



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

***Celdas de Combustible de Oxido Sólido de Temperatura Intermedia:
Materiales Avanzados y Nuevos Diseños***

Por: Lic. e Ing. *Martín G. Bellino*

Director de Tesis: Dr. Diego Lamas

**Lugar de Trabajo: Centro de Investigaciones en Sólidos (CINSO)
CITEFA-CONICET**

**Trabajo de Tesis para optar por el título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área de Ciencias Físicas**

Mayo 2007

CELDA DE COMBUSTIBLE DE OXIDO SOLIDO DE TEMPERATURA INTERMEDIA: MATERIALES AVANZADOS Y NUEVOS DISEÑOS

	Pág.
RESUMEN	5
ABSTRACT	8
CAPITULO 1: INTRODUCCION	12
1.1 Materiales convencionales y materiales nanoestructurados	
1.2 Producción de nanoestructuras	
1.3 Energías alternativas	
1.4 Celdas de combustible	
1.5 Nanomateriales en celdas de combustible	
1.6 Referencias	
CAPITULO 2: AUMENTO DE LA CONDUCTIVIDAD IONICA EN ELECTROLITOS DE CERIA NANOESTRUCTURADOS	29
2.1 Introducción	
2.2 Fabricación y caracterización estructural de cerámicos nanoestructurados de ceria dopada	
2.3 Propiedades eléctricas de nanocerámicos de ceria dopada	
2.4 Modelado del aumento en la conductividad iónica en nanocerámicos	
2.5 Naturaleza de la Transición en la conductividad con la temperatura en los nanocerámicos - Ley de Meyer-Neldel	
2.6 Conclusiones	
2.7 Referencias	

**CAPITULO 3: MECANISMO PARA LA DIFUSION RAPIDA
DE IONES EN NANOCERAMICOS 53**

- 3.1 Introducción**
- 3.2 Salto deslocalizado vs. Salto localizado**
- 3.3 Frecuencias características**
- 3.4 Portadores libres vs. Portadores asociados.**
- 3.5 Conclusiones**
- 3.6 Referencias**

**CAPITULO 4: MATERIALES COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS
DE YSZ/YDC, UN NUEVO CONDUCTOR IONICO 67**

- 4.1 Introducción**
- 4.2 Fabricación y caracterización estructural de cerámicos compuestos nanoestructurados de YSZ/YDC**
- 4.3 Propiedades eléctricas de los nanocerámicos compuestos de YSZ/YDC**
- 4.4 Mecanismo de transporte iónico en los nanocerámicos compuestos de YDC/YSZ**
- 4.5 Propiedades mecánicas**
- 4.6 Conclusiones**
- 4.7 Referencias**

**CAPITULO 5: ALTA PERFORMANCE DE CATODOS NANOESTRUCTURADOS
BASADOS EN NANOTUBOS DE COBALTITAS 80**

- 5.1 Introducción**
- 5.2 Síntesis de nanotubos de Cobaltitas**
- 5.3 Fabricación y caracterización de los cátodos**
- 5.4 Propiedades eléctricas y catalíticas**
- 5.5 Conclusiones**
- 5.6 Referencias**

CONCLUSIONES FINALES 97

ANEXO : TECNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS 99

- **Espectroscopía de Impedancia Electroquímica**
- **Difracción de Rayos X**
- **Mediciones de Dureza Vickers**
- **Referencias**

AGRADECIMIENTOS

Algunas antiguas religiones afirmaban que a cada individuo le correspondería un determinado sector de un infierno estratificado según los pecados o actitudes cometidas a lo largo de su vida. En una de esas religiones el último de los infiernos le correspondía a los ingratos. No solamente por el temor que esta religión inspira, sino, por compartir esta escala, es que me parece de suma importancia agradecer a los que me ayudaron en forma honesta y desinteresada.

Es por ello, que en primer lugar le agradezco a mi director Dr. Diego G. Lamas por permitirme participar de sus proyectos y por su guía, y a mi codirectora Dra. Noemí E. Walsöe de Reca por sus consejos y enseñanzas.

Agradezco a CONICET y la Fundación YPF por otorgarme la beca doctoral.

Además, agradezco a todos los integrantes del CINSO que nombro por orden alfabético para evitar celos y reproches: Alejandro, Genoveva, Ismael, Jorge, Leandro, Marcelo, Maria Emilia, Paula, Rodolfo... que sin su grata compañía y ayuda hubiera sido imposible la realización de este trabajo, como así también, por las mismas razones agradezco a Gabriela, Joaquín y Rodolfo del CAC-CNEA.

Quiero además dedicar este trabajo a quienes me hicieron y permitieron ser libre en elegir lo que quiero, a mis padres por inculcármelo desde mi infancia y a todos aquellos que me permitieron trabajar con total libertad.

Si hay libertad lo demás sobra.

José de San Martín

CELDA DE COMBUSTIBLE DE OXIDO SOLIDO DE TEMPERATURA INTERMEDIA: MATERIALES AVANZADOS Y NUEVOS DISEÑOS

RESUMEN

Palabras Claves: Materiales Nanoestructurados, Cerámicos, Celdas de Combustible, Electrolitos Sólidos, Cátodos.

Las celdas de combustible son uno de los más prometedores dispositivos para la generación de energía limpia convirtiendo energía química en electricidad. Entre ellas las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) poseen la ventaja de permitir el uso de diferentes combustibles: el hidrógeno y los hidrocarburos. Se han realizado importantes esfuerzos con el fin de encontrar nuevos materiales para electrodo y electrolito que permitan bajar la temperatura de operación de estos dispositivos dando lugar a las SOFCs de temperatura intermedia (IT-SOFCs) las cuales operan entre 500-700 °C. De esta manera se evitan problemas de degradación debido al ciclado térmico o la difusión en las interfaces y se reduce el costo de los materiales de interconexión.

Los materiales nanoestructurados son investigados extensamente por poseer, debido a su tamaño de grano ultrafino creando una alta densidad de interfaces (bordes de grano), una amplia diversidad de funciones y pueden exhibir propiedades diferentes que las que poseen en su estado volumétrico. Estos materiales no han sido empleados en SOFCs convencionales ya que es esperable que un crecimiento de grano ocurra a las temperaturas de operación típicas de estos dispositivos. Sin embargo, su uso en las IT-SOFCs merece ser evaluado ya que el crecimiento de grano puede ser minimizado en su rango de temperaturas de operación.

En este trabajo, se investigó la performance de electrolitos y cátodos nanoestructurados, mostrando mejores propiedades en comparación con los materiales microestructurados convencionales.

Los cerámicos de base ceria son los electrolitos más indicados para ser aplicados en SOFCs de temperatura intermedia debido a su mayor conductividad iónica comparados con los electrolitos basados en circonia estabilizada con itria (YSZ) que son los usados tradicionalmente.

Un área creciente de investigación es el transporte iónico en electrolitos sólidos nanoestructurados conocida como "nanoionics". En el presente trabajo se estudiaron las propiedades eléctricas de cerámicos nanoestructurados de CeO_2 -10% molar Y_2O_3 (YDC) y CeO_2 -10% molar Sm_2O_3 (SDC) en función del tamaño de grano utilizando espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Se utilizó un tratamiento de sinterizado simple y corto para densificar los cerámicos, lográndose altas densidades a temperaturas relativamente bajas. Se encontró por primera vez que un notable aumento en la conductividad iónica, de aproximadamente un orden de magnitud, se produce en cerámicos nanoestructurados de ceria altamente dopada, en comparación con la conductividad de cerámicos convencionales. Este aumento fue modelado por la predominancia de la conductividad paralela en borde de grano en los materiales nanoestructurados, en conjunto con una rápida difusión en borde de grano cuando decrece el tamaño medio de grano.

Además, se propuso el mecanismo físico del proceso de migración responsable del aumento en la conductividad iónica en los electrolitos sólidos nanoestructurados. El comportamiento de estos nanocerámicos se asemeja al de otras familias de electrolitos sólidos con portadores deslocalizados con un movimiento traslacional mediante un gran salto, diferente al caso de los electrolitos microcristalinos convencionales, para los cuales los portadores muestran un salto localizado. En este caso, los portadores deslocalizados fueron identificados con las vacancias de oxígeno libres localizadas en los bordes de grano.

Debido a que los cerámicos de ceria dopada poseen pobres propiedades mecánicas en comparación con los de YSZ, se estudiaron las propiedades

eléctricas de nanocerámicos compuestos de YDC/YSZ. Al decrecer el tamaño de cristalita se observó un importante aumento en la conductividad iónica y se demostró que es causado por un incremento de la difusividad en borde de grano seguido por una conexión paralela ideal entre ambas nanofases. Además, la presencia de la fase YSZ mejoró las propiedades mecánicas de los nanocerámicos de base ceria.

Las cobaltitas son actualmente uno de los materiales más utilizados como cátodos en las IT-SOFCs debido a su alta conducción mixta iónica-electrónica en ese rango de temperaturas. También en este trabajo, fueron sintetizadas estructuras tubulares formadas por nanopartículas de cobaltitas y se utilizaron para construir una arquitectura novedosa y altamente porosa en cátodos nanoestructurados para IT-SOFCs, mostrando una muy baja resistencia de polarización en comparación con la de los cátodos convencionales. Para ello se ideó un método muy rápido y simple para adherir los nanotubos al electrolito reteniendo su estructura original.

Los novedosos y originales resultados presentados optimizando las propiedades de los materiales para IT-SOFCs representan un importante avance tecnológico. Además, el entendimiento de los procesos que generan dichas optimizaciones posibilitara nuevas mejoras en el futuro, diseñando materiales de manera de privilegiar dichos procesos que mejoran la performance.

INTERMEDIATE TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELLS: ADVANCED MATERIALS AND NOVEL DESIGNS

ABSTRACT

Keywords: Nanostructured Materials, Ceramics, Fuel Cell, Solid Electrolyte, Cathodes.

Fuel cells constitute one of the most promising devices for environmentally clean power generation by converting directly chemical energy into electrical energy. Among them, solid-oxide fuel cells (SOFCs) have the advantage of allowing the use of different fuels such as hydrogen or hydrocarbons. Significant effort has been devoted in order to find new electrolyte and electrode materials to decrease the operation temperature of these devices giving rise to the intermediate temperature SOFCs (IT-SOFCs) which operate at 500-700 °C. In this way, it is possible to avoid degradation problems due to thermal cycling or diffusion at interfaces and reduce the cost of the interconnection materials.

Nanostructured materials have been widely investigated because they display a wide functional diversity and exhibit enhanced or different properties compared with bulk materials. These materials are not employed in conventional SOFCs since grain growth is expected to occur at the typical operation temperatures of these devices. However, their use in IT-SOFCs deserves to be evaluated since grain growth can be minimized at this operation temperature range.

In this work, the performance of nanostructured electrolytes and cathodes has been investigated, showing enhanced properties compared with that of conventional microstructured materials.

Ceria-based ceramics have been regarded among the most promising electrolytes for IT-SOFCs, since their ionic conductivity is higher than that of the yttria stabilized zirconia (YSZ) electrolytes traditionally used in SOFCs.

One growing area of investigation is the ionic transport in nanostructured solid electrolytes, known as “nanoionics”. In the present work, the electrical

properties of nanostructured CeO_2 -10 mol-% Y_2O_3 (YDC) and CeO_2 -10 mol-% Sm_2O_3 (SDC) ceramics have been studied as a function of grain size using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The samples were nanostructured ceramics densified by a fast-firing process. A very simple and short sintering treatment is needed to densify the ceramics and very high densities are reached even at relatively low temperatures. EIS results have demonstrated that a remarkable enhancement in the total ionic conductivity, of about one order of magnitude, is produced in nanostructured heavily Y_2O_3 -or Sm_2O_3 -doped CeO_2 pellets, compared with the grain-interior conductivity of these materials. This is modelled by the predominance of the parallel grain-boundary conductivity in nanostructured materials, coupled with faster grain-boundary diffusion with decreasing grain size.

In addition, we propose the physical mechanism in the migration process behind the remarkable enhancement of the ionic conductivity in nanostructured oxide-ion solid electrolytes. Interestingly, the behavior of these nanoceramics resembles that of other families of solid electrolytes materials with delocalized carriers with a big hop and translational motion, differently to the case of conventional microcrystalline materials, for which the carriers exhibit a localized jump. In the present case, the delocalized carriers in the nanoceramics have been identified as free oxygen vacancies located at the grain boundaries, which dominate the ionic transport due to the high volume fraction of the grain boundaries.

Since doped ceria ceramics have poor mechanical properties than YSZ ceramics in this works the electrical properties of YDC/YSZ were studied. An important enhancement of the total ionic conductivity with decreasing crystallite size was observed. This result can be attributed to an almost ideal parallel connection between both nanophases, coupled to an increase of their grain boundary ionic diffusivity. In addition, the presence of the YSZ phase improves the mechanical properties of ceria based nanoceramics.

Cobaltite compounds are nowadays one of the most used cathodes in IT-SOFCs due to their significant mixed ionic-electronic conductivity in this temperature range. In this work, tubular structures formed by assembled

cobaltite nanoparticles have been successfully synthesized and used them to build a new architecture for highly porous nanostructured IT-SOFCs cathodes with very low polarization resistance respect to standard cathodes. We have developed a very fast and simple method to attach them to the electrolyte, which allows the retention of its original nanostructure.

The novel and original result presented in this thesis describing the enhancement of the properties of IT-SOFCs materials constitute an important technological advancement. In addition, the knowledge of processes generating these enhanced properties will lead to new improvements in near future.

Los resultados de esta tesis fueron parcialmente publicados en:

- M. G. Bellino, D. G. Lamas, N. E. Walsøe de Reca, “A Mechanism for the Fast Ionic Transport in Nanostructured Oxide-Ion Solid Electrolytes”, *Advanced Materials*, **2006**, 18, 3005-3009.
- M. G. Bellino, D. G. Lamas, N. E. Walsøe de Reca, “Enhanced ionic conductivity in nanostructured heavily doped ceria ceramics”, *Advanced Functional Materials*, **2006**, 16, 107-113.
- M. G. Bellino, J. G. Sacanell, D. G. Lamas, A. G. Leyva, N. E. Walsøe de Reca, “High-performance solid-oxide fuel cell cathodes based on cobaltite nanotubes”, *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 11, 3066-3067.
- M. G. Bellino, J. G. Sacanell, D. G. Lamas, A. G. Leyva “Synthesis and characterization $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ nanotubes for cathode of solid – oxide fuel cells” *Physica B*, **2007**, *en prensa*.
- M. G. Bellino, D. G. Lamas, N. E. Walsøe de Reca, “ YDC/YSZ nanocomposite, a fast oxide ion conductor”, *enviado a Chemistry of Materials*, **2007**.
- M. G. Bellino, D.G. Lamas and N.E. Walsøe de Reca, “Enhanced ionic conductivity in heavily doped ceria nanoceramics”, *Diffusion Fundamentals* 2, **2005**, 47.1-47.2.
- M. G. Bellino, J. G. Sacanell, D. G. Lamas, A. G. Leyva, N. E. Walsøe de Reca, “Performance of $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0;0.8$) Nanotube Composite Cathodes for IT-SOFCs”, *ECS Transactions*, **2007**, 7, 1299-1304.

CAPITULO 1:

INTRODUCCION

1.1 Materiales Convencionales y Materiales Nanoestructurados

Las modificaciones de las propiedades de los materiales tradicionales y el desarrollo de nuevos materiales fueron procesos que ocurrieron muy lentamente, de manera sustancialmente empírica (por ejemplo mediante trabajado mecánico, tratamiento térmico o aleación en el caso de los metales). Desde las primeras décadas del siglo XX se hizo cada vez más evidente la contribución de los conocimientos científicos que, por una parte, han permitido prever y controlar en forma creciente el comportamiento de los materiales para aplicaciones termoestructurales y, por otra, descubrir y difundir materiales nuevos para esas épocas, como el aluminio y los plásticos. Los conocimientos científicos han permitido también el desarrollo de métodos de observación y control y, más recientemente, de consumo, contribuyendo así a transformar sectores enteros de la actividad económica y a configurar la fisonomía de la moderna sociedad industrial. En el caso específico de las industrias de materiales, se puede constatar hoy un panorama profundamente cambiado con respecto al pasado: de la fuerte prevalencia de las grandes empresas productoras y de transformación de grandes masas de materiales, se ha pasado a una situación de mayor variedad con numerosas empresas de dimensiones medias y pequeñas que responden a una demanda fuertemente diversificada, ocupando nichos de mercado de muy alto valor agregado.

Los materiales nanoestructurados son investigados extensamente debido a que poseen una amplia diversidad de funciones y pueden exhibir propiedades mejoradas comparadas con las que poseen en su estado micrométrico [1-11].

Generalmente, en una pieza de metal o de cerámica, las dimensiones lineales de los granos constituyentes de la estructura pueden variar entre 10 y

100 μm . Los materiales nanoestructurados son aquéllos en los cuales la escala, por lo menos en una de sus longitudes estructurales, es menor a 100 nm.

Estos materiales constituidos por nanoestructuras se presentan bajo diversas formas que, a simple vista, no difieren de los materiales estructurados a escala normal. Los materiales nanoestructurados pueden ser utilizados ya sea bajo la forma de piezas finales o bien como capas delgadas o recubrimientos superficiales de materiales convencionales. Las diferencias sustanciales con los materiales microestructurados tienen que ver con sus propiedades y la posibilidad de modificarlas mediante la manipulación de sus estructuras.

Los granos de los materiales microestructurados convencionales pueden contener millones o miles de millones de átomos, la mayor parte de los cuales se encuentran en el interior de los mismos y, en consecuencia están poco influenciados por las interfaces entre los granos.

