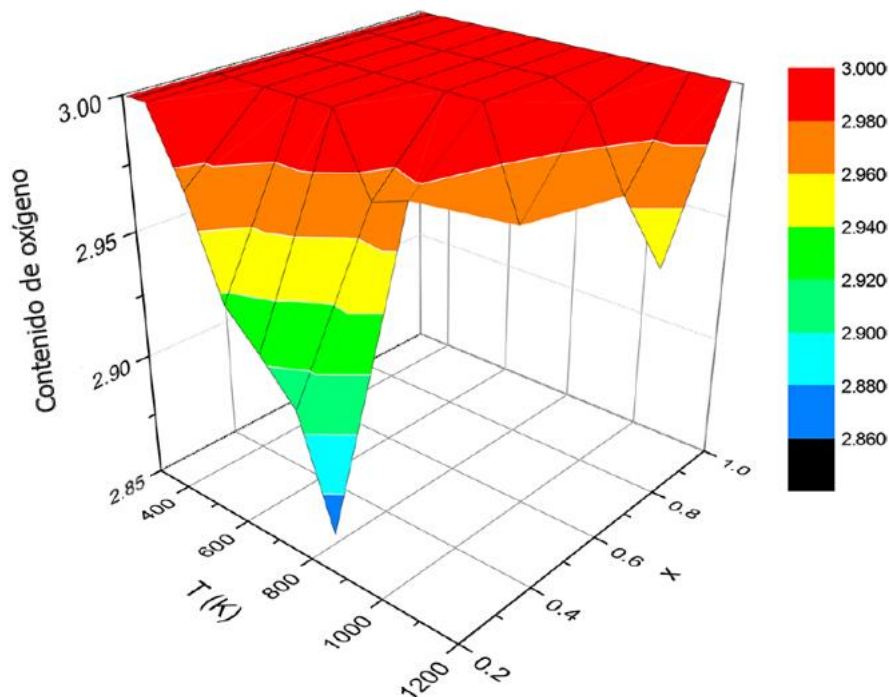


Figura 10.7. Diagrama esquemático del contenido de oxígeno en función de la temperatura y el contenido de Pr (x) para la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

En relación con esto, los parámetros de red obtenidos en N_2 en el rango de 500 a 900 °C con RS-DRX fueron ligeramente mayores que los obtenidos en aire húmedo o seco, probablemente debido a una pequeña reducción asociada con la pérdida de oxígeno a menor presión parcial de oxígeno. Este comportamiento se discute más adelante en el contexto de la interpretación de los datos de conductividad eléctrica.

10.3.2. Comportamiento térmico en CO_2

Para proporcionar una comparación preliminar de estabilidad dentro de la serie, se realizó termogravimetría en CO_2 . Para ello, se calentaron las muestras hasta 900 °C y se enfriaron, en aire sintético, antes de calentar en CO_2 . El cambio de masa durante el ciclo de aire varió dentro de un rango pequeño y no proporcionó una indicación fiable del contenido de agua. La Figura 10.8 muestra el diagrama de termogravimetría de la etapa de calentamiento en CO_2 , que muestra un comportamiento similar al encontrado en $\text{BaZr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ con $x = 0.1, 0.5$ [28]. Durante el tratamiento en CO_2 tampoco se observó una pérdida de masa significativa, que en este caso pudiera atribuirse a la reducción de las especies Pr^{4+} o Ce^{4+} . Sin embargo, se observó una ganancia de masa al aumentar la temperatura para $x \geq 0.6$, cuya magnitud fue mayor y se desplazó a temperaturas más bajas con el aumento del contenido de Pr.

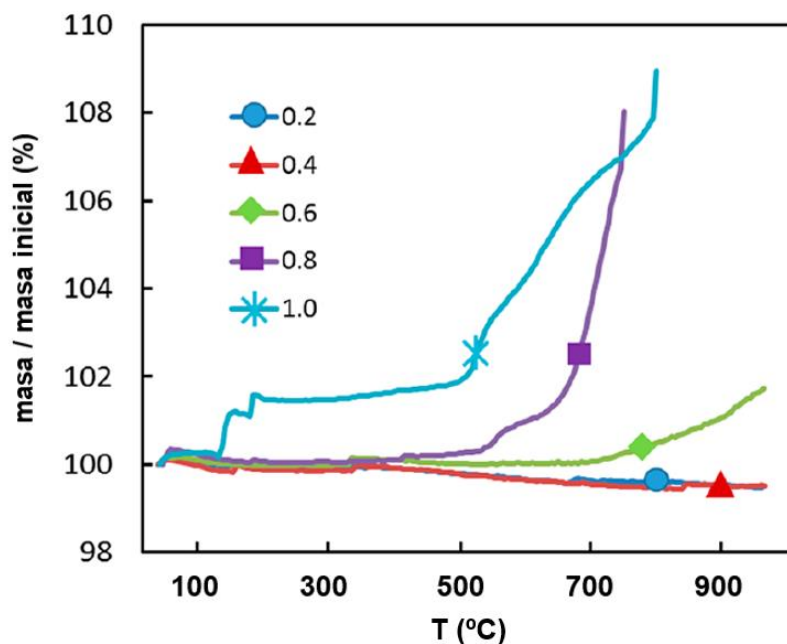


Figura 10.8. Diagrama de termogravimetría de la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, realizado en 100% CO_2 con una velocidad de calentamiento de $5\text{ C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Para la muestra $x = 1.0$, se inició una ganancia de peso significativa a aproximadamente 150 °C , reflejando la pobre estabilidad de esta fase. Los resultados son concurrentes con la serie analizada en el capítulo anterior, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, y con otros sistemas basados en BaZrO_3 dopados con Pr [4,29]. En el caso de la serie estequiométrica de Ba (Capítulo 9), la menor estabilidad de las muestras dopadas con Pr se atribuye al mayor radio promedio del catión del sitio B, formando un enlace en el que el O es un mejor donante de electrones, y a un menor factor de tolerancia de Goldschmidt, generalmente asociado con una menor estabilidad de fase [30]. Hay que resaltar que la disminución del potencial químico de Ba en la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, con respecto a la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, no tiene un efecto positivo en la estabilidad de las fases.