Entre los dominios cristalinos (cristalitas) orientados al azar existe una región llamada interfacial o borde de grano, que puede ocupar varios planos cristalográficos alrededor de los granos mostrando una estructura desordenada o incluso una diferente estructura periódica que la de los granos [7]. Por otra parte, también pueden hallarse cristalitas con un alto grado de perfección separadas por un borde atómicamente agudo [7]. La manera de observar y medir el espesor de estas interfaces es mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución que permite identificar las cristalitas con diferentes orientaciones cristalográficas y las discontinuidades cristalinas en la interfaces.

Estas interfaces tienen propiedades distintas de las interior del material pero representan sólo una pequeña porción del material policristalino usual y, por lo tanto tiene una influencia limitada sobre las propiedades del material en su conjunto. Entonces, una partícula de un material cuyas dimensiones lineales sean del orden de algunas centésimas de milímetro (aprox. 10.000 nm) tiene las mismas propiedades que una pieza de dimensiones macroscópicas del mismo material. En cambio, en los nanogranos o nanoestructuras, de dimensiones de cien a mil veces inferiores, constituidas por un número relativamente reducido de átomos (algunas decenas o algunos miles), las propiedades dependen también de sus dimensiones, ya que las superficies que limitan a estos nanogranos ejercen

una influencia notable sobre el conjunto de los átomos. Si los nanogranos se agregan para constituir un sólido nanoestructurado, los bordes de grano representan un alto porcentaje del volumen del sólido. De esta forma, a igual composición química, el sólido constituido por estos agregados tiene propiedades distintas a las que tiene un agregado policristalino convencional. Por ejemplo, los metales nanoestructurados presentan una resistencia mecánica 4 a 5 veces mayor que la de los mismos metales en su forma microcristalina habitual; los catalizadores, ampliamente utilizados en las industrias químicas, petroquímicas, farmacéuticas y sistemas de reducción de la contaminación ambiental, si están constituidos por nanoestructuras tienen una reactividad más elevada que la que presentan los catalizadores normales y pueden conferir también propiedades catalíticas a materiales menos costosos; los nanocompuestos poliméricos, además de ofrecer una extraordinaria relación resistencia/masa sin aumentar proporcionalmente los costos, pueden llegar a ser buenos conductores eléctricos.

Particularmente, en el caso de los cerámicos nanoestructurados, la presencia de un gran porcentaje de bordes de grano puede originar propiedades inusuales o mejoradas: mecánicas [12], eléctricas [13], ópticas [14], sensoras [15], magnéticas [16] y biomédicas [17], entre otras.

1.2 Producción de Nanoestructuras

En el conjunto de los procesos de producción de materiales nanoestructurados se pueden distinguir dos alternativas, ilustradas en la Figura 1.1: una, denominada "top down", por la cual las nanoestructuras se desarrollan "grabando" un bloque de material reduciendo las escalas de las técnicas usualmente empleadas en la microelectrónica, y otra, denominada "bottom up", por la cual los materiales nanoestructurados se producen o generan a partir de "nanobloques" de átomos.

Las técnicas "top-down" presentan muchas analogías con las técnicas litográficas de producción de microprocesadores electrónicos. Mediante estas técnicas, los circuitos de transistores integrados en el microprocesador se graban

sobre una oblea de silicio ultra puro preparado para tal efecto. Previamente, los circuitos con todos sus componentes, se diseñan sobre una máscara y luego se proyecta una imagen de la misma, reducida a la escala apropiada, sobre la oblea de silicio. Mediante tratamientos químicos se fijan los circuitos proyectados y se cortan los "microchips", de manera de constituir dispositivos con una adecuada resistencia estructural.

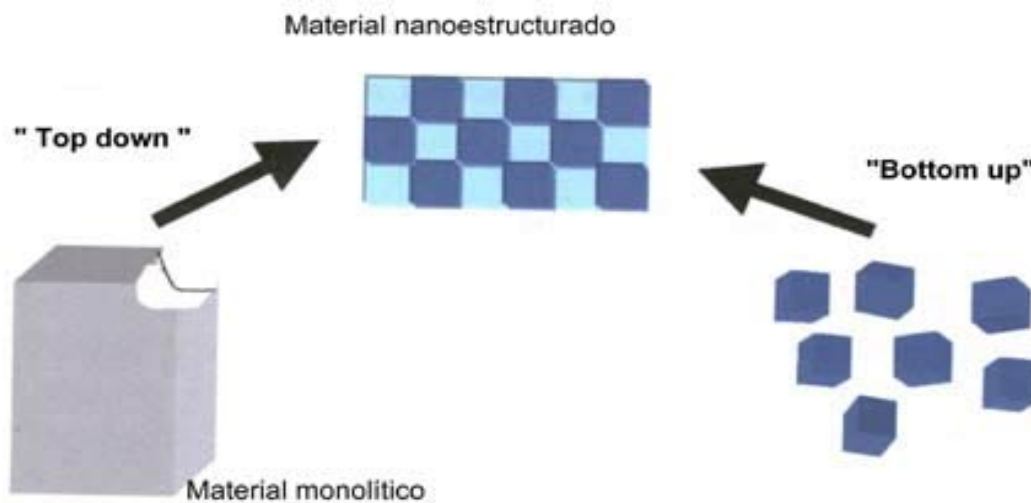


Figura 1.1: Ilustración esquemática de las alternativas "top-down" y "bottom-up" para la producción de nanoestructuras.

Para hacer la proyección de los circuitos sobre la oblea de silicio, se utiliza generalmente radiación ultravioleta, lo que difícilmente permite alcanzar una resolución mejor que 100 nm. Esto representa un límite en la cantidad de componentes integrados en el microprocesador y, en consecuencia, a sus prestaciones. Para lograr resoluciones mayores, hasta algunas decenas de nanómetros, se deben utilizar otro tipo de radiaciones (haces de electrones, radiación ultravioleta lejana, con longitudes de onda inferiores a las utilizadas hasta ahora en la industria electrónica, o rayos X). Las técnicas que permiten alcanzar resoluciones nanométricas, actualmente en etapa de desarrollo, permitirán integrar sobre un único "chip" un número de componentes más

elevado del actual y, por lo tanto, mejorar la relación costo/capacidad de procesamiento de datos.

Las técnicas litográficas se utilizan también en la producción de micromáquinas y microsistemas electromagnéticos cuyas posibilidades de aplicación hacen prever una amplia difusión en los mercados.

Las técnicas "bottom-up" aparecen actualmente como las más cercanas a su aplicación en una amplia variedad de sectores productivos. Estas técnicas permiten obtener, por ejemplo, polvos de granulometría muy fina, que pueden ser compactados para obtener productos de variadas características y dimensiones, o dispersados en el interior de otro material, para modificar de algún modo sus características. Otra de estas técnicas consiste en depositar capas delgadas sobre sustratos diversos las que tienen ya importantes aplicaciones. Además, bloques nanométricos pueden ser compactados a través de manipulación atómica con técnicas que aún están a nivel de laboratorio.

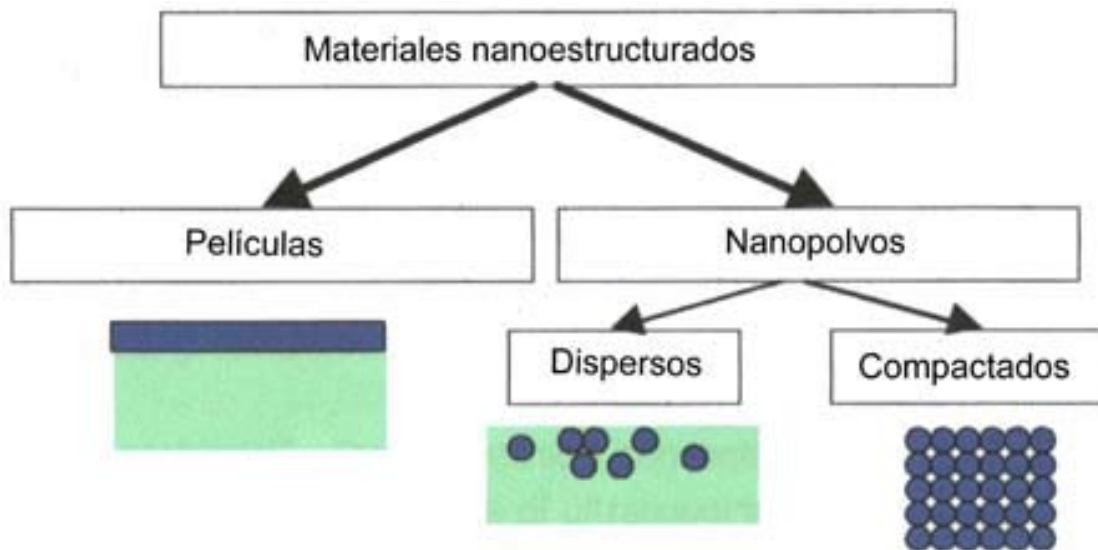


Figura 1.2: Las distintas vías para obtener un material nanoestructurado en forma de polvo o película delgada.

Desde el primer proceso usado en los primeros años de la década del 80 (condensación de gases) a la actualidad, han surgido numerosos procesos diferentes para producir materiales nanoestructurados, ya sea en forma de polvo

finamente dividido, recubrimientos superficiales o productos de dimensiones muy pequeñas. Se trata de una verdadera síntesis, es decir, un conjunto de procesos físicos y químicos mediante los cuales átomos y moléculas se combinan para dar lugar a un material cuya utilidad dependerá en la medida en que este procedimiento permita obtenerlo en cantidad, calidad y forma acordes con su uso funcional y a bajo costo. La síntesis de materiales nanoestructurados puede ser llevada a cabo mediante procesos de síntesis (en fase líquida, vapor o sólida) usados desde hace mucho tiempo para la producción de algunos materiales tradicionales, con modificaciones adecuadas de los mismos para obtener estructuras nanométricas. Además de los polvos y películas delgadas existen otras familias de nanomateriales que son los que poseen alguna otra dimensión en el rango nanométrico como son los nanotubos y nanohilos.

El ensamblado de nanomateriales utilizándolos como bloques para la construcción de nanoestructuras sobre superficies es también actualmente un campo de intensa investigación.

1.3 Energías Alternativas

Cada vez más se requiere de un suministro de energía permanente y fiable para mantener nuestra movilidad y comodidades. La demanda y las necesidades crecen continuamente pero, en los últimos tiempos, también aumenta la preocupación por las limitaciones a largo plazo de las reservas de petróleo y las consecuencias del efecto invernadero sobre el cambio climático, causado este último por la quema de los combustibles fósiles. En consecuencia, aumenta el interés general por nuevas tecnologías que permitan mantener el sistema moderno sin depender de los combustibles fósiles y con un impacto aceptable sobre el medio ambiente. A medida que los combustibles fósiles resulten más escasos y más caros deberá crecer la importancia de las llamadas energías alternativas, entre las que se destacan las celdas solares y las celdas de combustible.

En el caso del aprovechamiento de la energía solar, hasta ahora, la conversión fotovoltaica de radiación solar en electricidad se ha realizado casi exclusivamente con dispositivos de unión de estado sólido, constituidos normalmente por formas dopadas de silicio cristalino o amorfo. Pero, a causa de su alto costo relativo, estos dispositivos no han efectuado una contribución significativa al suministro total de energía. Actualmente están siendo ampliamente investigados otros tipos de dispositivos de generación fotovoltaica, aprovechando el desarrollo y la extensión de nuevos conceptos científicos y tecnológicos, como, por ejemplo, los materiales nanoestructurados y los polímeros conductores. Aparecen propuestas muy prometedoras para la conversión de energía solar en electricidad, basadas en nuevos materiales, microestructuras complejas y diversos mecanismos físico-químicos de conversión [18-20]. Estos dispositivos de conversión podrían llegar a proporcionar energía solar más barata a gran escala, ya que emplean materiales de baja pureza y procesos de construcción bastante simples. Aunque hasta ahora no se han logrado eficiencias suficientes para competir en el mercado actual de energía solar, se trata de campos de investigación muy jóvenes y en rápido progreso, con abundantes opciones de futuro. Con características que no se pueden lograr con las tecnologías convencionales, por ejemplo celdas solares flexibles, transparentes, o en los colores deseados para una aplicación particular, los nuevos dispositivos podrían generar aplicaciones innovadoras y promover nuevos mercados.

1.4 Celdas de Combustible

En principio, una celda de combustible opera como una batería. Genera electricidad convirtiendo la energía de una reacción química en energía eléctrica. A diferencia de las baterías, una celda de combustible no se agota ni requiere recarga. Producirá energía en forma de electricidad y calor mientras se le provea de combustible. Actualmente, las celdas de combustible son uno de los

dispositivos más prometedores para la generación de energía, reduciendo la contaminación ambiental [21].

La primera celda de combustible fue construida en 1839 por Sir William Grove. Sin embargo, el verdadero interés en celdas de combustible, como un generador práctico, no vino sino hasta comienzos de los años 1960 cuando el programa espacial de los Estados Unidos seleccionó las celdas de combustible en lugar del riesgoso generador nuclear y de la costosa energía solar. Fueron celdas de combustible las que proporcionaron electricidad y agua a las naves espaciales Geminis y Apollo. Se cree que en el futuro serán utilizadas en viviendas, automóviles, celulares, computadoras portátiles, etc.

Desde un punto de vista teórico, las celdas de combustible son atractivas pues podrían alcanzar altas eficiencias (energía eléctrica obtenida comparada con la entalpía de la reacción química entre los gases), del orden del 95%, en comparación con el límite de las máquinas térmicas $(T_2 - T_1)/T_2$, que permite llegar sólo al 30%. En la práctica, no se han podido obtener tan altas eficiencias, alcanzándose sólo un 65% en la actualidad [22]. Sin embargo, en los últimos años se han logrado importantes mejoras, por lo que este tema tiene un creciente interés en la comunidad científica.

Tabla 1.1: Clasificación de las celdas de combustible. SOFC: celdas de óxido sólido; MCFC: celdas de carbonato fundido; PAFC: celdas de ácido fosfórico; PEMFC: celdas de membrana de intercambio protónico.

CELDA	TEMPERATURA	ION MOVIL	OPERACION	EFICIENCIA [22]
PEMFC	80 °C	H ⁺	Reformado externo a H ₂ (CO < 10 ppm)	30-40 %
PAFC	200 °C	H ⁺	Reformado externo a H ₂ (CO < 5%)	37-42 %
MCFC	650 °C	(CO ₃) ²⁻	Pueden Operar con Hidrocarburos	45-55 %
SOFC	800 – 1000 °C	O ²⁻	Pueden Operar con Hidrocarburos	50-65 %
IT-SOFC	500 – 700 °C	O ²⁻	Pueden Operar con Hidrocarburos	

Existen distintos tipos de celdas de combustible, de acuerdo con el electrolito empleado y la temperatura de operación (ver Tabla 1.1). Las celdas que

operan a temperaturas más bajas, de aproximadamente 80°C, denominadas celdas de membrana de intercambio protónico ("Proton-Exchange Membrane Fuel Cells", PEMFCs), emplean electrolitos poliméricos que conducen por H⁺. Las celdas de ácido fosfórico ("Phosphoric Acid Fuel Cell", PAFC) operan a aproximadamente 200 °C y son también consideradas de baja temperatura de operación. Las celdas de combustible de óxido sólido (Solid-Oxide Fuel Cells, SOFCs), en cambio, normalmente emplean electrolitos cerámicos basados en ZrO₂ que conducen por anión O²⁻ a muy alta temperatura (800-1000°C). Existen también celdas basadas en electrolitos de carbonato fundido, que conducen por iones carbonato (CO₃²⁻), que operan a aproximadamente 650°C. Es importante tener en cuenta que las celdas de menor temperatura de operación tienen menor eficiencia y requieren un procesamiento más complejo del combustible. Mientras las SOFCs pueden operar con H₂, CO, CH₄ u otros hidrocarburos, las PEMFCs requieren H₂ de alta pureza.

Por otra parte, las SOFCs tienen las mayores eficiencias, de hasta el 65%, por lo que son muy prometedoras para las aplicaciones, a pesar de la alta temperatura de operación. En este sentido, es importante tener en cuenta que, actualmente, la tendencia mundial es el estudio de SOFCs de temperatura intermedia (IT-SOFCs), que operan a temperaturas entre 500 y 700°C, gracias al empleo de nuevos materiales para electrolito y electrodo eficientes a estas temperaturas. En las celdas que operan en este rango de temperaturas, los problemas de degradación térmica y de la difusión en las interfaces se minimizan y, además, se pueden emplear materiales de interconexión más económicos [21, 23].

En el caso más sencillo, la reacción que se aprovecha en una celda de combustible es la de formación de agua a partir de H₂(g) y O₂(g):



Para ello, separando ambos gases, se emplea un electrolito sólido (conductor iónico) que puede conducir por iones O²⁻ o H⁺. Este electrolito permite el transporte de los iones de un lado al otro de la celda para producir la reacción

entre ambos gases. Es importante destacar que esta forma de generación de energía prácticamente no causa contaminación y ofrece una excelente eficiencia en comparación con otros dispositivos para generación de energía. Es por estas razones que se considera que el H_2 es el combustible del futuro, pero aún existen diversos problemas a resolver para poder aplicarlo en forma extensiva, por la peligrosidad de su almacenamiento y su elevado costo. Por supuesto, sería importante resolver estos problemas, ya que el empleo del H_2 evitaría completamente la emisión de dióxido de carbono (CO_2) a la atmósfera (el CO_2 es un gas de efecto invernadero y es una de las causas principales del calentamiento global). Sin embargo, aún serán necesarios muchos años para convertir el uso del H_2 en una realidad y, por lo tanto, a corto o mediano plazo es necesario lograr un empleo más eficiente de los hidrocarburos. Esto permitiría reducir las emisiones de CO_2 y cuidar las reservas de combustibles. Para esto, una propuesta interesante son las celdas de combustible de óxido sólido, que pueden operar en forma directa con metano (CH_4) y otros hidrocarburos.

Básicamente, los procesos que tienen lugar en las SOFCs son la reducción de $O_2(g)$ a O^{2-} en el cátodo, el transporte de iones O^{2-} a través del electrolito sólido y la reacción de estos iones con el combustible en el ánodo, como se muestra en la Figura 1.3. Los electrones liberados en esta última reacción, circulan nuevamente hacia el cátodo a través de un circuito externo.

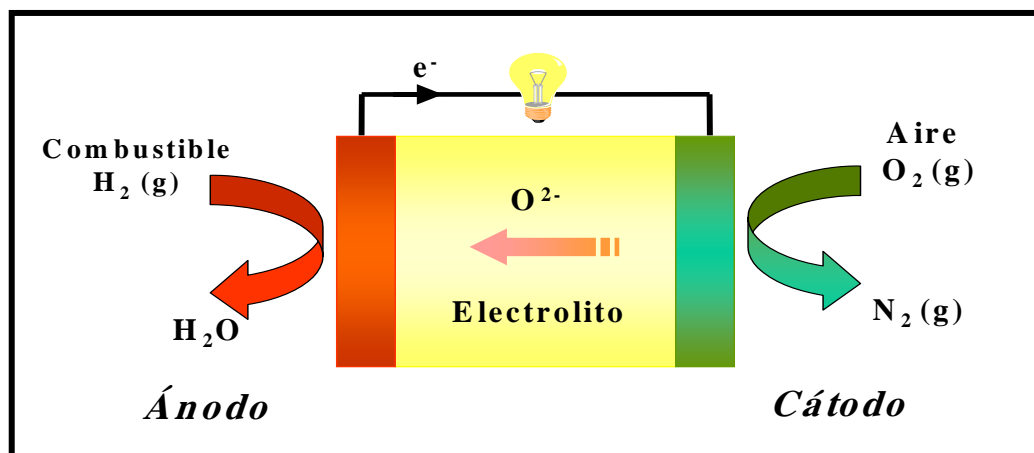
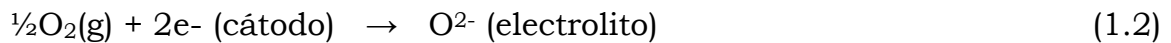


Figura 1.3: Esquema del funcionamiento y procesos en una celda de combustible

Las SOFCs suelen emplear electrolitos sólidos de “circonia” (dióxido de circonio, ZrO_2) estabilizada en fase cúbica con óxido de itrio (“Yttria Stabilized Zirconia”, YSZ), típicamente con una composición de ZrO_2 - 8 a 10 % molar Y_2O_3 . Debido a la menor valencia del itrio (3+) comparada con la del circonio (4+), se generan vacancias de oxígeno en la red cristalina, lo que permite el movimiento de iones O^{2-} . Estos materiales presentan una alta conductividad iónica para temperaturas de 800-1000°C y tienen una excelente estabilidad química, por lo que son ampliamente utilizados en las SOFC. Sin embargo, es deseable obtener materiales que puedan tener una temperatura de trabajo menor, como se explicó anteriormente.

Los materiales para cátodo han sido también extensamente estudiados. Los mismos deben favorecer la reacción de reducción del oxígeno:

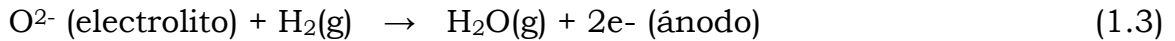


Y, por lo tanto, deben tener alta conductividad electrónica, de modo de proveer los electrones necesarios en la reacción [24]. Para el caso de los conductores puramente electrónicos, dado que esta reacción se produce en los puntos de contacto triple [gas/cátodo/electrolito], el cátodo debe ser poroso para permitir el acceso del gas a la interfaz [cátodo/electrolito].

Actualmente, para aumentar la eficiencia de las SOFCs, se emplean conductores mixtos (materiales con conductividad iónica y electrónica comparable) que posibilitan ampliar el área de reacción a todo el electrodo. Además es importante que el cátodo tenga una mínima reactividad con el electrolito y que su expansión térmica a alta temperatura sea compatible con la de los demás componentes de la celda.

Si bien se han propuesto distintos materiales, existe acuerdo en que el más adecuado es $(La,Sr)MnO_3$ [24], que tiene también importancia por sus propiedades magnéticas.

A diferencia de lo que ocurre en los casos del electrolito y el cátodo, no se han encontrado aún materiales para ánodo adecuados. En el ánodo se produce la reacción de oxidación del combustible:



y por lo tanto debe tener, como el cátodo, porosidad y alta conductividad electrónica. Además, debe ser químicamente estable en la atmósfera reductora del combustible. Por otra parte, es deseable que las celdas puedan operar con otros combustibles más económicos que el hidrógeno. En este sentido, las SOFCs tienen la ventaja muy importante de que pueden ser operadas con CH₄, mientras que las PEMFCs necesitan una etapa previa de producción de H₂ a partir de los hidrocarburos, conocida como reformado. Esto provoca un aumento de costo y complejidad, como así también una reducción de la eficiencia de las celdas. Las SOFCs, en cambio, pueden emplear ánodos de base a níquel que permiten un reformado interno del metano. El níquel favorece la reacción de conversión de CH₄ a H₂ y CO en presencia de H₂O o CO₂, lo que se produce en el propio ánodo de la celda:



y luego los iones O²⁻ provenientes del electrolito reaccionan con el H₂ y el CO.

Dado que el níquel no tiene una expansión térmica comparable con la de la circonia y que se sinteriza a las temperaturas de operación típicas de las SOFC, normalmente se utilizan materiales compuestos de níquel y circonia. Sin embargo, estos ánodos no son adecuados cuando se usa gas natural como combustible, porque, en este caso están presentes otros hidrocarburos además del metano y el níquel causa la formación de grafito, degradando a las celdas. El desarrollo de nuevos ánodos que no sufran degradación en presencia de gas natural es uno de los temas de investigación de mayor interés actual [21, 25, 26].

Si bien se han realizado grandes esfuerzos para reducir las temperaturas de operación de las celdas SOFCs, éste es actualmente un tema de gran interés tecnológico aún sin resolver. Operar a menores temperaturas es deseable para evitar problemas de degradación por choque térmico, reacciones en las interfaces [electrolito/electrodo], problemas de estabilidad química de los materiales en atmósfera reductora u oxidante, etc., lo que permitiría además tener menos restricciones para la elección de los materiales utilizados y reducir los costos. Para lograr esto, se estudian nuevos materiales para electrolito y electrodo. Además, resulta imprescindible reducir la temperatura de operación de las SOFCs y el costo de los materiales de fabricación para una futura y viable comercialización [21, 23, 27, 28].

Dentro de los materiales propuestos como electrolito para celdas de temperatura intermedia se destacan los cerámicos de CeO_2 dopado con Sm_2O_3 (SDC), Gd_2O_3 (GDC) o Y_2O_3 (YDC) y los de $(\text{La};\text{Sr})(\text{Ga};\text{Mg})\text{O}_3$, ya que poseen para temperaturas menores a $700\text{ }^\circ\text{C}$, una conductividad iónica mayor en un orden de magnitud que la de los electrolitos de base circonia. Además, en este rango de temperaturas, la conductividad electrónica de los compuestos de ceria es despreciable. Mientras los electrolitos de base CeO_2 son conocidos desde hace muchos años [29], los cerámicos de $(\text{La};\text{Sr})(\text{Ga};\text{Mg})\text{O}_3$ fueron descubiertos hace sólo una década [30, 31].

En cuanto a los cátodos de temperatura intermedia, se investigan actualmente diversas perovskitas con conductividad mixta (conducen simultáneamente por iones O^{2-} y electrones), por ejemplo: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC) y $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (SSC) [24, 32]. Estas perovskitas fueron combinadas con cerámicos de base ceria logrando cátodos con excelentes performances [33, 34].

Para el ánodo, se estudian materiales compuestos cerámico/metal de Ni o Cu y cerámicos basados en CeO_2 , que tienen buenas propiedades catalíticas para la oxidación de CH_4 . En este tema, un objetivo importante es obtener ánodos que catalicen la oxidación directa de CH_4 (y de otros hidrocarburos), eliminando completamente el reformado, tanto interno como externo. De esta manera, evitando introducir reacciones intermedias se espera lograr una mayor eficiencia [25, 26].

1.5 Nanomateriales en Celdas de Combustible

Hasta la actualidad, los materiales nanoestructurados tienen impacto principalmente en celdas de combustible operables a bajas temperaturas (< 200 °C). Los materiales más utilizados en las PEMFCs son catalizadores basados en platino. Se intenta reducir la cantidad de platino a utilizar, tratando de mantener la performance y de este modo bajar el costo de las celdas. Esto trata de lograrse aleando el platino con metales de transición o controlando el tamaño de las partículas. La reacción de reducción del oxígeno limita la performance de las PEMFCs. Por lo tanto, uno de los intentos para aumentar la dispersión del catalizador fue la deposición de nanopartículas de Pt sobre negro de humo [35-37] o sobre soportes porosos de silicona de alta área específica [38]. En el platino, la actividad con respecto a la electro-reducción del oxígeno es diferente según se produzca sobre los planos cristalinos (111) o (100). La proporción expuesta de estos planos cristalinos depende del tamaño de las nanopartículas de Pt, por lo tanto, puede lograrse una optimización en la reducción del oxígeno en función del tamaño de las nanopartículas [39].

Con respecto al electrolito en este tipo de celdas de baja temperatura, son comúnmente utilizadas membranas poliméricas las del tipo Nafion™ por su excelente conductividad y su estabilidad electroquímica [40]. Relaciones variadas entre la nanoestructura de la membrana y las características en el transporte, incluyendo conductividad, difusión, permeación, etc. han sido observadas [41].

En la última década, se han realizado considerables esfuerzos en el estudio de membranas de materiales compuestos, donde en la matriz polimérica se dispersan ácidos insolubles, óxidos, fosfonatos, etc., siendo atractivo el uso de nanopartículas de SiO₂ u otros óxidos cerámicos para retener el agua producida electroquímicamente dentro de la membrana [42].

Otra área de gran interés actual es encontrar materiales que permitan el almacenaje seguro del hidrogeno. En este aspecto, los nanomateriales son muy prometedores, por ejemplo, una alta capacidad de adsorción de hidrógeno fue

encontrada en nanotubos de carbono dopados con K o Li [43, 44] y en nanoestructuras de nitruro de boro [45].

El uso de nanomateriales en celdas SOFCs o IT-SOFCs está, hasta el momento, solamente explotado para disminuir la temperatura requerida para la fabricación de las celdas (> 1000 °C). Utilizando polvos con partículas de tamaño nanométrico con alta reactividad se logra descender las temperaturas necesarias en los procesos de fabricación, ya que la sinterabilidad de estos nanomateriales es mayor que en los materiales micrométricos de partida.

La principal razón en la no utilización de nanomateriales para mejorar la performance de las SOFCs es la alta temperatura de funcionamiento donde se puede esperar que el tamaño de grano crezca durante la operación pero, para el caso de las IT-SOFCs, merece intentarse utilizar nanomateriales ya que el crecimiento de grano en su rango de temperaturas de operación puede ser minimizado.

1.6 Referencias

- [1] H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.* **1995**, 6, 3.
- [2] R. Valiev, *Nature* **2002**, 419, 887.
- [3] S. Gotthard, *Nature Mater.* **2004**, 3, 77.
- [4] A. Thiaville, J. Miltat, *Science* **1999**, 284, 1939.
- [5] G. Ozin, A. Arsenault, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, Springer, Nueva York **2005**.
- [6] D. L. Beke, Z. Erdélyi, I. A. Szabó, C. Cserháti, *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **2004**, 19, 107.
- [7] P. Heitjans, S. Indris, *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, 15, R1257.
- [8] J. Schoonman, *Solid State Ionics* **2003**, 157, 319.
- [9] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, W. Van Schalkwijk, *Nature Mater.* **2005**, 4, 366.
- [10] J. Maier, *Nature Mater.* **2005**, 4, 805.

- [11] E. Levy, *Adv. Mat.* **2004**, 16, 1879.
- [12] J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter, *Nature* **1987**, 330, 556.
- [13] A. M. George, J. Iñiguez, L. Bellaiche, *Nature* **2001**, 413, 54.
- [14] D. Hreniak, W. Streck, *J. Alloys Compd.* **2002**, 341, 183.
- [15] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* **1991**, 3, 147.
- [16] D. G. Lamas, A. Caneiro, D. Niebieskikwiat, R. D. Sánchez, D. García, B. Alascio, *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, 241, 207.
- [17] E. S. Ahn, N. J. Gleason, A. Nakahira, J. Y. Ying, *Nano Lett.* **2001**, 1, 149.
- [18] M. Grätzel, *Nature*. **2001**, 414, 338.
- [19] A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner, N. Wyrsh, H. Keppner, *Science*, **1999**, 285, 692.
- [20] P. Oelhafen, A. Schuler, *Solar Energy*, **2005**, 79, 110.
- [21] B. C. H. Steele, Heinzl, *Nature*, 2001, 414, 345.
- [22] Fuel Cell Handbook (Séptima Edición), por EG&G Technical Services, Inc. **2004**
- [23] N. P. Brandon, S. Skinner, B. C. H. Steele, *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003, 33, 183.
- [24] S. J. Skinner, *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 113.
- [25] B. C. H. Steele, *Nature*, **1999**, 400, 619.
- [26] E. P. Murray, T. Sai, S. A. Barnett, *Nature*, **1999**, 400, 649.
- [27] K. Choy, W. Bai, S. Charojrochkul, B.C.H. Steele, *Journal of Power Sources*, **1998**, 71, 361.
- [28] B.C.H. Steele, *Journal of Materials Science*, **2001**, 36, 1053.
- [29] N.Q. Minh and T. Takahashi, "Science and technology of ceramic fuel cells", Elsevier, Amsterdam **1995**.
- [30] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *Journal of the American Chemical Society*, **1994**, 116, 3801.
- [31] M. Feng, J.B. Goodenough, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* **1994**, 31, 663.
- [32] S.J. Skinner, *Fuel Cells Bulletin*, **2001**, 33, 6.
- [33] B.C.H. Steele, K.M. Hori, S. Uchino, *Solid State Ionics*, **2000**, 135, 445.
- [34] R. Doshi, V.L. Richards, J.D. Carter, X. Wang and M. Krumpelt. *J.*

- Electrochem. Soc.* **1999**, 146,1273.
- [35] T. J. Schmidt, *et al. Langmuir* **1997**, 14, 2591.
- [36] W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *Catal. Lett.* **1998**, 50, 69.
- [37] S. R. Brankovic, J. X. Wang, R. R. Adzic, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, 4, 217.
- [38] R. G. Hockaday, *et al. Proc. Fuel Cell Seminar*, Portland, Oregon, USA, **2000**, 791.
- [39] N. Giordano, *et al. Electrochim. Acta* **1991**, 36, 1979.
- [40] S. Srinivasan, R. Mosdale, P. Stevens, C. Yang, *Annu. Rev. Energy Environ.* **1999**, 24, 281.
- [41] K. D. Kreuer, *J. Membrane Sci.* **2001**, 185, 29.
- [42] M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori, A. Stonehart, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 3847.
- [43] A. C. Dillon *et al. Nature*, **1997**, 386, 377.
- [44] A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker, N. M. Rodriguez, *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 4253.
- [45] R. Z. Ma, *et al. Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 5225.

CAPITULO 2:

AUMENTO DE LA CONDUCTIVIDAD IONICA EN ELECTROLITOS DE CERIA NANOESTRUCTURADOS

2.1 Introducción

Los conductores iónicos se caracterizan por permitir el desplazamiento de átomos cargados eléctricamente a través de su estructura dando lugar a un transporte de carga o corriente eléctrica donde los portadores son iones. Esta peculiaridad hace de ellos pieza clave en diversas aplicaciones, entre las que se encuentran los sensores, las baterías recargables y las celdas de combustible.

El transporte de carga en los conductores iónicos sólidos tiene lugar mediante el salto de los iones, átomos cargados positivamente o negativamente, a posiciones vecinas accesibles en la estructura del material. Para que tenga lugar, por lo tanto, el transporte o difusión de iones en estos materiales, se deben satisfacer algunas características: los sólidos conductores iónicos deben presentar una estructura que sostenga mecánicamente al material pero que a su vez tenga posiciones accesibles a los iones que estén vacías, para permitir un desplazamiento de iones portadores de carga a través de la estructura del material. Estas posiciones deben ser energéticamente equivalentes, o casi equivalentes, a las ocupadas por dichos iones en equilibrio. En general, los iones móviles son poco masivos, ya que necesitan poder saltar con facilidad a posiciones vecinas. Por último, las posiciones accesibles a los iones deben estar conectadas entre sí y, lo que es casi más importante, deben formar un camino continuo que atraviese la muestra (percolar), para que se pueda dar una conducción iónica a largas distancias. En los materiales que poseen las características mencionadas se puede desarrollar una conducción iónica por saltos de los átomos cargados positivamente o negativamente a través de las posiciones accesibles en la estructura del material. La movilidad de los iones depende, por lo tanto, de la probabilidad de salto de los iones a posiciones

vecinas, probabilidad que está activada térmicamente. Dado que los iones tienen que superar una barrera de potencial para salir de su pozo energético y acceder a una posición vecina, la frecuencia efectiva de salto será mayor cuanto mayor sea la temperatura. El inverso de dicha frecuencia es el tiempo medio entre saltos que, lógicamente, disminuirá al aumentar la temperatura. A una temperatura dada y, en equilibrio, el número de iones saltando en las distintas direcciones del espacio es estadísticamente el mismo, con lo que no se produce un desplazamiento efectivo de carga eléctrica en ninguna dirección. Sin embargo, si se somete a un conductor iónico a la presencia de un campo eléctrico, se favorecerán los saltos de iones en la dirección marcada por dicho campo, produciendo la aparición de una corriente eléctrica en la misma dirección. Cabe mencionar que, en los conductores iónicos, la conductividad electrónica, si existe, es varios ordenes de magnitud menor a la conductividad iónica. Por tanto, los electrones deben estar fuertemente ligados a los átomos, siendo predominante en estos compuestos el enlace iónico. Aquellos materiales que presentan una conducción electrónica comparable a la conducción iónica son los llamados conductores mixtos y, también tienen importantes aplicaciones, por ejemplo, como cátodos en las SOFCs.