10.3.3. Conductividad eléctrica

En la Figura 10.9 se muestran los espectros de impedancias obtenidos a 300 °C en N_2 húmedo y seco y a 900 °C en N_2 húmedo para la composición $x = 0.8$.

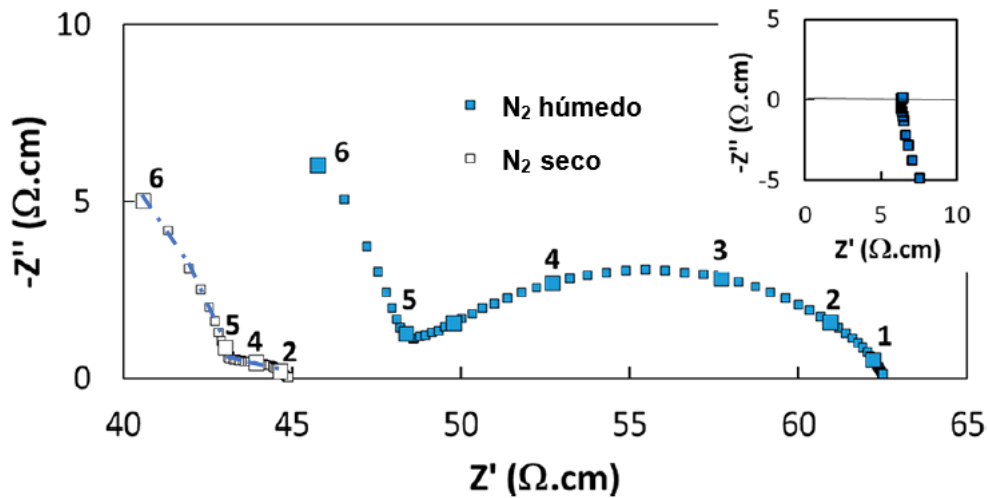


Figura 10.9. Espectros de impedancia a 300 °C en N_2 húmedo y seco, y a 900 °C en N_2 húmedo (figura insertada), para la composición $x = 0.8$ de la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Los números mostrados en las representaciones de los espectros se refieren a \log_{10} de la frecuencia.

A alta temperatura, los espectros se caracterizaron por un proceso puramente resistivo (imagen insertada en la Figura 10.9), atribuible a la resistencia total en serie, con una contribución autoinductiva que surge de la configuración experimental. En este sentido, los miembros con menor contenido de Pr presentaron una pequeña respuesta adicional asociada al proceso del electrodo. Al disminuir la temperatura, generalmente se pueden identificar al menos dos contribuciones de impedancia, como se observa en La Figura 10.9, donde se observa un proceso de alta frecuencia con una capacidad asociada de $\approx 1 \times 10^{-9}$ F, indicativa de un proceso de límite de grano [31], y un arco de baja frecuencia con una capacidad característica de aproximadamente 1×10^{-4} F, atribuible a procesos de interfase material-electrodo.

En las Figuras 10.10 (a) y (b) se muestran las representaciones de Arrhenius de la conductividad total, para toda la serie analizada, en aire y N_2 secos, respectivamente, mientras que en las Figuras 10.10 (c) - (e) se presentan comparaciones de las conductividades en las dos atmósferas para miembros seleccionados de la serie.