Para el caso de los óxidos de tipo MO_2 ($M = \text{Metal}$) de estructura tipo fluorita como la circonia y la ceria, mediante el dopaje con otros óxidos, generalmente del tipo M_2O_3 se forma una solución sólida con el MO_2 que genera las vacancias portadoras de carga en la sub-red del oxígeno, debido a que los nuevos cationes metálicos provenientes del dopaje tienen valencia $3+$ cuando reemplazan al catión M^{4+} del óxido base.

En los electrolitos sólidos policristalinos hay dos mecanismos de migración de los iones: en volumen y en borde de grano. En el primer caso, los iones se mueven en el interior del material, mientras que el segundo se refiere al movimiento para pasar de un grano al próximo. La conductividad iónica en volumen de un material es intrínseca a éste y sólo depende de su composición y estructura cristalina. En cambio, la conductividad en borde de grano depende además de la microestructura del material (tamaño de grano, porosidad, etc.)

Este movimiento entre granos en polielectrolitos convencionales bloquea parcialmente el transporte iónico causando una contribución extra a la resistencia total. Por lo tanto, la conductividad total decrece si decrece el tamaño de grano.

Recientemente, intensos trabajos de investigación han sido llevados a cabo con el fin de encontrar nuevos materiales para electrolito y electrodo que permitan una reducción de la temperatura de operación de las SOFCs.

Los cerámicos de base Ceria son los electrolitos más indicados para ser aplicados en SOFCs de temperatura intermedia (IT-SOFCs) [1, 2] debido a su mayor conductividad iónica comparados con los electrolitos basados en circonia que son los usados tradicionalmente.

Estos electrolitos de ceria poseen conductividad electrónica apreciable en atmósfera reductora, pero este efecto es despreciable para temperaturas menores a 600°C y, por lo tanto, pueden ser aplicados eficientemente a temperaturas intermedias [3].

Las propiedades de transporte de electrolitos de base ceria han sido ampliamente investigadas y, particularmente la influencia de la microestructura e impurezas en la conducción por borde de grano (intergranular) [4-10], encontrando una fuerte dependencia con el tamaño de grano. Respecto de las impurezas, se encontró que el silicio es particularmente dañino debido a que tiende a migrar a los bordes de grano durante el sinterizado, formando una fase amorfa que bloquea el paso de los iones.

La conductividad verdadera en borde de grano, σ_{GB}^* , es una corrección a la conductividad aparente de borde de grano, σ_{GB} , relacionadas como $\sigma_{GB}^* = (\delta_{GB}/d)\sigma_{GB}$ donde δ_{GB} es el espesor de borde de grano y d es el tamaño de grano. De esta manera se tiene en cuenta el volumen que ocupan los bordes de grano. Esta conductividad σ_{GB}^* se incrementa considerablemente cuando decrece el tamaño de grano para materiales ultrapuros. Como ejemplo, Chistie y Berkel mostraron que σ_{GB}^* se incrementa considerablemente para tamaños de grano menores a 3 μm en cerámicos de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ [4] en concordancia con lo observado por otros autores en circonia estabilizada con calcia [11]. En todos los

casos, la conductividad iónica máxima total es la conductividad intergranular (intrínseca o en volumen), σ_{GI} , la cual es independiente de la microestructura.

Kosacki et al. observaron en películas delgadas nanoestructuradas de $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ y de circonia estabilizada con ytria (YSZ), un aumento en la conductividad iónica, entre uno y dos órdenes de magnitud, comparado con la de monocristales y con la de policristales de tamaño de grano micrométrico [12, 13]. Estos resultados no han sido confirmados en muestras cerámicas densas de ceria altamente dopada o circonia estabilizada con anterioridad a esta tesis. Por ejemplo, Chiang et al. no observaron ningún cambio en la conductividad en función del tamaño de grano para ceria altamente dopada con gadolinia [14].

Teniendo en cuenta estos resultados contradictorios que muestran que las propiedades eléctricas de pastillas nanoestructuradas de ceria altamente dopada no son aún claras, algunos autores han puesto de manifiesto la importancia del estudio de estos nanocerámicos [15-17].

En este capítulo, se prepararon cerámicos nanoestructurados de $\text{CeO}_2\text{-10\% molar Y}_2\text{O}_3$ (YDC) y $\text{CeO}_2\text{-10\% molar Sm}_2\text{O}_3$ (SDC) y se estudiaron sus propiedades eléctricas en función del tamaño de grano por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Se observó un notable aumento en la conductividad iónica total, de alrededor de un orden de magnitud, en las muestras nanoestructuradas comparado con la conductividad intrínseca en volumen de ese material, evaluada en cerámicos microcristalinos convencionales. Este efecto es atribuido a la predominancia de la conducción paralela en borde de grano en los materiales nanoestructurados, acompañado por un aumento en la difusión en borde de grano cuando decrece el tamaño del mismo.

2.2 Fabricación y Caracterización Estructural de Cerámicos

Nanoestructurados, de Ceria Dopada

Se prensaron uniaxialmente a 600 MPa, polvos ultrafinos comerciales de $\text{CeO}_2\text{-10\% molar Sm}_2\text{O}_3$ (SDC) y $\text{CeO}_2\text{-10\% molar Y}_2\text{O}_3$ (YDC) (de áreas específicas de: 228 y 198 m^2/g , respectivamente), obteniendo pastillas de 8 mm de diámetro,

las cuales fueron sinterizadas por medio de un proceso de Sinterizado Rápido “Fast-Firing” [18-20]. El mismo consistió en tratar dichas pastillas durante 3 minutos a temperaturas entre 700 y 1000 °C, con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 200°C/min. Las muestras de referencia se prepararon por prensado uniaxial a 400 MPa y fueron sinterizadas a 1300°C por 3 h.

El Sinterizado Rápido es un método no convencional para densificar cerámicos que minimiza el crecimiento de los granos [18-20], a diferencia de los procesos típicos de sinterizado, que requieren altas temperaturas (> 1200 °C) y velocidades de enfriamiento y calentamiento típicamente de 10 °C/min. La estabilidad de los nanocerámicos obtenidos con este procedimiento no fue analizada en esta tesis doctoral, ya que la misma se centró en el estudio de los mecanismos de transporte en nanomateriales. Sin embargo, es importante destacar que el efecto de un posible crecimiento de los granos en operación debe ser tenido muy en cuenta para las aplicaciones tecnológicas, ya que se ocasionaría la pérdida de las propiedades debidas al tamaño nanométrico. Esto es muy importante, por ejemplo, en el caso de las IT-SOFCs, que operan a temperaturas típicas de 500 a 700 °C.

Las fases cristalinas y el tamaño medio de cristalita de todas las muestras fueron evaluados por difracción de rayos mediante un difractómetro Philips PW 3710 equipado con monocromador de grafito y usando radiación incidente de Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), los parámetros de red fueron determinados por el método de Rietveld y el tamaño de cristalita con la ecuación de Scherrer [21]. Se usó para las medidas de densidad un ultrapícometro Quantachrome 1000, en flujo de He. La microestructura y el tamaño de grano fueron obtenidos mediante: microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio Phillips 515, y con un microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un microscopio Phillips CM200.

La Figura 2.1 muestra dos difractogramas típicos de las muestras de YDC y SDC sinterizadas a 700°C. Ambos difractogramas pueden ser indexados con una estructura tipo fluorita. La naturaleza nanocristalina de las muestras es evidenciada por el ensanchamiento de las líneas de difracción, como se espera de acuerdo a la ecuación de Scherrer [21] (ver anexo “Difracción de rayos X”), que

sólo tiene en cuenta el efecto que produce el carácter finito de un cristal. Es importante tener en cuenta que existen otros factores que pueden afectar el ancho de las líneas de difracción, como microdeformaciones, inhomogeneidades químicas, defectos, etc., debido a variaciones locales de las distancias interplanares. Sin embargo, se puede demostrar que estos efectos son proporcionales a $\tan\theta$, de modo que son importantes en líneas de alto ángulo y poco apreciables si se toman líneas de bajo ángulo [22]. Por ello, para aplicar la ecuación de Scherrer para la determinación del tamaño medio de cristalita se toma la precaución de utilizar una línea intensa de bajo ángulo. Los tamaños medios de cristalita para todas las muestras, determinados con las precauciones mencionadas, se listan en la Tabla 2.1. Las muestras con la menor temperatura final de sinterizado, 700 y 800 °C, exhibieron tamaños de cristalita en el rango de 25-45 nm.

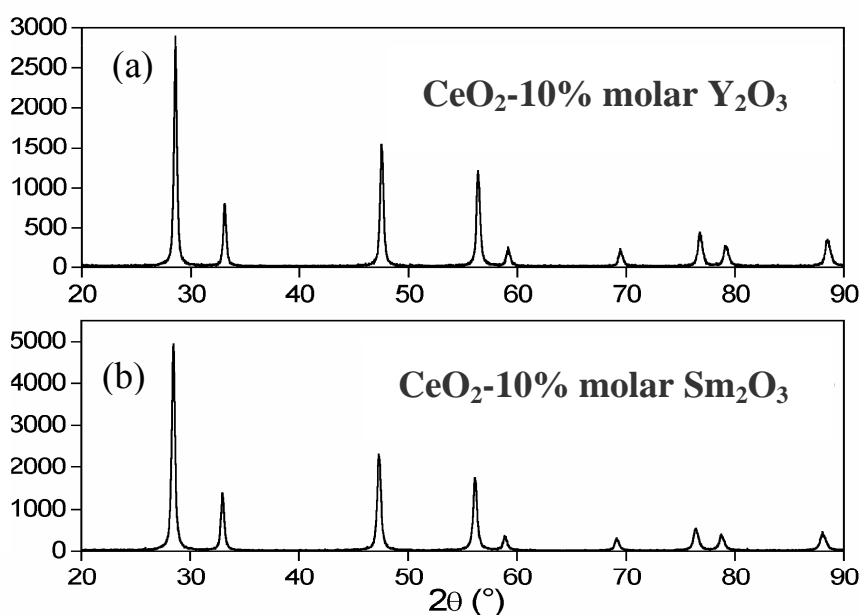


Figura 2.1. Patrones de difracción de las muestras de YDC (a) y SDC (b) tratados a 700 °C.

Los parámetros de red para todas las muestras, determinados por el método de Rietveld, están en buen acuerdo con los informados en la literatura. Por ejemplo, para las muestras analizadas en la Figura 1 (sinterizadas a 700°C), los parámetros de red resultaron: $a = (5.4325 \pm 0.0003) \text{ \AA}$ y $a = (5.4101 \pm 0.0003) \text{ \AA}$

Å para CeO₂-10% molar Sm₂O₃ y CeO₂-10% molar Y₂O₃, respectivamente, mientras que los reportados en la literatura son: $a = 5.433$ Å (Base de Datos Inorganic Crystal Structure - ICSD - ficha 28792) y $a = 5.404$ Å (ICSD ficha 28809) para Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} y Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}, respectivamente. En los refinamientos realizados, el perfil de los picos se ajustó con una función pseudo-Voigt, encontrándose que los picos están dominados por la componente Lorentziana. Esto permite deducir que el efecto principal en el ensanchamiento de los picos es el tamaño de cristalita, ya que las microdeformaciones y otros efectos relacionados con variaciones locales de las distancias interplanares se reflejan en la aparición de una componente Gaussiana [22].

La influencia de las diferentes temperaturas en la densidad relativa y el tamaño de grano se resumen en la Tabla 2.1. Se obtuvieron altas densidades relativas incluso para las muestras de más baja temperatura final en el tratamiento de sinterizado rápido.

Tabla 2.1. Densidad relativa, tamaño de cristalita (determinado usando la ecuación de Scherrer a partir de los patrones de difracción de rayos X) y tamaño de grano (determinado a partir de las imágenes de SEM) para todas las muestras.

	<i>Densidad Relativa (%)</i>	<i>Tamaño de Cristalita (nm)</i>	<i>Tamaño de Grano (nm)</i>
YDC 700°C	92 ± 1	35 ± 4	41 ± 3
YDC 800°C	94 ± 1	41 ± 5	48 ± 3
YDC 1000°C	96 ± 1	65 ± 8	71 ± 4
SDC 700°C	92 ± 1	25 ± 3	36 ± 2
SDC 800°C	94 ± 1	43 ± 5	50 ± 3
SDC 1000°C	97 ± 1	80 ± 10	83 ± 4

Las Figuras 2.2a y 2.2b son dos micrografías típicas de muestras de YDC y SDC horneadas a 700 °C, mostrando materiales densos y con tamaño de grano

nanométrico entre 30 y 50 nm. El tamaño medio de grano determinado por SEM es cercano a los tamaños de cristalita determinados por difracción de rayos X y, además se observa una homogénea distribución de tamaño de grano.

Polvos de ceria de alta área específica sinterizados a bajas temperaturas han sido informados anteriormente pero, en la literatura, no existen trabajos en los cuales las temperaturas sean tan bajas o los tiempos sean tan cortos como los utilizados en este trabajo.

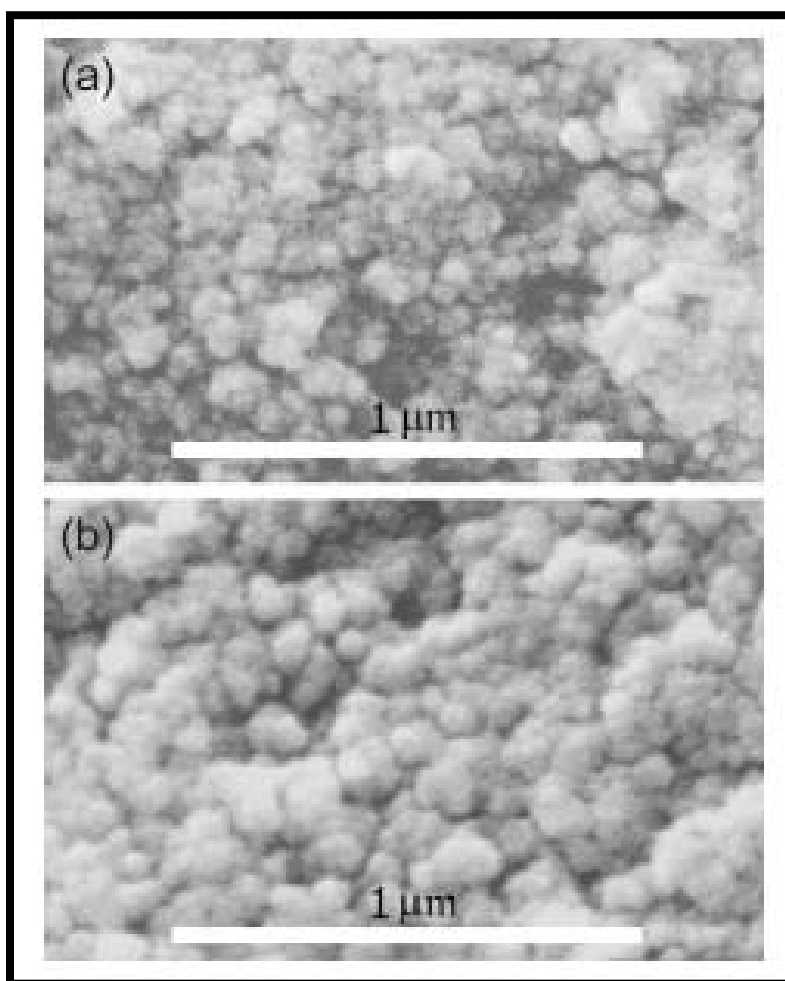


Figura 2.2. Micrografías SEM de las muestras de YDC (a) y SDC (b) tratadas a 700 °C, mostrando granos nanométricos con tamaños típicos de 30–40 nm.

El análisis realizado por TEM confirma que la distribución de tamaño de grano es angosta, con una desviación estándar aproximada de 15%. El tamaño

promedio de grano determinado por TEM tiene un acuerdo excelente con los valores determinados por XRD y SEM.

En general, como ya se comentó, un ensanchamiento de los picos de Bragg puede no sólo ser causado por el tamaño nanométrico de las cristalitas sino también por inhomogeneidades químicas en la muestra. En los nanocerámicos obtenidos en este trabajo, la existencia de importantes inhomogeneidades químicas pueden ser descartada, ya que se encontró un excelente acuerdo entre el tamaño de cristalita determinado por XRD y el tamaño de grano obtenido por las microscopías electrónicas. Además, como ya se mencionó, la forma de los picos de XRD principalmente Lorentziana confirma que se trata de un ensanchamiento debido al tamaño finito de los cristales.