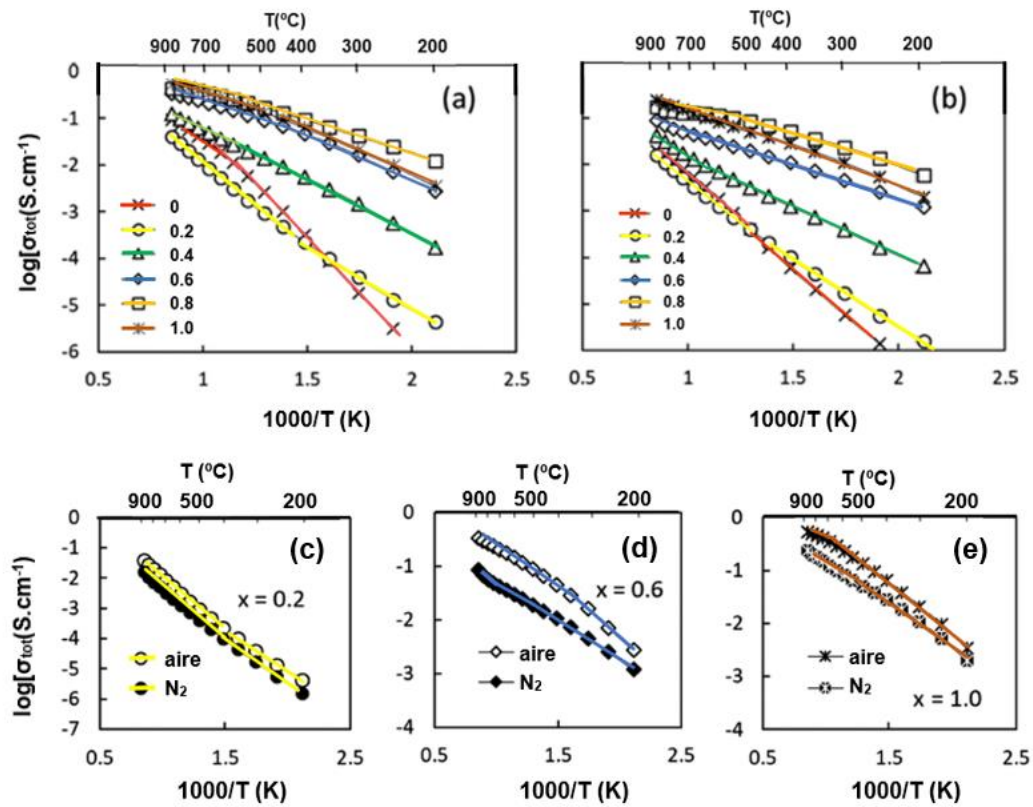


Figura 10.10. Representaciones de Arrhenius de la conductividad total para la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en (a) aire seco y (b) N_2 seco. Comparaciones de conductividades en aire seco y N_2 seco para (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.6$ y (e) $x = 1.0$.

Las energías de activación correspondientes a las diferentes representaciones se enumeran en la Tabla 10.3.

Tabla 10.3. Energía de activación (E_a) de la conductividad eléctrica para $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en función de la concentración de Pr, en aire seco y húmedo y N_2 seco y húmedo, en el rango de temperatura 250 – 450 °C.

x	E_a (eV)			
	Seco		Húmedo	
	Aire	N_2	Aire	N_2
0	1.0	0.84	0.74	0.69
0.2	0.65	0.65	0.64	0.64
0.4	0.50	0.46	0.52	0.47
0.6	0.41	0.34	0.41	0.36
0.8	0.32	0.31	0.34	0.32
1	0.42	0.37	0.43	0.41

Como se puede observar en la Figura 10.10, la conductividad aumenta en el rango de baja temperatura alrededor de 4 órdenes de magnitud para los miembros de la serie con mayor contenido en Pr, con una correspondiente disminución en la energía de activación en todas las atmósferas, en comparación con BZCY72. La energía de activación en aire seco disminuye desde 1 eV para BZCY72 a 0.32 eV para $x = 0.8$. Sin embargo, el miembro con mayor contenido de Pr ($x = 1$) muestra energías de activación ligeramente más altas y una conductividad más baja que la muestra $x = 0.8$ (excepto para las temperaturas más altas), tanto en aire seco como en N_2 seco. Se observaron aumentos similares en la conductividad con el aumento del contenido de Pr en la serie estequiométrica de Ba analizada en el capítulo anterior, y en sistemas similares basados en BaZrO_3 con sustitución de Pr [8,29]. En el Capítulo 8 hicimos un análisis detallado de los números de transporte obtenidos para la fase BZCY72, libre de Pr [32], que reflejan la naturaleza mixta de conducción iónica-electrónica en aire seco y N_2 seco. Para la serie actual, la mayor conductividad en aire seco en comparación con la de N_2 seco también es consistente con una contribución electrónica significativa de tipo p, reflejada en las menores energías de activación con el aumento de x, como se muestra en la Tabla 10.3. Es de destacar que la diferencia entre la conductividad en las dos atmósferas secas es mayor para los miembros de la serie con mayor contenido de Pr a alta temperatura, lo que sugiere una mayor contribución de los portadores electrónicos a expensas de las especies iónicas. Como también se observó en el sistema $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ analizado en el Capítulo 9, las conductividades en aire seco y N_2 seco se aproximan entre ellas a baja temperatura, lo que sugiere que esta es una característica común de dichas perovskitas. La tendencia hacia la convergencia en las dos atmósferas a baja temperatura para BZCY72 y las fases con menor contenido de Pr puede atribuirse a la mayor energía de activación de la conductividad de huecos electrónicos con respecto a la conductividad de iones óxido [33,34], de tal manera que la contribución iónica a la conductividad es mayor a

bajas temperaturas que a altas temperaturas. Esto tiene el efecto de que la conductividad se ve menos afectada por la actividad de oxígeno de diferentes atmósferas a menor temperatura.

Una consideración adicional muy relevante para los miembros ricos en Pr, que son conductores altamente electrónicos, es la mayor movilidad y concentración de huecos electrónicos a alta temperatura. Mientras que la introducción de Pr en la serie estequiométrica de Ba, analizada en el capítulo anterior, tuvo por sí sola el efecto de reducir la concentración de vacantes de oxígeno, la distribución de cationes B en el sitio de Ba también tiene un claro efecto de disminuir la concentración de vacantes de oxígeno, como se discutió anteriormente (Figura 10.7).

El cambio de entalpía para la reacción de oxidación (Ecuación 3.5) determinada semiempíricamente para $\text{BaPr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [35] indica que, a baja temperatura, la formación de huecos es más favorable que la de vacantes de oxígeno. En este sentido, cabe destacar que los autores obtuvieron cambios de entalpía positivos para la reacción inversa que indica que la Ecuación 3.5 es exotérmica. Por lo tanto, podemos esperar que los huecos electrónicos sean la carga dominante a baja temperatura que compensa al dopante aceptor (Ecuación 9.4). La concentración de huecos es, por lo tanto, aproximadamente constante y principalmente determinada por el contenido de dopante en el rango de baja temperatura, de tal manera que los cambios en la presión parcial de oxígeno tienen poco efecto en la concentración de portadores de carga. A medida que la temperatura aumenta, sin embargo, la formación de vacantes de oxígeno es más favorable (la Ecuación 3.5 se desplaza a la izquierda) y participan en el mantenimiento de la electroneutralidad según la Ecuación 9.3 (los protones son considerados especies insignificantes en condiciones secas). A muy alta temperatura, la creación de vacantes de oxígeno se convierte en el principal mecanismo de compensación de carga para el dopante aceptor, por lo que la conductividad electrónica se aproxima a una dependencia de ley de potencia clásica, $\sigma_h \propto p\text{O}_2^{+1/4}$ [36], de modo que la diferencia entre las conductividades en aire y N_2 secos es mucho más marcada que a baja temperatura.

Los estados de oxidación determinados a partir de medidas magnéticas y los refinamientos de Rietveld de los datos de difracción de neutrones, indican que el Pr en el sitio B está presente casi exclusivamente en el estado de oxidación IV. Por lo tanto, el origen de la conductividad electrónica en la serie actual y en la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (Capítulo 9), puede considerarse que proviene de huecos que residen en la banda de oxígeno, ya que pueden descartarse los estados de valencia mixtos del Pr en el sitio B como el origen del salto electrónico. En consecuencia con esto, ha sido modelado que en condiciones oxidantes la fuente de la conducción electrónica en BaPrO_3 proviene de las especies O^- [37]. Una situación similar surge en el sistema actual deficiente en Ba porque, aunque el

mecanismo de distribución produce Pr^{3+} (Ecuación 10.2), éste se aloja en la posición A de la perovskita, impidiendo el salto de huecos entre diferentes especies de Pr.

En la Figura 10.11 se muestran las representaciones de Arrhenius en aire y N_2 , seco y húmedo, para las muestras $x = 0.2, 0.6$ y 1.0 .

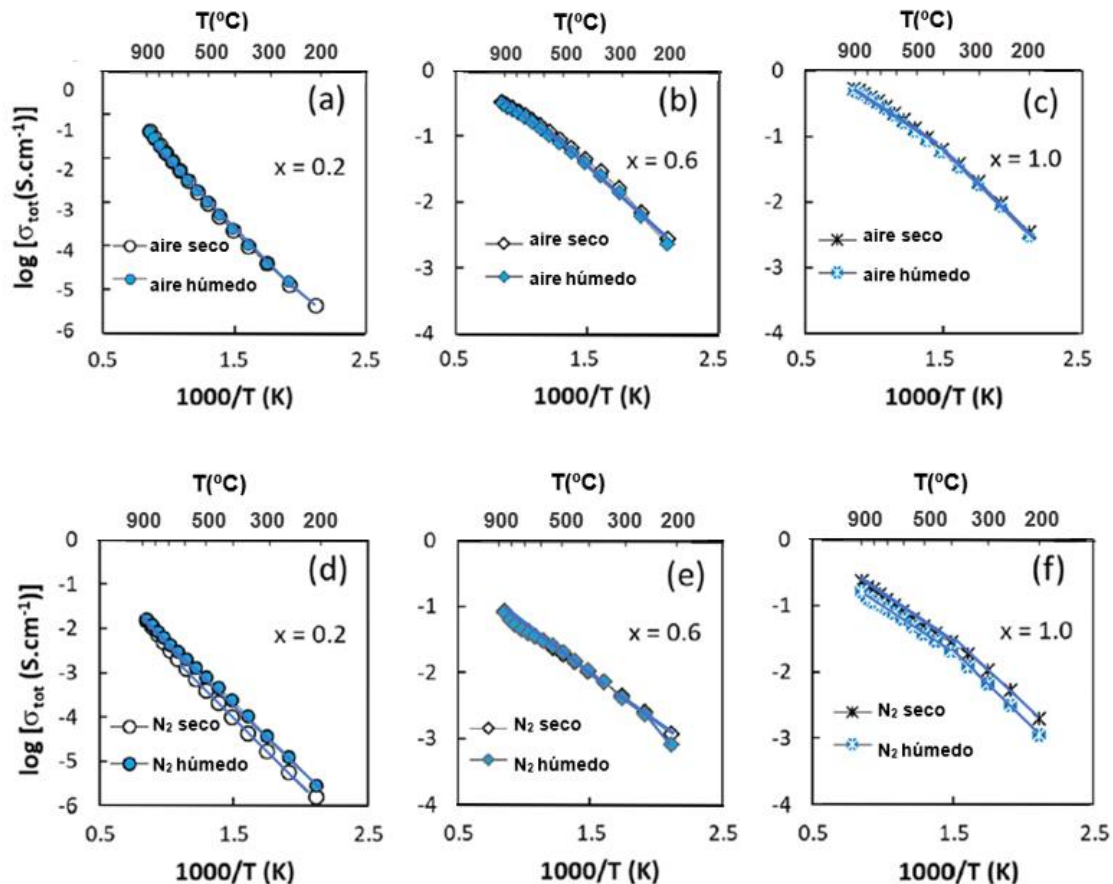


Figura 10.11. Comparación de la conductividad total frente a la temperatura para miembros de la serie $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en aire seco y húmedo (a)–(c), y N_2 seco y húmedo (d)–(f).

En la Figura 10.11(a) se puede observar que, para $x = 0.2$, la diferencia en la conductividad entre el aire húmedo y seco es mínima, debido al carácter dominante de la componente de huecos electrónicos a altas actividades de oxígeno. Al igual que en el sistema estequiométrico de Ba (Capítulo 9), con un contenido creciente de Pr, se observan valores de conductividad cada vez más bajos en aire húmedo en comparación con aire seco (Figuras 10.11(b) y 10.11(c)), consistente con la sustitución parcial de los huecos por parte de los protones, menos móviles, según la Ecuación 3.4.