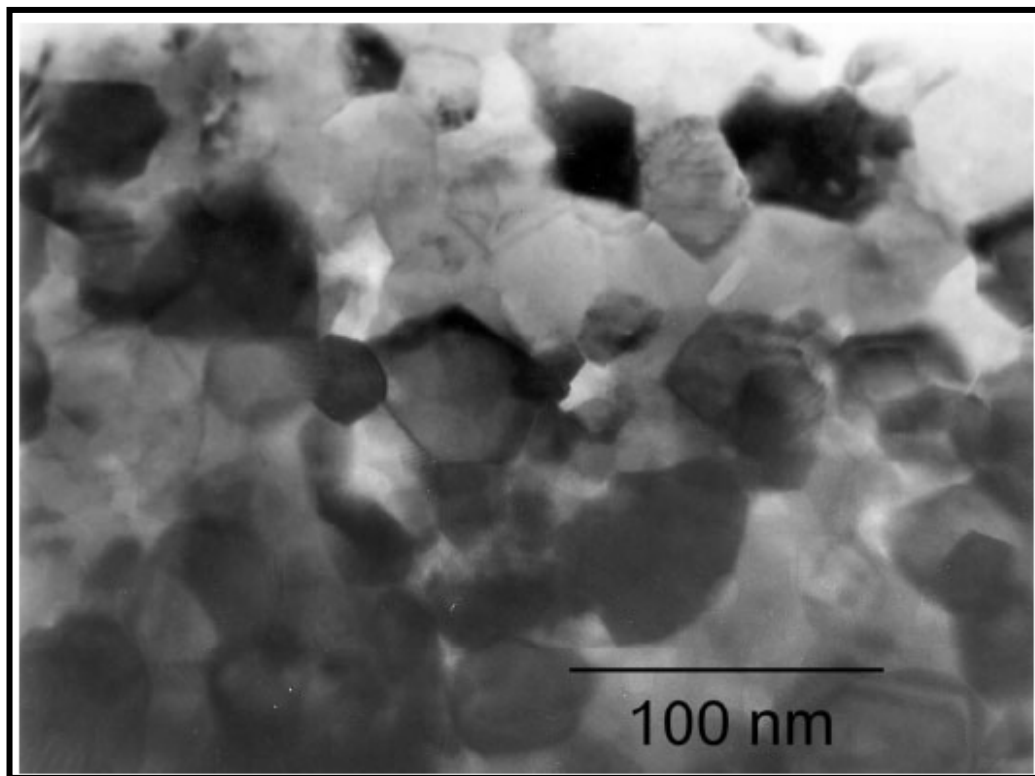


Figura 2.3: Imagen TEM de una muestra de YDC tratada a 800°C.

En relación a la presencia de inhomogeneidades locales en composición, es importante mencionar que en la literatura se ha propuesto un método sencillo para detectarlas, que se basa en llevar la muestra a alta temperatura para

producir la segregación de fases secundarias, a la vez que crece el tamaño de los cristales. De esta forma, las líneas de difracción se hacen más angostas, y la presencia de dichas fases secundarias se hace evidente [23]. En este trabajo, el hecho de que no se detectara ninguna deformación en los picos de difracción ni la presencia de fases secundarias en las muestras de referencia (tratadas a 1300 °C), confirma la excelente homogeneidad química de los polvos de partida y de los nanocerámicos obtenidos.

En la Figura 2.3, se puede observar una micrografía TEM, que muestra que se logró obtener cerámicos de alta densidad formados por granos poliédricos con dimensión equiaxial.

En las muestras de referencia sinterizadas a 1300 °C, la densidad relativa fue de aprox. 100% y el tamaño medio de grano de 0,42 μm para SDC y 0,47 μm para YDC. Las Figuras 2.4a y 2.4b son micrografías típicas de estas muestras.

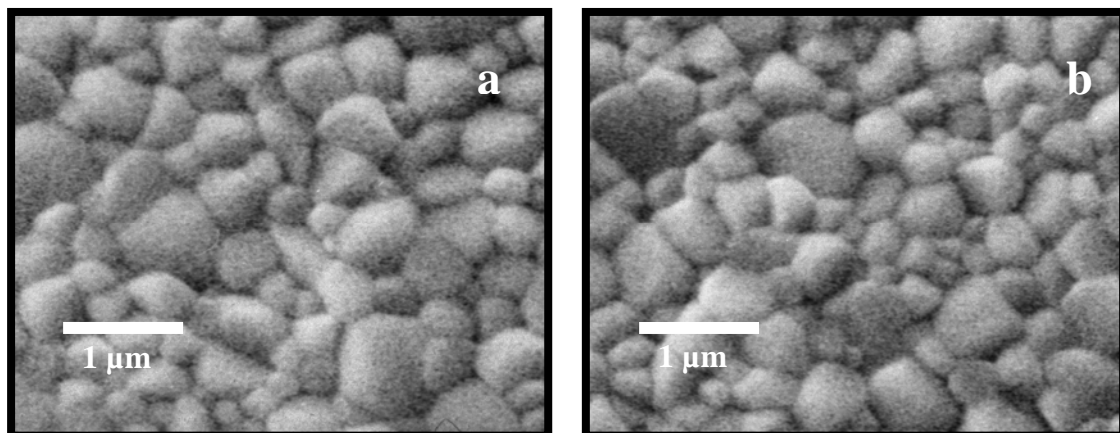


Figura 2.4. Micrografías SEM de las muestras de CeO_2 -10% molar Y_2O_3 (a) y CeO_2 -10% molar Sm_2O_3 (b) tratadas a 1300 °C.

2.3 Propiedades Eléctricas de Nanocerámicos de Ceria Dopada

La conductividad iónica fue medida por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) entre 125 y 250 °C usando un potencióstato-galvanostato EG&G-PAR modelo 273A con un analizador de respuesta en frecuencias Schlumberger SI 1255 con frecuencias entre 0,1 y 10^5 Hz. Como electrodos se

utilizaron películas de plata, preparadas a partir de pinturas comerciales tratadas a 300 °C por 30 minutos. Los errores típicos en las medidas de conductividad iónica, determinados a partir de las variaciones estadísticas observadas para muestras medidas en iguales condiciones, resultó de 3 a 5%. Esta diferencia es despreciable en los gráficos de Arrhenius que se muestran a continuación.

En la Figura 2.5 se observan los diagramas de Nyquist, $-\text{Im}(Z)$ vs. $\text{Re}(Z)$ (Im , parte imaginaria, Re parte real, de la impedancia), correspondientes a cerámicos de YDC, medidos en aire a 130 °C. En todos las muestras nanoestructuradas solamente se observó un arco deprimido, mientras que las muestras microcristalinas de referencia exhiben el típico espectro de dos arcos atribuido a la conductividad en volumen y en borde de grano. Este comportamiento de los nanocerámicos es también observado en otros fenómenos dominados por bordes de grano como en la conducción de materiales ferroeléctricos [24], lo que sugiere el predominio considerable de la conducción por borde de grano en los nanocerámicos.

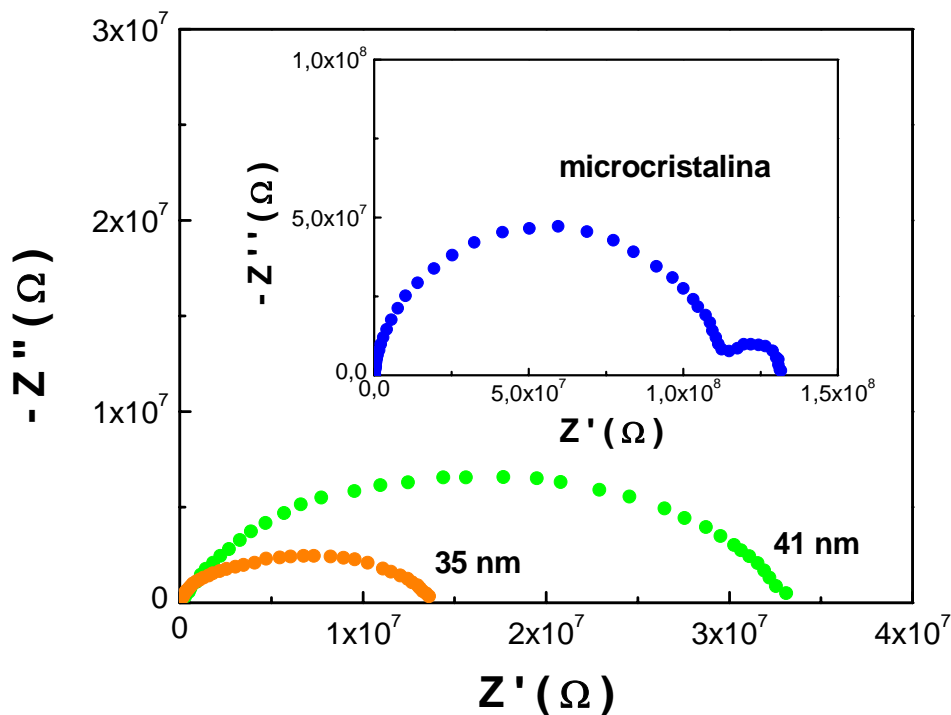


Figura 2.5. Gráficos de Nyquist de los nanocerámicos de YDC, medidos en aire a 135°C. Es mostrado con propósito de comparación el gráfico correspondiente a una muestra microcristalina convencional de YDC.

Se puede observar que la resistividad total de los nanocerámicos decrece cuando decrece el tamaño de grano, resultando un aumento en la conductividad iónica total de aproximadamente un orden de magnitud para los especímenes con menor tamaño de grano comparados con la conductividad en volumen de las muestras microcristalinas. Los cerámicos de SDC exhiben un comportamiento similar.

Cabe destacar que estos resultados fueron confirmados bajo enfriamiento y calentamiento y la estabilidad fue probada durante al menos cinco horas. Sin embargo, la estabilidad por largos períodos de estos materiales nanoestructurados debe ser estudiada, debido a que se puede producir un crecimiento del grano en operación.

En ceria nanoestructurada sin dopar o con baja proporción de dopante fue informado un aumento de la conducción total en comparación con muestras microcristalinas y se observó que el mismo es debido a un incremento en la conductividad electrónica, que ha sido atribuido a la formación de un espacio de carga en la región cercana a los bordes de grano [1, 12, 14, 15, 25-27]. Este espacio de carga es del orden de la longitud de Debye, L_D , que es inversamente proporcional a la concentración de defectos iónicos. Ha sido demostrado que se produce un gran incremento en la conductividad total, de varios órdenes de magnitud, debido a un incremento en la conductividad electrónica σ_e , cuando decrece el tamaño de grano, mientras que decrece la conducción iónica. Entonces, cuando el tamaño de grano se reduce, se observa una transición de conducción iónica a conducción electrónica (la conducción iónica domina en los cerámicos microcristalinos de ceria pura o con baja proporción de dopante, pero la conductividad electrónica no es despreciable). En el caso de la ceria altamente dopada la situación es diferente, ya que L_D es muy pequeño en comparación con los valores en la ceria pura o con baja concentración de dopante (por ejemplo en el caso de las composiciones estudiadas en éste caso, ya que L_D es aprox. 0,2 nm para 400K) y, entonces, el modelo del espacio de carga no es relevante en estos materiales. Esto también ha sido confirmado para materiales microcristalinos en un trabajo reciente de Tschöpe et al. [28]. Además, la conductividad electrónica

en cerámicos de ceria altamente dopada es despreciable a presión atmosférica, especialmente considerando las bajas temperaturas en las medidas realizadas [3, 29]. Por lo tanto, es esperable que las medidas de conductividad determinadas por EIS en esta tesis sean sólo debido a la conductividad iónica.

Para confirmar esta hipótesis y establecer claramente que el aumento en la conductividad es debido a un aumento en la conductividad iónica, se realizaron espectros de EIS en aire sintético ($p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$; $1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$) y Ar de alta pureza ($p(\text{O}_2) = 10^{-6} \text{ atm}$) para las muestras nanoestructuradas, entre 125 y 250 °C, ya que la conductividad total, en la ceria dopada para distintas atmosferas es [13, 29, 30]:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e = a + b p(\text{O}_2)^{-r} \quad (2.1)$$

donde a y b representan la variación de la conductividad iónica y electrónica con la temperatura, respectivamente y r es una cte. del orden de $\frac{1}{2}$ para el caso de los materiales utilizados en este trabajo. La diferencia en la conductividad determinada para diferentes valores de $p(\text{O}_2)$ es menor que el error en las medidas, por lo tanto, de estos resultados puede ser determinado que $\sigma_e/\sigma_i < 10^{-3}$ para todas las muestras en el rango de temperaturas estudiado y hasta $p(\text{O}_2) = 10^{-6} \text{ atm}$, por lo tanto la conducción electrónica puede ser despreciada.

La conductividad fue modelada como función de la temperatura siguiendo la ley de Arrhenius:

$$\sigma = (\sigma_0/T) \exp(-E_a/k_B T) \quad (2.2)$$

donde E_a es la energía de activación k_B es la cte. de Boltzmann y σ_0 el factor pre-exponencial, que es una constante relacionada con la densidad de portadores (en este caso vacancias de oxígeno).

La energía de activación y el factor pre-exponencial obtenidos para todas las muestras son presentados en la Tabla 2.2. Puede observarse que, para ambos materiales, la energía de activación y el factor pre-exponencial decrece al decrecer el tamaño medio de grano.

La Figura 2.6 muestra los gráficos de Arrhenius para los cerámicos YCD y SDC. Para los cerámicos de menor tamaño de grano, se observó un cambio en la energía de activación en función de la temperatura, obteniéndose una temperatura crítica, T_0 , que separa ambos regímenes. Este cambio es observado para una temperatura de aprox. 190 °C en ambos casos, por lo tanto en la Tabla 2 se reportan los resultados para cada régimen.

Tabla 2.2. Factor pre-exponencial y energía de activación para la conductividad iónica de todas las muestras.

Para las muestras de menor tamaño de grano, son informados los datos para alta y baja temperatura, debido a que el mecanismo de transporte cambia con la temperatura. Para comparación son incluidos los valores en para conducción en volumen y en borde de grano obtenidos para muestras preparadas mediante un sinterizado convencional a 1300 °C.

	Factor Pre-exponencial ($K/\Omega cm$)	Energía de Activación (eV)
YDC 700°C; Alta temp.	1.4*10 ⁶	0.88 ± 0.02
YDC 700°C; Baja temp.	2.5*10 ⁴	0.72 ± 0.02
YDC 800°C; Alta temp.	4.8*10 ⁶	0.94 ± 0.02
YDC 800°C; Baja temp.	5.8*10 ⁵	0.86 ± 0.02
YDC 1000°C	8.0*10 ⁶	0.98 ± 0.01
YDC 1300°C	1.2*10 ⁷	1.02 ± 0.01
YDC 1300°C; Volumen	1.0*10 ⁷	1.00 ± 0.01
YDC 1300°C; Borde de grano	1.9*10 ⁸	1.08 ± 0.01
SDC 700°C; Alta temp.	1.1*10 ⁶	0.82 ± 0.02
SDC 700°C; Baja temp.	1.6*10 ⁵	0.74 ± 0.02
SDC 800°C	8.6*10 ⁵	0.81 ± 0.01
SDC 1300°C	5.5*10 ⁶	0.92 ± 0.01
SDC 1300°C; Volumen	2.5*10 ⁶	0.87 ± 0.01
SDC 1300°C; Borde de grano	3.6*10 ⁷	0.96 ± 0.01

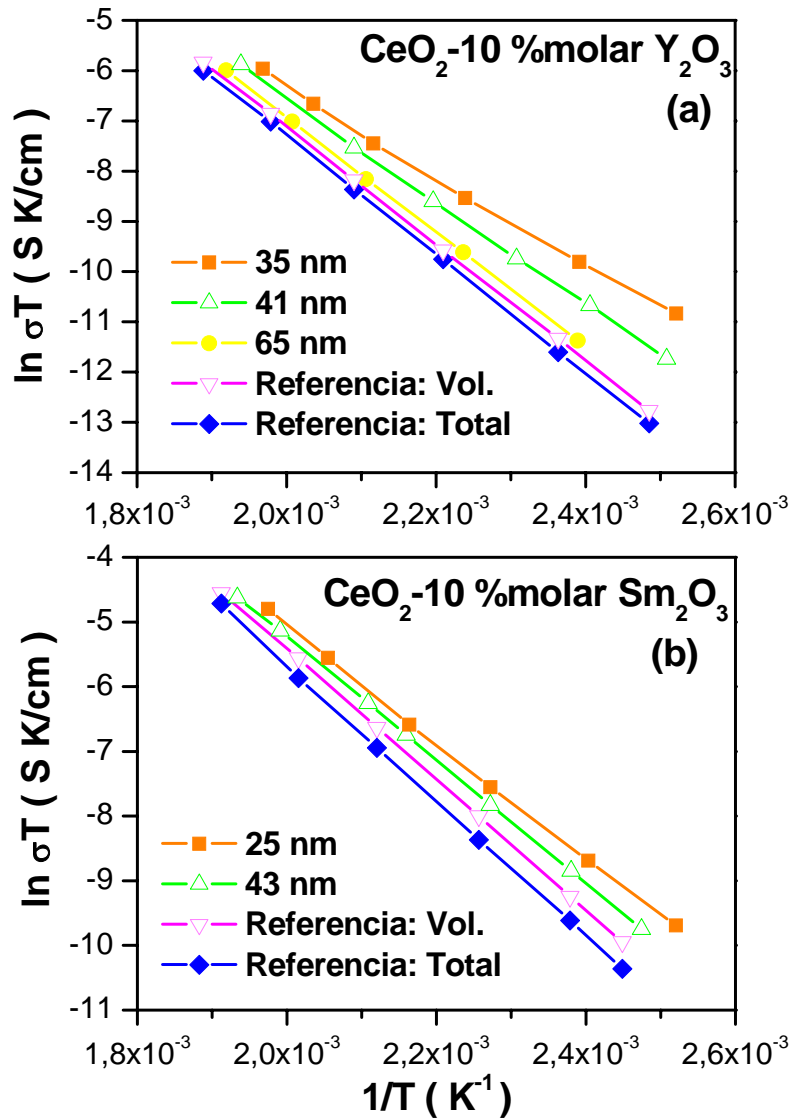


Figura 2.6. Gráficos de Arrhenius de cerámicos de CeO₂-10 % molar Y₂O₃ (a) y CeO₂-10% molar Sm₂O₃ para diferentes tamaños de grano

2.4 Modelado de la Conductividad Iónica en Nanocerámicos

Para discutir los mecanismos involucrados en el aumento de la conductividad iónica, es importante repasar los modelos propuestos en la literatura para la conducción iónica de polielectrolitos de estado sólido.