El efecto de disminuir la $p\text{O}_2$ en condiciones húmedas para la muestra con menos contenido de Pr, $x = 0.2$ (Figuras 10.11(a) y 10.11(d)), es el de reducir la concentración de huecos, de tal manera que el contenido de vacantes de oxígeno y, a su vez, el contenido de protones es significativamente mayor en la atmósfera húmeda en comparación con la atmósfera seca. En contraste, la comparación de las fases ricas en Pr en N_2 húmedo y seco (Figuras 10.11(e) y 10.11(f)) con las medidas en aire (Figuras 10.11(b) y 10.11(c)) muestra un comportamiento similar, con los huecos electrónicos predominando el transporte, independientemente del contenido de agua.

10.4. Conclusiones

El sistema BZCY72- BaPrO_3 presenta un amplio intervalo de subestequiometría de Ba, formándose una solución sólida completa en el intervalo $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\square}$ ($0 \leq x \leq 1$), con diversas distorsiones de la estructura perovskita. Los cambios de simetría en la secuencia $\text{Pnma} \rightarrow \text{Imma} \rightarrow \text{R}\bar{3}\text{c} \rightarrow \text{Pm}\bar{3}\text{m}$ se determinaron mediante refinamiento Rietveld de difracción de neutrones y difracción de rayos X por radiación sincrotrón, observándose una mayor inclinación octaédrica para un mayor contenido de Pr y una menor temperatura, de acuerdo con la disminución del factor de tolerancia. Los refinamientos y los datos de susceptibilidad magnética indican que la subestequiometría de Ba se compensa mediante la distribución de múltiples cationes del sitio B en el sitio A de la perovskita, con un aumento correspondiente del contenido de oxígeno. El menor factor de tolerancia de las muestras con mayor contenido de Pr y enlaces más iónicos B-O, es posiblemente la causa de la escasa estabilidad de las fases ricas en Pr en atmósferas de CO_2 .

La sustitución de Ce/Zr por Pr produce un aumento sustancial de la conductividad eléctrica mediante la formación de huecos electrónicos, como indican los altos contenidos de oxígeno refinado para todos los miembros de la serie y el desplazamiento de la temperatura de pérdida de oxígeno a valores más altos, con el aumento del contenido de Pr. Sin embargo, para bajos contenidos de Pr, como en el caso del miembro final BZCY72, la formación de vacantes de oxígeno compite con la formación de huecos, de modo que los protones contribuyen significativamente al transporte en atmósferas húmedas y más reductoras. La conductividad mixta ("triple") de los miembros de la solución sólida con bajo contenido de Pr y su mayor estabilidad en comparación con las fases ricas en Pr, hacen de estos materiales componentes prometedores en cátodos cerámicos compuestos para pilas de combustible protónicas.

10.5. Referencias

- [1] I. Antunes, S. Mikhalev, G. C. Mather, V. V. Kharton, F. G. Figueiras, A. Alves, J. Rodrigues, M. R. Correia, J. R. Frade, D. P. Fagg, Site redistribution, partial frozen-in defect chemistry, and electrical properties of $\text{Ba}_{1-x}(\text{Zr,Pr})\text{O}_{3-\delta}$, *Inorganic Chemistry* 55 (2016) 8552–8563.
- [2] E. Fabbri, I. Markus, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa, Tailoring mixed proton-electronic conductivity of BaZrO_3 by Y and Pr co-doping for cathode application in protonic SOFCs, *Solid State Ionics* 202 (2011) 30–35.
- [3] Z. Wang, M. Liu, W. Sun, D. Ding, Z. Lü, M. Liu, A Mixed conducting $\text{BaPr}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells, *Electrochemistry Communications* 27 (2013)19-21.
- [4] A. Magrasó, C. Frontera, A. E. Gunnæs, A. Tarancón, D. Marrero-López, T. Norby, R. Haugsrud, Structure, chemical stability and mixed proton–electron conductivity in $\text{BaZr}_{0.9-x}\text{Pr}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 9141–9147.
- [5] J. Basbus, M. A., H. Troiani, F. Prado, L. Mognia, A. Serquisa, Characterization of the high temperature properties of $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite as a potential material for PC-SOFCs, *New Journal of Chemistry* 45 (2021) 12957.
- [6] A. Magrasó, F. Espiell, M. Segarra, J.T.S. Irvine, Chemical and electrical properties of $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, *Journal of Power Sources* 169 (2007) 53-58.
- [7] I. Antunes, G. C. Mather, J. R. Frade, J. Gracio, D. P. Fagg, Stability of $\text{Ba}(\text{Zr,Pr,Y})\text{O}_{3-\delta}$ Materials for potential application in electrochemical devices, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 2826–2834.
- [8] I. Antunes, U. Amador, A. Alves, M. R. Correia, C. Ritter, J. R. Frade, D. Pérez-Coll, G. C. Mather, D. P. Fagg, Structure and electrical-transport relations in $\text{Ba}(\text{Zr,Pr})\text{O}_{3-\delta}$ perovskites, *Inorganic Chemistry* 56 (2017) 9120-9131.
- [9] P.R. Slater, D.P. Fagg, J.T.S. Irvine, Synthesis and electrical characterisation of doped perovskite titanates as potential anode materials for solid oxide fuel cells, *Journal of Materials Chemistry* 7 (1997) 2495-2498.
- [10] G. C. Mather, S. García-Martín, D. Benne, C. Ritter, U. Amador, A-site-cation deficiency in the $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite: Effects of charge-compensation mechanism on structure and proton conductivity, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 5764–5773.
- [11] Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, S.M. Haile, Cation non-stoichiometry in yttrium-doped barium zirconate: Phase behaviour, microstructure, and proton conductivity, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 8158.

- [12] H. S. Kim, H. B. Bae, W. C. Jung, S. Y. Chung, Manipulation of nanoscale intergranular phases for high proton conduction and decomposition tolerance in BaCeO_3 polycrystals, *Nano Letters* 18 (2018) 1110–1117.
- [13] A. M. Glazer, Simple ways of determining perovskite structures, *Acta Crystallographica Section A* 31 (1975) 756–762.
- [14] D. I. Woodward, I. M. Reaney, Electron diffraction of tilted perovskites, *Acta Crystallographica Section B* 61 (2005) 387–399.
- [15] G. Heras-Juaristi, U. Amador, R. O. Fuentes, A. L. Chinelatto, J. Romero De Paz, C. Ritter, D. P. Fagg, D. Pérez-Coll, G. C. Mather, Thermal evolution of structures and conductivity of Pr-Substituted $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$: Potential cathode components for protonic ceramic fuel cells, *Journal of Materials Chemistry A* 6 (2018) 5324–5334.
- [16] Y. Hinatsu, Magnetic susceptibility and electron paramagnetic resonance spectrum of tetravalent praseodymium ions in BaPrO_3 , *Journal of Solid State Chemistry* 102 (1993) 362–367.
- [17] Y. Hinatsu, M. Itoh, N. Edelstein, Structure and magnetic properties of tetravalent praseodymium perovskite SrPrO_3 , *Journal of Solid State Chemistry* 132 (1997) 337–341.
- [18] M. Bickel, G. L. Goodman, L. Soderholm, B. Kanellakopoulos, The magnetic susceptibility of Pr^{4+} in BaPrO_3 : Evidence of long-range magnetic order, *Journal of Solid State Chemistry* 76 (1988) 178–185.
- [19] D. J. Goossens, R. A. Robinson, M. T. F. Telling, The antiferromagnetic structure of BaPrO_3 , *Physica B: Condensed Matter* 352 (2004) 105–110.
- [20] M. Itoh, K. Tezuka, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, Magnetic properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{PrO}_3$ and $\text{PrLu}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ with x and $y \leq 0.075$, *Journal of Solid State Chemistry* 145 (1999) 104–109.
- [21] M. Itoh, Y. Hinatsu, Crystal structures and magnetic properties of $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{PrO}_3$ ($0 \leq y \leq 1.0$), *Journal of Alloys and Compounds* 264 (1998) 119–124.
- [22] Y. Hinatsu, Magnetic properties of tetravalent praseodymium perovskites BaPrO_3 , $\text{BaCe}_y\text{Pr}_{1-y}\text{O}_3$, and $\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-y}\text{PrO}_3$, *Journal of Solid State Chemistry* 119 (1995) 405–411.
- [23] A. M. D'Angelo, A. L. Chaffee, Correlations between oxygen uptake and vacancy concentration in Pr-doped CeO_2 , *ACS Omega* 2 (2017) 2544–2551.
- [24] A. Kruth, G. C. Mather, J. R. Jurado, J. T. S. Irvine, Anomalous variations of unit cell parameters with composition in proton conducting, ACeO_3 -type perovskite solid solutions, *Solid State Ionics* 176 (2005) 703–712.
- [25] C. J. Howard, B. J. Kennedy, B. C. Chakoumakos, Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition, *Journal of Physics: Condensed Matter* 12 (2000) 349–365.

- [26] C. Hiraiwa, D. Han, A. Kuramitsu, A. Kuwabara, H. Takeuchi, M. Majima and T. Uda, Chemical expansion and change in lattice constant of Y-doped BaZrO_3 by hydration/dehydration reaction and final heat-treating temperature, *Journal of the American Ceramic Society* 884 (2013) 879-884.
- [27] A. K. E. Andersson, S. M. Selbach, C. S. Knee, T. Grande, Chemical expansion due to hydration of proton-conducting perovskite oxide ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 97 (2014) 2654–2661.
- [28] D.S. Tsvetkov, A.L. Sednev-Lugovets, D.A. Malyshkin, V.V. Sereda, A. Yu Zuev, I.L. Ivanov, Crystal structure and high-temperature thermodynamic properties of Pr-doped barium zirconates, $\text{BaZr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.5$), *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 147 (2020) 109613.
- [29] A. Magrasó, X. Solans, J. T. S. Irvine, M. Segarra, Preparation of stabilized Gd-doped BaPrO_3 materials by Zr substitution, *Ceramics International* 35 (2009) 1819–1827.
- [30] H. Yokokawa, T. Kawada, M. Dokiya, Thermodynamic regularities in perovskite and K_2NiF_4 Compounds, *Journal of the American Ceramic Society* 72 (1989) 152–153.
- [31] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy, *Advanced Materials* 1990, 2 (3), 132–138.
- [32] G. Heras-Juaristi, D. Pérez-Coll, G. C. Mather, Temperature dependence of partial conductivities of the $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductor, *Journal of Power Sources* 364 (2017) 52–60.
- [33] S.-J. Song, E. D. Wachsman, S. E. Dorris, U. Balachandran, Electrical properties of p-type electronic defects in the protonic conductor $\text{SrCe}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003) A790–A795.
- [34] Z. Sherafat, M. H. Paydar, I. Antunes, N. Nasani, A. D. Brandão, D. P. Fagg, Modeling of electrical conductivity in the proton conductor $\text{Ba}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{ZrO}_{3-\delta}$, *Electrochimica Acta* 165 (2015) 443–449.
- [35] A. Magrasó, R. Haugsrud, M. Segarra, T. Norby, Defects and transport in Gd-doped BaPrO_3 , *Journal of Electroceramics* 23 (2009) 80–88.
- [36] S. Ricote, N. Bonanos, M. C. Marco de Lucas, G. Caboche, Structural and conductivity study of the proton conductor $\text{BaCe}_{(0.9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$ at intermediate temperatures, *Journal of Power Sources* 193 (2009) 189–193.
- [37] S. J. Stokes, M. S. Islam, Defect chemistry and proton-dopant association in BaZrO_3 and BaPrO_3 , *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 6258–6264.