Los modelos más simples son el modelo de capas perpendiculares (serie) y el de capas paralelas [31], que son mostrados en las Figuras 2.7a y 2.7b, respectivamente. En el primer caso, las dos fases se encuentran en capas perpendiculares a la dirección de transporte y la resistividad, ρ_T , será:

$$\rho_T = x_1\rho_1 + x_2\rho_2 \quad (2.3)$$

donde ρ_1 y ρ_2 son la resistividad de cada fase y x_1 y x_2 son las fracciones en volumen.

Contrariamente al caso del modelo en serie, en el caso del modelo paralelo las conductividades deben ser sumadas, entonces la conductividad total será:

$$\psi_T = x_1\psi_1 + x_2\psi_2 \quad (2.4)$$

donde ψ_1 y ψ_2 son las conductividades de cada fase.

El modelo más general y comúnmente utilizado es el modelo de “capas de ladrillos” [31], esquematizado en la Figura 2.7c. En este caso, se supone que las dos fases antes mencionadas son el volumen y el borde de grano, y la microestructura del material es modelada considerando granos cúbicos separados por un fino borde de grano. En general para este modelo también se considera que la conducción intragranular (en volumen), σ_{GI} , es mucho mayor que la intergranular (de borde de grano), σ_{GB} . Estas dos formas de transporte pueden usualmente ser discriminadas en los diagramas de Nyquist, por tener diferentes constantes de tiempo, entonces, se observan dos semicírculos bien definidos. En este caso la resistividad total resulta ser:

$$\rho_T = \rho_{GI} + (1/3)x_{GB} \rho_{GB} \quad (2.5)$$

donde ρ_{GI} y ρ_{GB} son la resistividad en volumen y en borde de grano, respectivamente y x_{GB} es la fracción de borde de grano. El factor 1/3 es debido a que únicamente se deben considerar los bordes de grano perpendiculares a la

dirección del transporte iónico. Puede notarse que si $\sigma_{GI} \ll \sigma_{GB}$, el transporte es controlado por el borde de grano y el modelo del ladrillo es equivalente al modelo de conductividad paralela (ecuación 2.4), pero con un factor 2/3 ponderando el término de la conductividad por borde de grano. Por lo tanto, en este caso la conductividad total resulta:

$$\psi_T = \psi_{GI} + (2/3)x_{GB}\psi_{GB} \quad (2.6)$$

donde ψ_{GI} es la conductividad intragranular y ψ_{GB} la conductividad verdadera en borde de grano. En esta situación, se espera un único arco en los diagramas de Nyquist.

En el caso más general, cuando los dos mecanismos de transporte compiten, la conductividad total resulta [31]:

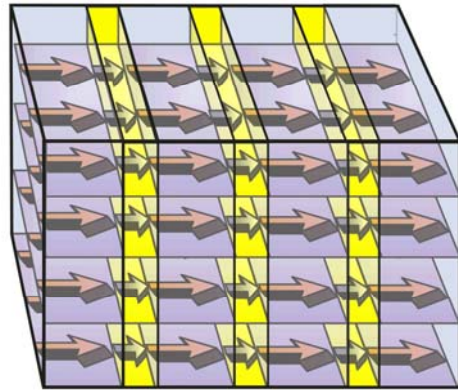
$$\psi_t = [\psi_{gi}^{-1} + (x_{gb}/3)\psi_{gb}^{-1}]^{-1} + (2/3)x_{gb}\psi_{gb} \quad (2.7)$$

Si bien se sabe que la difusión por borde de grano es mayor que la difusión en volumen, el aporte a la conductividad de estas interfaces es despreciada en los modelos tradicionales para los materiales microcristalinos convencionales debido a la escasa fracción de estas interfaces. Por ejemplo, utilizando la ecuación 2.6, se puede mostrar que la relación $\sigma_{GI} / \sigma_{GB}$, requerida para obtener iguales valores de conductividad en volumen y borde de grano es:

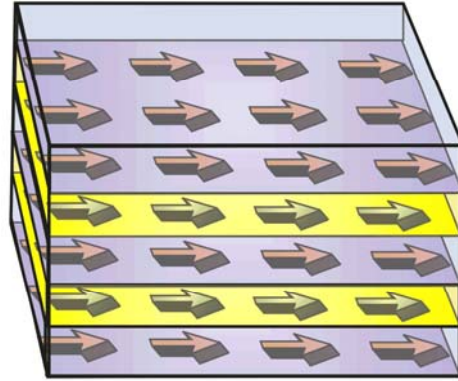
$$\sigma_{GB} / \sigma_{GI} = d / 2\delta \quad (2.8)$$

donde d es el tamaño de grano y δ es el espesor de los bordes de grano.

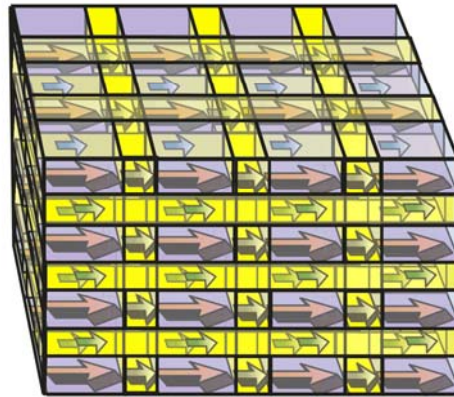
Por lo tanto si, $d = 1 \mu\text{m}$ y $\delta = 1 \text{nm}$ (valores típicos en materiales microcristalinos), $\sigma_{GB} / \sigma_{GI} = 500$ y entonces σ_{GB} debe ser órdenes de magnitud mayor que σ_{GI} para controlar el transporte iónico en los materiales convencionales.



(a) Modelo Serie



(b) Modelo Paralelo



(c) Modelo Ladrillos

Figure 2.7. Ilustración esquemática a) modelo serie, b) modelo paralelo, c) modelo de ladrillos para la descripción de la conductividad iónica el electrolitos sólidos policristalinos

En electrolitos sólidos nanocristalinos, la situación es diferente, ya que la cantidad de borde de grano comienza a ser una fracción considerable en el material y, además, es esperable que la σ_{GB} se incremente al decrecer el tamaño de grano.

Entonces, la conductividad paralela por borde de grano ya no es despreciable en estos materiales. Se debe destacar que el aumento en la conductividad en los cerámicos nanoestructurados de YDC y SDC, comparada con la conductividad en volumen, no puede ser explicada por el modelo de capas

de ladrillos, donde la mayor conducción posible es la de volumen. Entonces, el predominio de la conducción en borde de grano es la razón por la cual la conducción paralela es significativa en este régimen, produciendo un aumento en la conductividad, concordando con las ecuaciones 2.4 y 2.6.

2.5 Naturaleza de la Transición en la Conductividad con la Temperatura en los Nanocerámicos - Ley de Meyer-Neldel

Como se observa en la Tabla 2.2, se encontró que la energía de activación decrece al decrecer el tamaño de grano. Esta reducción en la energía de activación también ha sido observada en películas delgadas de ceria dopada con gadolinia y circonia estabilizada con itria y, se ha atribuido este resultado a la segregación de impurezas en el borde de grano [12, 13]. Contrario a lo observado por Susuki et al., en este trabajo esta posibilidad puede ser excluida porque la cantidad de impurezas en los polvos de partida es muy baja (en particular el contenido de Si, que normalmente es la principal impureza segregada, es menor a 50 ppm).

Discutiremos ahora la naturaleza de la transición observada en la conductividad en función de la temperatura. La dependencia de la conductividad con la temperatura puede ser aproximada, según la ecuación 2.9, por la suma de una contribución a la conductividad paralela por borde de grano más la conductividad en volumen:

$$\sigma_T T = \sigma_{GI} \exp(-E_{GI}/k_B T) + \sigma_{GB} \exp(-E_{GB}/k_B T) \quad (2.9)$$

donde E_{GI} y E_{GB} son la energía de activación para las conductividades de volumen y de borde de grano respectivamente y σ_{GI} y σ_{GB} son constantes. Si ambos procesos poseen diferente energía de activación, un cambio en el mecanismo de conducción es esperable en función de la temperatura. A bajas temperaturas, el mecanismo con menor energía de activación domina la conducción, comenzando a ser despreciable a alta temperatura.

Las energías de activación en el régimen de alta temperatura son cercanas a los valores de energía de activación determinados para σ_{GI} en los cerámicos de microcristalinos referencia, teniendo un cambio cada vez más pronunciado para bajas temperaturas cuanto menor es el tamaño de grano. Esto indicaría que el régimen de bajas temperaturas está controlado por la conductividad paralela en borde de grano, con una menor energía de activación que la que posee la conductividad en volumen y que, para el régimen de alta temperatura, domina la conductividad en volumen.

En muchos fenómenos térmicamente activados en física, química y biología, se ha encontrado una relación simple entre el factor pre-exponencial y la energía de activación, conocida como la ley de Meyer-Neldel o ley de compensación. En el caso de la conductividad iónica de electrolitos sólidos que satisfacen la ley de Arrhenius, esta ley puede ser expresada como [32, 33):

$$\ln(\sigma_0) = \alpha E_a + \beta$$

donde α y β son constantes. A partir del valor de la pendiente, se puede definir una temperatura característica $T_d = (\alpha k)^{-1}$, que ha sido identificada como la temperatura de fusión en el caso de los metales [34]. Para conductores iónicos, se ha demostrado que T_d corresponde a una transición orden/desorden en la movilidad de los iones en la red [33].

La Figura 2.8 muestra $\ln(\sigma_0)$ vs. E_a para los nanocerámicos estudiados y la conductividad en volumen y en borde de grano para las muestras microcristalinas. Para las muestras con menor tamaño de grano fueron incluidos los datos correspondientes para los regímenes de alta y baja temperatura.

Se observa una excelente linealidad y los valores determinados para T_d a partir de la pendiente resultan en un excelente acuerdo con los valores de T_0 determinados a partir de los gráficos de Arrhenius.

En este caso, T_d puede ser asociado con un cambio en el mecanismo de transporte, que es dominando por la conductividad en volumen a alta temperatura y la de borde de grano para bajas temperaturas.

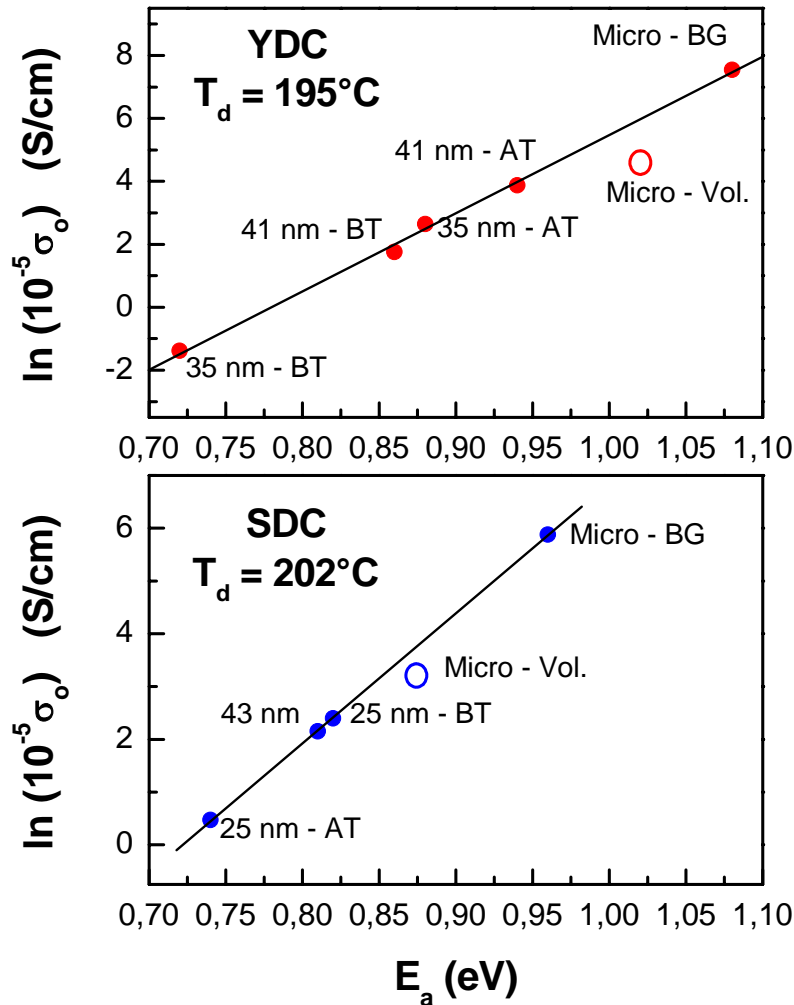


Figura 2.8: Gráficos de $\ln(\sigma_0)$ vs. E_a para todos los nanocerámicos estudiados y para la conductividad en volumen y en borde de grano de los cerámicos microcristalinos. La temperatura de transición, T_d , determinada a partir de la pendiente de la recta se indica para cada sistema.

Además, puede observarse en la Figura 2.8 que las muestras nanoestructuradas tienen una muy buena correlación con el transporte en borde de grano, mientras que los mecanismos de difusión en volumen no se ajustan con las rectas de Meyer-Neldel. Esto concuerda con la suposición que el transporte iónico es controlado por los bordes de grano en las muestras nanoestructuradas.

2.6 CONCLUSIONES

Haber obtenido por primera vez cerámicos densos nanoestructurados que presentan un importante aumento en la conductividad iónica comparada con materiales microcristalinos convencionales es uno de los importantes logros de este trabajo. Es remarcable que fue utilizado un proceso muy simple para la obtención de pastillas nanoestructuradas, en el cual sólo fue necesario un tratamiento térmico muy corto para densificar los cerámicos y se obtuvieron altas densidades a temperaturas relativamente bajas.

Se observó un aumento de aproximadamente un orden de magnitud en la conductividad iónica en los electrolitos nanoestructurados de ceria altamente dopada, comparado con la de las muestras microcristalinas del mismo material. Este resultado es atribuido al aporte de la conductividad paralela por borde de grano en estos materiales nanoestructurados. Este aumento en la conductividad está asociado con una reducción en la energía de activación, causado probablemente por un aumento en la difusión en borde de grano a medida que el tamaño de grano se reduce.

Para las muestras con menor tamaño de grano, se observó un cambio en el mecanismo de transporte en función de la temperatura que puede ser atribuido a una transición desde una conducción dominada por los bordes de grano a baja temperatura a una conducción dominada por la conducción en volumen a alta temperatura. Este cambio se analizará más en detalle en el próximo capítulo.

Desde un punto de vista tecnológico, el incremento en la conductividad total en cerámicos de ceria nanoestructurados como los aquí presentados, resultan muy importantes para la reducción de la temperatura de operación en dispositivos que empleen estos electrolitos sólidos, como las IT-SOFCs.

2.7 Referencias

- [1] J. Maier, *Solid State Ionics*, **2002**, 154, 291.
- [2] J. Schoonman, *Solid State Ionics* **2003**, 157, 319.

- [3] N. Q. Minh, T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam, **1995**; p. 96.
- [4] G. M. Christie, F. P. F. van Berkel, *Solid State Ionics* **1996**, 83, 17.
- [5] B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* **2000**, 129, 95.
- [6] T. S. Zhang, J. Ma, S. H. Chan, P. Hing, J. A. Kilner, *Solid State Sciences* **2004**, 6, 565.
- [7] T. S. Zhang, J. Ma, Y. J. Leng, S. H. Chan, P. Hing, J. A. Kilner, *Solid State Ionics* **2004**, 168, 187.
- [8] S. K. Tadokoro, T. C. Porfirio, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo, *J. Power Sources* **2004**, 130, 15.
- [9] S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo, *J. Alloys Compd.* **2004**, 374, 190.
- [10] Z. Tianshu, P. Hing, H. Huang, J. Kilner, *Solid State Ionics* **2002**, 148, 567.
- [11] M. Aoky, Y.-M. Chiang, I. Kosacki, J.-R. Lee, H. L. Tuller, Y. J. Liu, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 1169.
- [12] I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky, H. U. Anderson, *Solid State Ionics* **2000**, 136-137, 1225.
- [13] T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson, *Solid State Ionics* **2002**, 151, 111.
- [14] Y. M. Chiang, E. B. Lavik, D. A. Blom, *Nanostruct. Mater.* **1997**, 9, 633.
- [15] H. L. Tuller, *Solid State Ionics* **2000**, 131, 143.
- [16] V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics* **2004**, 174, 135.
- [17] A. V. Chadwick, en *Proc. Diffusion Fundamentals Leipzig 2005* (Eds.: J. Kärger, F. Grinberg, P. Heitjans), Leipziger Universitätsverlag, Leipzig, Germany **2005**, 204.
- [18] M. P. Harmer, R. J. Brook, *J. Br. Ceram. Soc.* **1981**, 80, 147.
- [19] K. R. Venkatachari, D. Huang, S. P. Ostrander, W. A. Schulze, G. C. Stangle, *J. Mater. Res.* **1995**, 10, 756.
- [20] D. G. Lamas, R. E. Juárez, A. Caneiro, N. E. Walsøe de Reca, *Nanostruct. Mater.* **1998**, 10, 1199.
- [21] H. Klug, L. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, Nueva York **1974**, p. 618.

- [22] R. Delhez, T. H. Keijser, J. I. Langford, D. Louer, E. J. Mittemeijer, E. J. Sonneveld, en *The Rietveld Method* (Ed.: R. A. Young), International Union of Crystallography, Oxford Press, Atlanta **1993**, Cap. 8.
- [23] J. Kaspar, P. Fornasiero, en *Catalysis by Ceria and Related Materials* (Ed.: A. Trovarelli), Imperial Collage Press, Londres, **2002**; Cap. 6.
- [24] D. C. Sinclair, A. R. West, *Journal of Applied Physics*, **1989**, 66, 3850
- [25] A. Tschöpe, E. Sommer, R. Birringer, *Solid State Ionics* **2001**, 139, 255.
- [26] A. Tschöpe, *Solid State Ionics* **2001**, 139, 267.
- [27] S. Kim, J. Maier, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, 24, 1919.
- [28] A. Tschöpe, S. Kilassonia, R. Birringer, *Solid State Ionics* **2004**, 173, 57.
- [29] A. Trovarelli, en *Catalysis by Ceria and Related Materials* (Ed.: A. Trovarelli), Imperial Collage Press, Londres, **2002**; Cap. 2.
- [30] W. Lai, S.M. Haile, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88, 2979
- [31] N. Bonanos, B. C. H. Steele, E. P. Butler, W. B. Jonson, W. L. Worrell, D. D. Macdonald, M. C. H. McKubre, en *Impedance Spectroscopy, emphasizing solid materials and systems* (Ed.: J. R. Macdonald), Wiley, Nueva York, **1987**; Cap. 4.
- [32] A. S. Nowick, W.-K. Lee, en *Superionic Solids and Solid Electrolytes - Recent Trends* (Eds: A. L. Laskar, S. Chandra), Academic Press, Londres **1989**.
- [33] D. P. Almond, A. R. West, *Solid State Ionics* **1986**, 18-19, 1105.
- [34] G. J. Dienes, *J. Appl. Phys.* **1950**, 21, 1189.

CAPITULO 3:

MECANISMO PARA LA DIFUSION RAPIDA DE IONES EN NANOCERAMICOS

3.1 Introducción

Si bien los materiales nanoestructurados son de gran interés por sus atractivas propiedades, en la mayoría de los casos aún no son completamente conocidos los mecanismos físicos responsables de esas propiedades. Un importante ejemplo es el aumento de la conductividad iónica en los electrolitos sólidos nanoestructurados. Por ello, en la actualidad, una creciente área de investigación es el transporte iónico en electrolitos sólidos nanoestructurados (nanoionics) [1-8] con importantes aplicaciones en baterías de litio recargables, sensores de gases y SOFCs [3, 7, 8].

Como se describió anteriormente, en polielectrolitos convencionales, los bordes de grano bloquean parcialmente el transporte iónico, causando una contribución extra a la resistencia total, por lo tanto, la conductividad total decrece si decrece el tamaño de grano. La conductividad paralela causada por los bordes de grano es despreciable en estos casos por la pequeña fracción en volumen de los bordes de grano [9]. En ese caso, la conductividad es limitada por la conductividad en volumen del material que sólo depende de la estructura cristalina y la composición.

En el caso de los electrolitos sólidos nanoestructurados, la difusión en el borde de grano juega un rol importante, ya que es más veloz que la difusión en volumen y, además, la fracción de borde de grano es mucho mayor [9, 10, 11]. Por lo tanto, el aumento en la conductividad iónica puede ser explicado teniendo en cuenta la conductividad paralela aportada por los bordes de grano. Si bien este modelo es satisfactorio, resulta importante entender los procesos de migración en estos materiales nanoestructurados que conducen a este gran aumento en la conductividad.

En este capítulo, se propone un mecanismo físico responsable del notable aumento en la conductividad iónica de los electrolitos sólidos nanoestructurados. Sorprendentemente, el comportamiento de estos materiales a baja temperatura es similar al de otras familias de electrolitos sólidos (materiales con portadores deslocalizados), los que poseen diferentes mecanismos de conducción respecto de los cerámicos basados en ceria o circonia. En los nanocerámicos estudiados, los portadores deslocalizados son identificados con las vacancias libres en los bordes de grano que dominan el transporte iónico debido a la alta fracción en volumen de los bordes de grano.

3.2 Salto Deslocalizado vs Salto Localizado

La diferencia en el mecanismo de conducción entre los nanocerámicos y los materiales microcristalinos convencionales puede ser investigado estudiando la dependencia de la conductividad iónica alterna $\sigma(\omega)$, con la frecuencia angular mediante las medidas de EIS. En muchos materiales electrónicos (semiconductores, electrolitos sólidos, etc) se ha establecido que $\sigma(\omega)$ sigue la ley universal de respuesta dieléctrica (o respuesta dinámica universal: UDR) [12-25]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + A \omega^n \quad (3.1)$$

donde σ_{DC} es la conductividad continua y A y n son parámetros que dependen de la temperatura. Esta ley es una propiedad universal de los materiales, y está relacionada con la dinámica de salto para la conducción [12]. La aplicabilidad para conductores iónicos ha sido demostrada para una gran variedad de materiales: Na- β -Alúmina [13], vidrios [14-16], polímeros [17,18], conductores superiónicos del tipo NASICON [19,20] y óxidos cerámicos [21-25].

Funke propuso que la potencia, n, implica un concepto físico [26]: para $n > 1$, el mecanismo de transporte es debido a un salto localizado de los portadores con un pequeño salto sin alejarse de su área, mientras que $n < 1$ indica un

movimiento deslocalizado y traslacional con un gran salto. Este último caso es típico para conductores iónicos que contienen canales o capas en la estructura cristalina, permitiendo la rápida migración de los portadores (por ejemplo: Na- β -Alúmina, electrolitos rápidos tipo NASICON, etc) [13, 19, 20]. La Figura 3.1 muestra las curvas de $\sigma(\omega)$ vs. ω obtenidas a 135 °C y los correspondientes ajustes usando la ecuación 3.1 para todas las muestras. Se puede observar claramente que los nanocerámicos siguen la ley UDR.

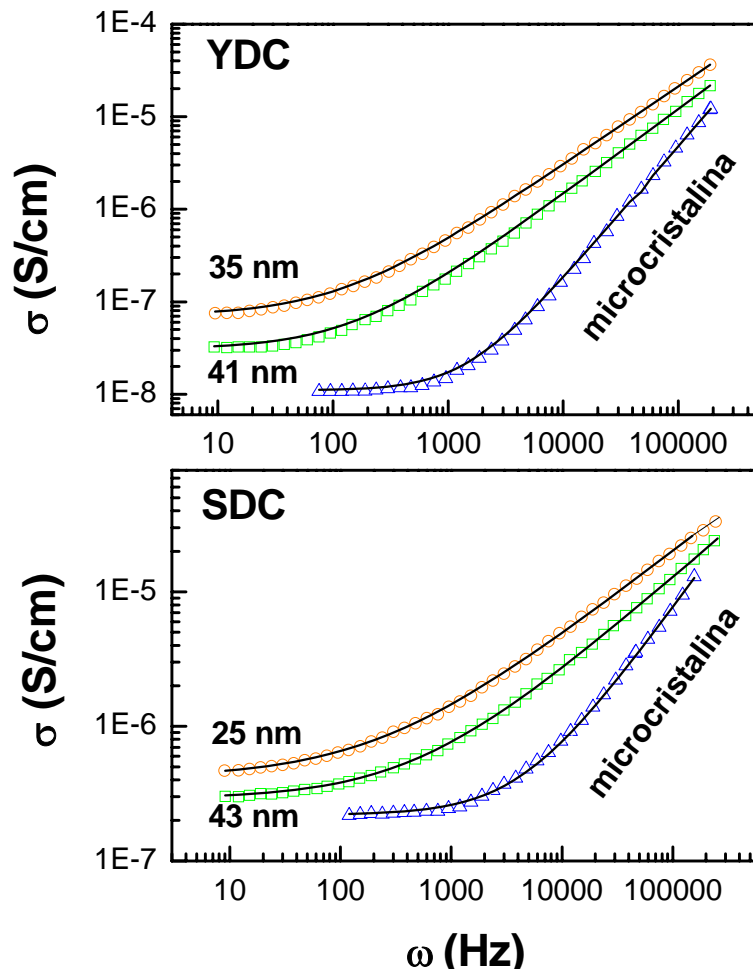


Figura 3.1: Conductividad alterna en función de la frecuencia, medidas a 135°C, para todas las muestras y ajustes utilizando la ley UDR.

Puede notarse en la Tabla 3.1 que n resulta ser mayor que 1 en las muestras microcristalinas de YDC y SDC, indicando que los procesos de difusión

de la movilidad de los iones están basados en un salto localizado en la vecindad del sitio inicial, como ha sido observado también para electrolitos de base circonia [21].

Por el contrario, n resulta menor que 1 para los nanocerámicos de YDC y SDC, mostrando que el transporte iónico está dominado por portadores deslocalizados. Valores similares fueron obtenidos para temperaturas menores a la temperatura crítica T_0 , para la cual cambia la energía de activación. Además, n también resulta menor que 1 para la conducción en borde de grano para los cerámicos microcristalinos, lo cual sugiere que el mecanismo de transporte de las muestras nanoestructuradas es la difusión de los portadores a través de los bordes de grano.

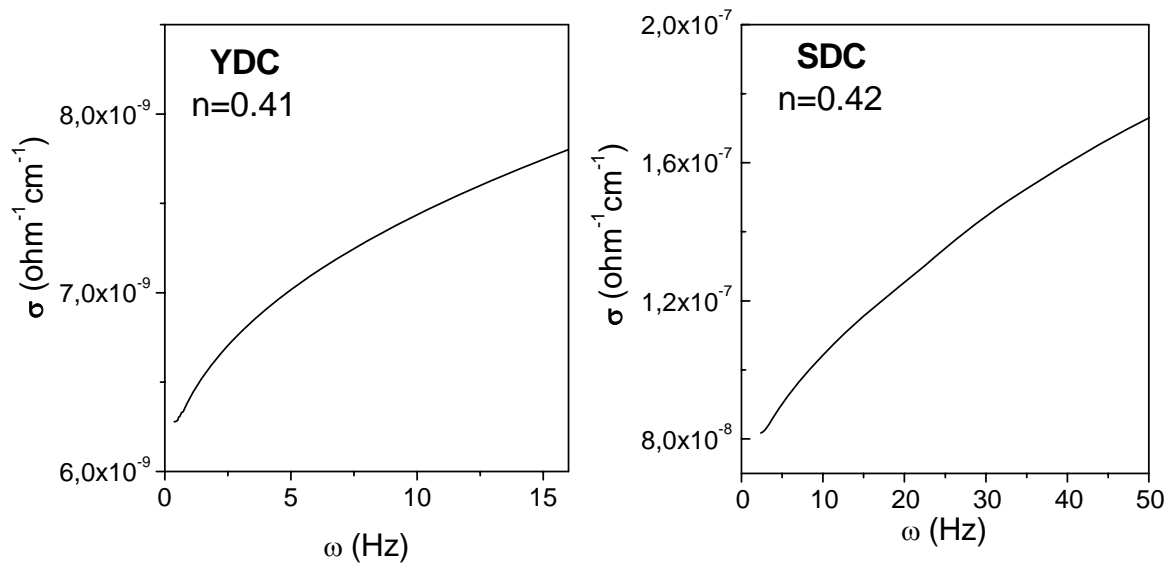


Figura 3.2. Conductividad vs. frecuencia para la conducción en borde de grano de los cerámicos microcristalinos y los correspondientes ajustes usando la ley UDR.

Los valores resultantes de la potencias, n , son dados en las figuras.

Para temperaturas mayores a T_0 , se observa que n aumenta al aumentar la temperatura hasta un valor de 0,96 para los nanocerámicos de YDC y 0,83 para los nanocerámicos de SDC. En ambos casos la mayor temperatura de análisis fue de 230 °C (no es posible continuar el análisis para temperaturas mayores porque la reacción de electrodo comienza a dominar el espectro de EIS).

Tabla 3.1. Potencias de la UDR, frecuencia reducida determinada por la ecuación (3) (la cual se supone igual a la frecuencia de salto) y el factor $Nd^2\gamma$ en la ecuación (4) para los procesos de transporte de los nanocerámicos de YDC y SDC y para la conducción en volumen de los materiales microcristalinos.

Muestra	n	ω_p (Hz)	$Nd^2\gamma$ (cm⁻¹)
YDC Volumen	1.23	1060	1.5 10 ⁷
YDC 41 nm	0.91	240	1.4 10 ⁸
YDC 35 nm	0.85	130	7.0 10 ⁸
SDC Volumen	1.15	3900	7.4 10 ⁷
SDC 43 nm	0.69	650	5.7 10 ⁸
SDC 25 nm	0.63	250	2.4 10 ⁹

En el caso de la conductividad en volumen de los cerámicos microcristalinos, n decrece suavemente con la temperatura pero, permanece mayor que 1 en todo el rango de temperaturas.

3.3 Frecuencias Características

La Ecuación 3.1 puede ser reescrita como:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} (1 + (\omega / \omega_p)^n) \quad (3.2)$$

donde la frecuencia reducida, ω_p , es calculada como:

$$\omega_p = (\sigma_{DC}/A)^{1/n} \quad (3.3)$$

Por otra parte, la conductividad continua en los materiales cristalinos puede ser determinada usando la teoría de la caminata aleatoria [27]:

$$\sigma_{DC} = (Ne^2d^2\gamma/6kT) \omega_H \quad (3.4)$$

donde N y e son la concentración de portadores y su carga, d es la distancia de salto característica, ω_H es la frecuencia de salto, γ es un factor geométrico, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Almond y West proponen que ω_H puede ser identificado como ω_p [13, 28]. Aunque esta interesante sugerencia está confirmada por muchas evidencias experimentales, sigue siendo materia de intenso debate y algunas generalizaciones han sido propuestas [25, 29, 30]. Este formalismo ha sido ampliamente utilizado para la investigación en un gran número de materiales [13-23]. Por lo tanto, con las antedichas reservas, en lo siguiente se adoptará la hipótesis $\omega_H = \omega_p$.

Los valores de ω_p obtenidos de la ecuación 3.3 para los diferentes cerámicos de base ceria están listados en la Tabla 3.1. Sorpresivamente, ω_p decrece más de un orden de magnitud cuando decrece el tamaño de grano comparado con los valores para la conducción en volumen de los cerámicos microcristalinos. Entonces, el aumento en la conductividad iónica en los nanocerámicos no está relacionado con un aumento en la frecuencia de salto.

Las frecuencias características pueden ser también investigadas estudiando la dependencia de la parte imaginaria del módulo eléctrico, $M''(\omega)$, o de la parte imaginaria de la impedancia $Z''(\omega)$. En el caso de los cerámicos microcristalinos convencionales, ambas curvas muestran frecuencias características similares [31], como puede observarse en la Figura 3.3 concordando con la literatura. Por el contrario, los nanocerámicos exhiben un comportamiento diferente, como se observa en la Figura 3.4 para los nanocerámicos YDC. Es bien conocido que la frecuencia correspondiente al pico en $M''(\omega)$, ν_M , representa una frecuencia característica de relajación de la conducción. En la Figura 3.4, puede observarse que ν_M aumenta cuando decrece el tamaño de grano, lo cual es esperado si se considera el aumento en la conductividad. Sin embargo, ν_M no debe ser

identificado con la frecuencia de salto [19], al igual que la frecuencia del pico en $Z''(\omega)$, ν_Z , en los cerámicos microcristalinos convencionales.

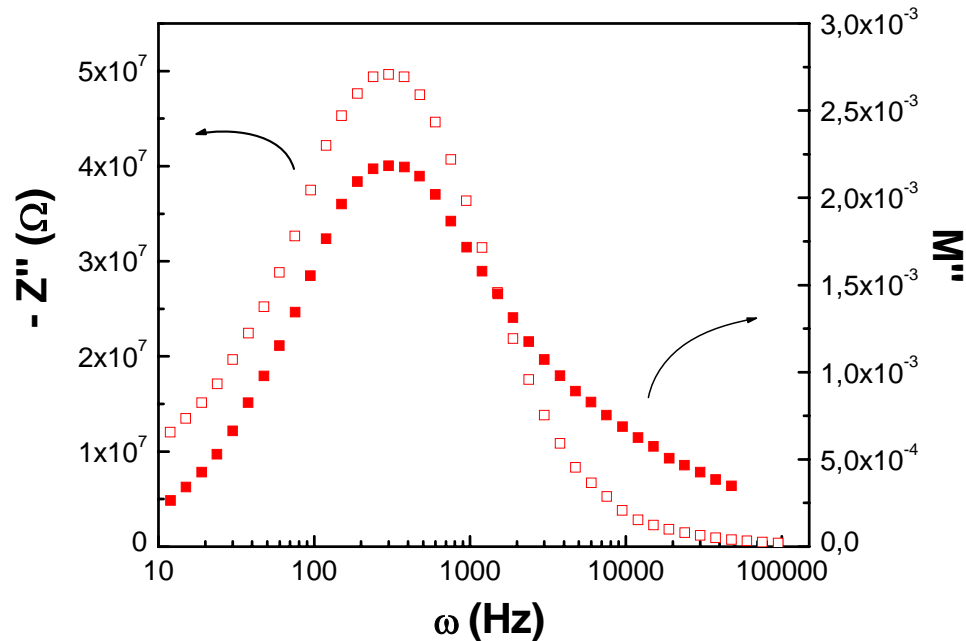


Figura 3.3. $-Z''$ y M'' en función de la frecuencia, medido a 135°C , para la muestra microcristalina de YDC.

En el caso de los cerámicos nanoestructurados de SDC y YDC, se puede demostrar que ν_Z es cercana a la frecuencia reducida ω_p (determinada por la ecuación 3.3) debido a que es muy deprimido el arco en los gráficos de Nyquist. Es fácil de observar notando que en el límite donde Z'' es despreciable en todo el arco, $\sigma(\omega=\nu_Z)$ tiende a $2\sigma_{DC}$, mientras que $\sigma(\omega=\omega_p)$ es igual a $2\sigma_{DC}$ por definición. Puede observarse que los valores de ν_Z determinados desde la Figura 3.4 están en muy buen acuerdo con los valores de ω_p presentados en la Tabla 3.1.