Capítulo 11

Conclusiones

11. Conclusiones

En esta tesis se han desarrollado y caracterizado varios materiales con estructura perovskita para su empleo como electrodos y electrolitos en electrolizadores cerámicos y pilas de combustible cerámicas de conducción protónica.

Se realizó un amplio estudio comparativo de la síntesis y caracterización del electrolito $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.8}$ (SZY) y de la misma composición con adición de 4% mol ZnO (SZY-Zn) como agente de sinterización. La densificación mejoró significativamente con la adición de ZnO, alcanzándose una densidad relativa de $\approx 97\%$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, que es $300\text{ }^\circ\text{C}$ inferior a la temperatura necesaria para densificar la SZY sin agente de sinterización. Sin embargo, el material sinterizado a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ presentó un elevado volumen de frontera de grano, lo que perjudica sus propiedades eléctricas globales. La sinterización a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ con el agente de sinterización ZnO dio lugar a un rendimiento eléctrico óptimo, debido a una reducción considerable del volumen de fronteras de grano, en comparación con las muestras sinterizadas a menor temperatura, y a una mayor conductividad específica, en comparación con la muestra sin aditivo sinterizante. La alta densidad de esta muestra indicó que no se produce una evaporación significativa del Zn, y que éste se incorpora principalmente en los sitios B de la estructura perovskita, actuando como dopante aceptor, como se deduce del menor volumen de la celda unidad y de la precipitación de pequeñas cantidades de SrY_2O_4 . La conductividad del interior de grano mejora en atmósferas secas, tras la adición de ZnO, debido a una mayor concentración de vacantes de oxígeno, y en atmósferas húmedas, debido a la ocupación de las vacantes por defectos protónicos. La conductividad de la frontera de grano mejora al aumentar la temperatura de sinterización en las muestras preparadas con ZnO. Por otro lado, se produce un aumento de la conductividad específica del límite de grano de dos órdenes de magnitud para las muestras con ZnO sinterizadas entre $1300 - 1500\text{ }^\circ\text{C}$, en comparación con la muestra sin ZnO sinterizada a $1600\text{ }^\circ\text{C}$, probablemente atribuible a una mayor concentración de portadores de carga en la capa de cargas espaciales y a las correspondientes barreras de potencial más bajas.

Los números de transporte eléctrico de SZY sinterizado a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ con ZnO se determinaron en condiciones oxidantes y reductoras, para diferentes condiciones de presión parcial de vapor de agua, en el intervalo de $700 - 850\text{ }^\circ\text{C}$. Se desarrolló una metodología de fuerza electromotriz modificada, que emplea una resistencia variable externa en paralelo, para la corrección de la polarización de los electrodos. La metodología produce resultados de números de transporte mucho más precisos que los obtenidos por el método clásico, principalmente cuando se produce una cinética lenta de las reacciones electroquímicas en los electrodos. En condiciones oxidantes húmedas, el número de transporte iónico total de SZY

es atribuible principalmente al transporte de protones. Las medidas realizadas en condiciones oxidantes indicaron que la conductividad electrónica es esencialmente independiente de la pH_2O , mientras que la conductividad de iones óxido aumenta aproximadamente dos órdenes de magnitud al pasar de condiciones húmedas a secas. Los resultados confirmaron que el SZY-Zn es un conductor puramente protónico en condiciones húmedas en el intervalo de 600 – 700 °C, mientras que, para temperaturas más altas o menor humidificación, se observa una conductividad mixta protónica-electrónica.

El conductor protónico $BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{3-δ}$ (BZCY72) ofrece un alto rendimiento eléctrico y es muy prometedor para aplicaciones electroquímicas de alta temperatura. Esta tesis ofrece un estudio de las transiciones de fase que se producen con la temperatura, mediante estudios de difracción de neutrones y difracción de rayos X de sincrotrón. Al igual que ocurre con perovskitas similares de conducción protónica, se ha apreciado que la estabilidad de fase depende en gran medida del grado de hidratación. Se observó una transición de la simetría ortorrómbica (grupo espacial $Imma$) a la romboédrica ($R\bar{3}c$) por encima de -188 °C y, a continuación, otra transición de la simetría romboédrica a la cúbica ($Pm\bar{3}m$) aproximadamente a 300 °C. El campo de estabilidad de la fase cúbica se amplió por debajo de temperatura ambiente, mediante el enfriamiento en el estado deshidratado. Se observó una contracción de la celda unitaria, debida a la pérdida de agua a alta temperatura, que fue descrita con un modelo de defectos puntuales que considera la dependencia del contenido de agua y la expansión térmica con la temperatura. La difracción de neutrones a baja temperatura de una muestra previamente tratada en agua deuterada permitió determinar la localización de los deuterones/protones en la estructura perovskita.

Se evaluó el comportamiento electroquímico de BZCY72 mediante espectroscopía de impedancias en diferentes atmósferas secas y húmedas, y se determinaron los números de transporte mediante un modelo alternativo de química de defectos y por un método de fuerza electromotriz modificado. Se confirmaron las importantes contribuciones de los huecos electrónicos y los protones al transporte eléctrico, en el intervalo de 300 – 900 °C. En atmósferas secas y oxidantes, la conductividad total aumenta al aumentar la pO_2 , debido a una mayor contribución de huecos electrónicos. En atmósferas altamente reductoras y húmedas, la conductividad es predominantemente iónica, con una mayor contribución del transporte de protones al disminuir la temperatura y aumentar la pH_2O . Esto hace que se observen valores de conductividad similares en condiciones húmedas de oxígeno, aire y nitrógeno, para temperaturas inferiores a 450 °C, debido al transporte predominante de protones.

Se estudiaron las propiedades estructurales y eléctricas del BZCY72 dopado con praseodimio, para optimizar la conducción mixta protónica-electrónica y la conducción triple

de iones óxido, protones y electrones/huecos, para su aplicación como electrodos en celdas cerámicas protónicas y membranas rectoras. El estudio incluyó el análisis de una solución sólida estequiométrica de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-(x/0.9)}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ y una segunda serie en la que la deficiencia de Ba aumenta con el contenido de Pr, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Ambas series se analizaron en función de la composición y la temperatura mediante difracción de neutrones, revelando cambios de simetría según la secuencia $\text{Pnma} \rightarrow \text{Imma} \rightarrow \text{R}\bar{3}\text{c} \rightarrow \text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Una mayor simetría se ve favorecida por contenidos más bajos de Pr y temperaturas elevadas. Mediante difracción de rayos X de sincrotrón se observa en ambas series, para contenidos bajos de Pr, una contracción de volumen de celda, atribuible a la deshidratación. Las medidas magnéticas y los datos estructurales confirman la presencia de Pr en el sitio B de la perovskita, en el estado de valencia IV, para la solución sólida estequiométrica en Ba. Por otro lado, para la serie con subestequiometría de Ba, se produce una distribución de varios cationes del sitio B (Pr y Y) sobre los sitios A y B de la perovskita, como proceso preferente frente a la formación de vacantes en el sitio A. Ambas series mostraron una elevada conductividad eléctrica al ser dopadas con Pr. En la serie con estequiometría de Ba, la conductividad eléctrica aumentó en más de dos órdenes de magnitud para altos contenidos de Pr en aire seco, alcanzando un valor de $\approx 0.4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ para $x = 0.675$. En la serie con deficiencia de Ba, la conductividad total alcanzó un valor de $\approx 0.5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para la muestra con Y y Pr como únicos elementos en B en aire seco a $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Ambas series presentaron un transporte de huecos electrónicos, con una dependencia positiva con $p\text{O}_2$ que aumentó con la temperatura. La mayor conductividad eléctrica y el desplazamiento de la pérdida de oxígeno a temperaturas más altas con el aumento del contenido de Pr, refleja el papel del Pr en la promoción de la formación de huecos electrónicos a expensas de vacantes de oxígeno. La conductividad resultó generalmente inferior en nitrógeno y aire humidificados que en las correspondientes atmósferas secas, debido al consumo de huecos por parte de las especies protónicas, que son menos móviles. Sin embargo, en condiciones más reductoras (N_2) y con bajos contenidos de Pr, la conductividad en ambas series fue mayor en atmósferas humidificadas, lo que indica que las muestras poseen una contribución protónica apreciable.

Apéndice

Listado de Publicaciones

Apéndice: Listado de Publicaciones

1. D. Pérez-Coll, **G. Heras-Juaristi**, D. P. Fagg, G. C. Mather, Transport-number determination of a protonic ceramic electrolyte membrane via electrode-polarisation correction with the Gorelov method, **Journal of Power Sources** 245 (2014) 445–455. F.I. (2014): 6.217; Q1.
2. D. Pérez-Coll, **G. Heras-Juaristi**, D. P. Fagg, G. C. Mather, Methodology for the study of mixed transport properties of a Zn-doped $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte under reducing conditions, **Journal of Materials Chemistry A** 3 (2015) 11098–11110. F.I. (2015): 8.262; Q1.
3. G. C. Mather, **G. Heras-Juaristi**, C. Ritter, R. O. Fuentes, A. L. Chinelatto, D. Pérez-Coll, U. Amador, Phase transitions, chemical expansion, and deuteron sites in the $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductor, **Chemistry of Materials** 28 (2016) 4292–4299. F.I. (2016): 9.466; Q1.
4. **G. Heras-Juaristi**, D. Pérez-Coll, G. C. Mather, Effect of sintering conditions on the electrical-transport properties of the SrZrO_3 -based protonic ceramic electrolyser membrane, **Journal of Power Sources** 331 (2016) 435–444. F.I. (2016): 6.395; Q1.
5. **G. Heras-Juaristi**, D. Pérez-Coll, G. C. Mather, Temperature dependence of partial conductivities of the $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductor, **Journal of Power Sources** 364 (2017) 52–60. F.I. (2017): 6.945; Q1.
6. **G. Heras-Juaristi**, U. Amador, R. O. Fuentes, A. L. Chinelatto, J. Romero De Paz, C. Ritter, D. P. Fagg, D. Pérez-Coll, G. C. Mather, Thermal evolution of structures and conductivity of Pr-substituted $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$: Potential cathode components for protonic ceramic fuel cells, **Journal of Materials Chemistry A** 6 (2018) 5324–5334. F.I. (2018): 10.733; Q1.
7. **G. Heras-Juaristi**, U. Amador, J. Romero de Paz, R. O. Fuentes, A. L. Chinelatto, C. Ritter, D. P. Fagg, D. Pérez-Coll, G. C. Mather, Structures, phase fields, and mixed protonic–electronic conductivity of Ba-deficient, Pr-substituted $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, **Inorganic Chemistry** 57 (2018) 15023–15033. F.I. (2018): 4.850; Q1.