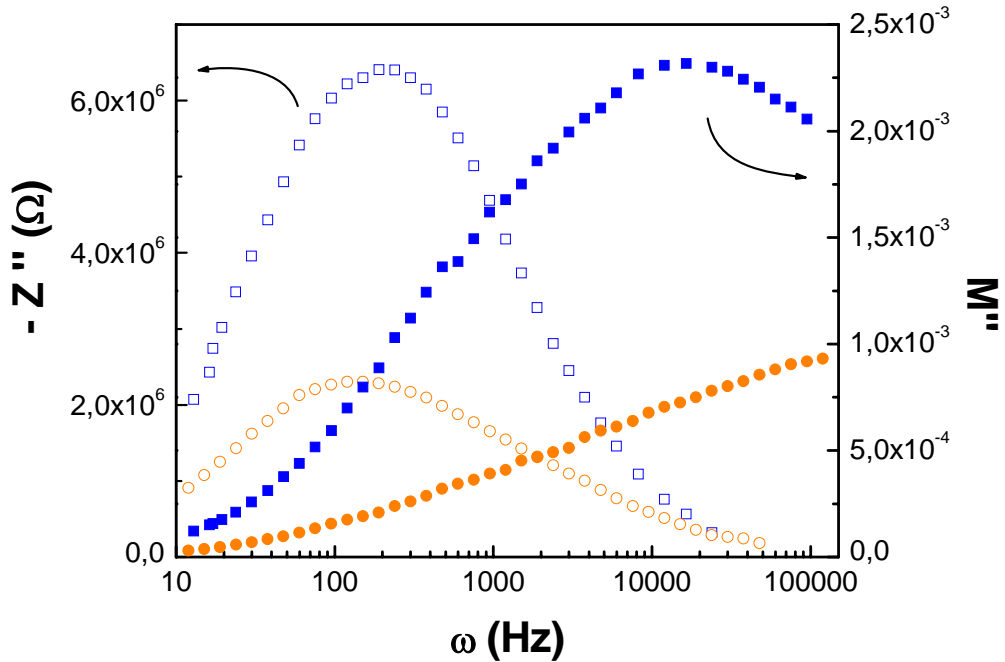


Figura 3.4. $-Z''$ y M'' en función de la frecuencia, medido a 135°C , para los cerámicos nanoestructurados de YDC. Círculos: muestra de 35 nm; Cuadrados: muestra de 41 nm.

Utilizando los valores de σ_{DC} y ω_p calculados a partir de las ecuaciones 3.1 y 3.3, es posible determinar el factor $Nd^2\gamma$ en la ecuación 3.4. Este factor se incrementa 32 veces para los nanocerámicos SDC y 47 veces para los nanocerámicos YDC comparado con los valores de la conductividad en volumen para los cerámicos microcristalinos (ver Tabla 3.1). Bajo la suposición que la concentración de portadores en los microcerámicos y los nanocerámicos es similar, se puede deducir que la distancia característica de salto se incrementa en un factor aproximado de 6-7 en los nanocerámicos. Entonces, el aumento en la conductividad iónica en los cerámicos nanoestructurados de base ceria estaría relacionado con un incremento en la distancia de salto. Sin embargo, más adelante, se considerará un posible incremento en la cantidad de portadores cuando decrece el tamaño de grano.

3.4 Portadores Libres vs. Portadores Asociados:

De acuerdo con Almond y West, la frecuencia de salto está térmicamente activada y puede ser descripta por la expresión [13, 28):

$$\omega_H = \omega_{\text{eff}} \exp(-E_m/kT) \quad (3.5)$$

donde E_m es la energía de activación para el proceso de salto y ω_{eff} es una frecuencia efectiva. Reemplazando esta expresión para ω_H en la ecuación 3.4, resulta en que E_a y E_m son iguales sólo si N no está térmicamente activado.

Como ejemplo, éste es el caso de las vacancias de oxígeno libres en los electrolitos de óxido sólido, observado en materiales de base ceria o de base circonia para altas temperaturas [32-34].

Si N está térmicamente activado, esta energía de activación debe ser sumada a E_m , incrementando la energía de activación E_a . Esto ocurre, por ejemplo, en el caso de los electrolitos sólidos de base ceria o base circonia a temperaturas intermedias, donde las vacancias están asociadas con los cationes dopantes y la energía de activación del proceso de disociación debe ser considerada [32-34].

En la Tabla 3.2 se encuentran los valores de E_a y E_m para todos las muestras tanto microcristalinas como nanoestructuradas. Ambas energías son prácticamente iguales en los nanocerámicos en el régimen de bajas temperaturas, mientras que difieren para el caso de las muestras microcristalinas. Este importante resultado implica que las vacancias de oxígeno libres dominan el proceso de conducción a baja temperatura en las muestras nanoestructuradas, mientras que la energía de disociación no puede ser descartada en los materiales microcristalinos.

Tabla 3.2. Energía de activación para los procesos de conducción (E_a) y salto (E_m) para los nanocerámicos y los materiales microcristalinos (en este último caso, son presentados sólo los valores para la conductividad en volumen)

Muestra	E_a (eV)	E_m (eV)
YDC Volumen	1,00	0,81
YDC 41 nm	0,86	0,83
YDC 35 nm	0,72	0,71
SDC Volumen	0,87	0,78
SDC 43 nm	0,81	0,79
SDC 25 nm	0,74	0,72

La Figura 3.5 muestra las curvas de Arrhenius de ω_p para los nanocerámicos YDC con el menor tamaño promedio de grano (35 nm) y para los cerámicos YDC microcristalinos, en los cuales se observa que la pendiente es menor para los materiales nanocerámicos, indicando una menor E_m .

Los resultados de la Tabla 3.2, también indican que la energía de asociación es menor en los materiales de SDC, lo cual explicaría la mayor conductividad en volumen de estos materiales en comparación con los cerámicos de YDC.

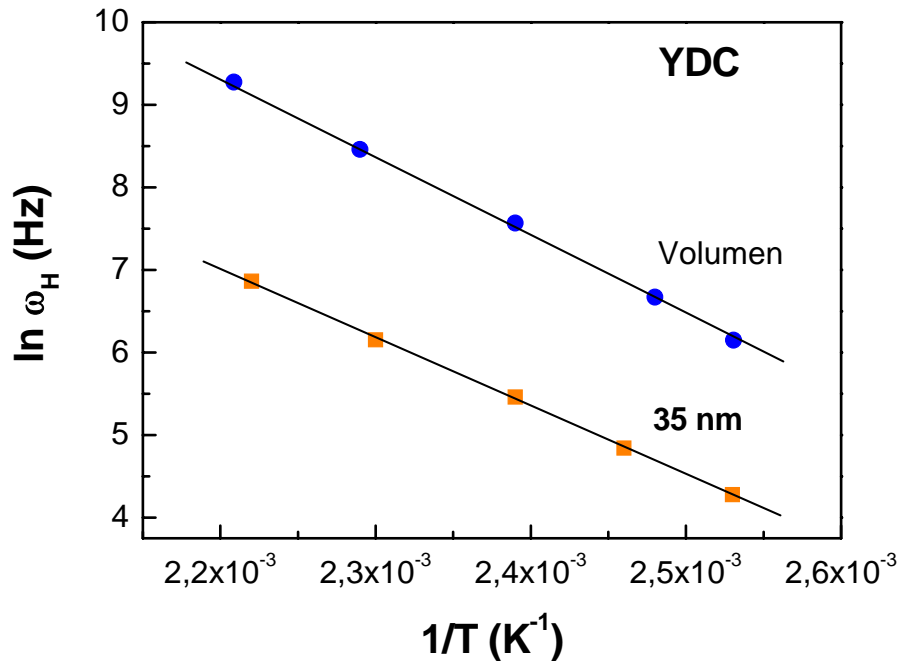


Figura 3.5. Gráficos de Arrhenius para la frecuencia de salto para los nanocerámicos de YDC con menor tamaño de grano (35 nm) y el material microcristalino de YDC. Se observa que los nanocerámicos exhiben una menor energía de activación para el proceso migratorio de salto.

3.5 CONCLUSIONES

Los novedosos e importantes resultados presentados en este capítulo permiten proponer un modelo para el proceso de transporte responsable del aumento de la conductividad iónica en los electrolitos sólidos nanoestructurados de base ceria:

El transporte está dominado por un gran salto deslocalizado y traslacional de las vacancias de oxígeno libres, las cuales están probablemente localizadas en los bordes de grano, debido a que la concentración de vacancias libres es mayor en los bordes de grano [34] y la densidad volumétrica de los bordes de grano aumenta al decrecer el tamaño de grano. Por lo tanto, es esperable que la concentración de vacancias libres aumente al decrecer el tamaño de grano, lo

cual puede ser parcialmente responsable del aumento en el factor $Nd^{2\gamma}$, antes mencionado. Por el contrario, en los materiales microcristalinos convencionales, los portadores exhiben un salto localizado en sus alrededores.

Este modelo, permite explicar la transición observada en el los gráficos de Arrhenius para los cerámicos nanoestructurados. Dicha transición sería causada por la competencia en el mecanismo de transporte entre portadores localizados y deslocalizados. La difusión localizada de las vacancias en volumen es el proceso dominante a temperaturas intermedias, mientras que las vacancias de oxígeno libres dominan la conductividad a bajas temperaturas.

Proponer un modelo y haber identificado el tipo de portadores responsable del aumento en la conductividad iónica en los cerámicos nanoestructurados permite optimizar el diseño de nuevos materiales de forma de propiciar la presencia de los portadores antes mencionados.

3.6 Referencias

- [1] J. Maier, *Solid State Ionics* **2002**, 148, 367.
- [2] J. Maier, *Solid State Ionics* **2002**, 154, 291.
- [3] J. Schoonman, *Solid State Ionics* **2003**, 157, 319.
- [4] J. Maier, *Solid State Ionics* **2003**, 157, 327.
- [5] J. Maier, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, 24, 1251.
- [6] J. Maier, *Solid State Ionics* **2004**, 175, 7.
- [7] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 366.
- [8] J. Maier, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 805.
- [9] H. L. Tuller, *Solid State Ionics* **2000**, 131, 143.
- [10] A. V. Chadwick, en Proc. *Diffusion Fundamentals Leipzig 2005* (Eds: J. Kärger, F. Grinberg, P. Heitjans), Leipziger Universitätsverlag, Leipzig, Alemania **2005**, pág. 204.
- [11] P. Heitjans, S. Indris, *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, 15, R1257.
- [12] A. K. Jonscher, *Nature* **1977**, 267, 673.

- [13] D. P. Almond, G. K. Duncan, A. R. West, *Solid State Ionics* **1983**, 8,159.
- [14] A. Dutta, A. Ghosh, *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, 351, 203.
- [15] S. Ghosh, A. Ghosh, *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, 17, 3463.
- [16] A. Dutta, A. Ghosh, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* **2005**, 72, 024 201.
- [17] R. Mäki-Ontto, K. de Moel, E. Polushkin, G. Alberda van Ekenstein, G. ten Brinke, O. Ikkala, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 357.
- [18] A. S. A. Khair, R. Puteh, A. K. Arof, *Physica B* **2006**, 373, 23.
- [19] C. R. Mariappan, G. Govindaraj, *Physica B* **2004**, 353, 65.
- [20] C. R. Mariappan, G. Govindaraj, L. Ramya, S. Hariharan, *Mater. Res. Bull.* **2005**, 40, 610.
- [21] N. M. Vijayakumar, S. Selvasekarapandian, M. S. Bhuvaneshwari, G. HiranKumar, G. Ramprasad, R. Subramanian, P. C. Angelo, *Physica B*, **2003**, 334, 390.
- [22] J. Luo, D. P. Almond, R. Stevens, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 1703.
- [23] S. Dutta, S. Bhattacharya, D. C. Agrawal, *Mater. Sci. Eng. B*, **2003**, 100, 191.
- [24] A. S. Nowick, A. V. Vaysleyb, I. Kuskovsky, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1998**, 58, 8398.
- [25] A. S. Nowick, B. S. Lim, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, 63, 184 115.
- [26] K. Funke, *Prog. Solid State Chem.* **1993**, 22, 111.
- [27] J. Philibert, *Atom Movements: Diffusion and Mass Transport in Solids*, EDP Sciences, Les Ulis, Francia **1991**, Cap. IV.
- [28] D. P. Almond, A. R. West, *Solid State Ionics* **1983**, 9-10, 277.
- [29] J. R. Macdonald, *Solid State Ionics* **2000**, 133, 79.
- [30] I. D. Raistrick, D. R. Franceschetti, J. R. Macdonald, en *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2da ed. (Eds: E. Barsoukov, J. R. Macdonald), Wiley, Nueva York **2005**, Pág. 2.
- [31] L. M. Hodge, M. D. Ingram, A. R. West, *J. Electroanal. Chem.* **1976**, 74, 125.
- [32] A. S. Nowick, W.-K. Lee, en *Superionic Solids and Solid Electrolytes -*

Recent Trends (Eds: A. L. Laskar, S. Chandra), Academic Press, Londres
1989.

[33] B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* **2000**, 129, 95.

[34] X. Guo, R. Waiser, *Prog. Mater. Sci.* **2006**, 51, 151.

CAPITULO 4:

CERAMICO COMPUESTO NANOESTRUCTURADO DE YSZ/YDC, UN NUEVO CONDUCTOR IONICO

4.1 Introducción

Si bien los electrolitos sólidos de ceria dopada son los candidatos más prometedores para ser usados como electrolitos en las IT-SOFCs, debido a que su conductividad iónica es mayor que la de los tradicionalmente usados cerámicos de circonia estabilizada con ytria (YSZ), poseen pobres propiedades mecánicas en comparación con los cerámicos de YSZ. Además, la aparición de conductividad electrónica debido a la reducción de la ceria causada por las atmósferas reductoras existentes sobre el ánodo deteriora significativamente el voltaje de la celda. También pueden producirse fallas mecánicas debido a una expansión en la red causada por la reducción de la ceria en el electrolito. Para solucionar estos inconvenientes, las propiedades de compuestos de YSZ y ceria dopada han sido estudiados por diversos autores [1-3] de manera de aprovechar las ventajas de las propiedades de cada componente: mientras la ceria dopada incrementa la conductividad iónica, la circonia dopada bloquea la conductividad electrónica y mejora las propiedades mecánicas.

Sin embargo, es dificultoso preparar materiales compuestos densos basados en circonia y ceria ya que, a las típicas temperaturas de sinterizado ambas fases reaccionan formando una solución sólida de ZrO_2-CeO_2 resultando en un marcado deterioro en la conductividad iónica [4, 5].

En este capítulo, se presentan las propiedades eléctricas de nanocerámicos compuestos de $CeO_2 - 10\%$ molar Y_2O_3 (YDC) y $ZrO_2 - 8\%$ molar Y_2O_3 (YSZ) en una relación volumétrica 1:1 en función del tamaño de grano. Las muestras son pastillas cerámicas nanoestructuradas densificadas por medio de un proceso de sinterizado rápido, partiendo de polvos comerciales YDC y YSZ con alta área específica. Se observó que la conductividad iónica total de los nanocerámicos

compuestos aumenta al decrecer el tamaño de grano, a la vez que mejoran también sus propiedades mecánicas comparadas con los nanocerámicos de base ceria.

4.2 Fabricación y Caracterización Estructural de los Nanocerámicos Compuestos de YSZ/YDC

Se mezclaron y prensaron uniaxialmente a 600 MPa polvos ultrafinos comerciales de YDC y YSZ (con 198 y 148 m²/g de área específica, respectivamente) obteniendo pastillas de 8 mm de diámetro las cuales fueron sinterizadas por medio del proceso de sinterizado rápido, el cual consistió en tratar dichas pastillas durante 3 minutos a temperaturas entre 1100 y 1200 °C con velocidades de calentamiento y enfriamiento fueron 200 °C/min. Aquí nuevamente es importante tener en cuenta que, si bien en este capítulo no se discutirá la estabilidad de los nanocerámicos compuestos preparados con este procedimiento, este tema debe ser considerado para las aplicaciones tecnológicas de los mismos. Las muestras de referencia se prepararon por prensado uniaxial a 400 MPa y fueron sinterizadas a 1200 °C por 2 h. Además, fueron preparados microcerámicos de YSZ por prensado uniaxial a 400 MPa y sinterizados a 1500 °C por 4 hs.

Las fases cristalinas y el tamaño medio de cristalita de todas las muestras fueron evaluados por difracción de rayos mediante un difractómetro Philips PW 3710 utilizando como radiación incidente la radiación K α del cobre. Los parámetros de red fueron determinados por el método de Rietveld y el tamaño de cristalita con la ecuación de Scherrer. Se usó para las medidas de densidad un ultrapícometro Quantachrome 1000, en flujo de He. La microestructura y el tamaño de grano fueron obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscópio Phillips 515.

Se estudió la reactividad entre ambas fases por difracción de rayos X en las muestras preparadas por sinterizado rápido con una temperatura final entre 1100 – 1300 °C y en una muestra de referencia sinterizada a 1200 °C por 2 hs.

La Figura 4.1 muestra los difractogramas de los nanocerámicos compuestos YDC/YSZ tratados a 1100 y 1200 °C y de la muestra de referencia.

Nuevamente, la naturaleza nanocrystalina de las muestras preparadas por el método del sinterizado rápido es evidenciado por el ancho de los picos de difracción, con las salvedades mencionadas en el Capítulo 2. Para todas las muestras, los parámetros de red de ambas fases obtenidos por refinamientos de Rietveld de los datos de XRD fueron cercanos con los informados en la literatura.

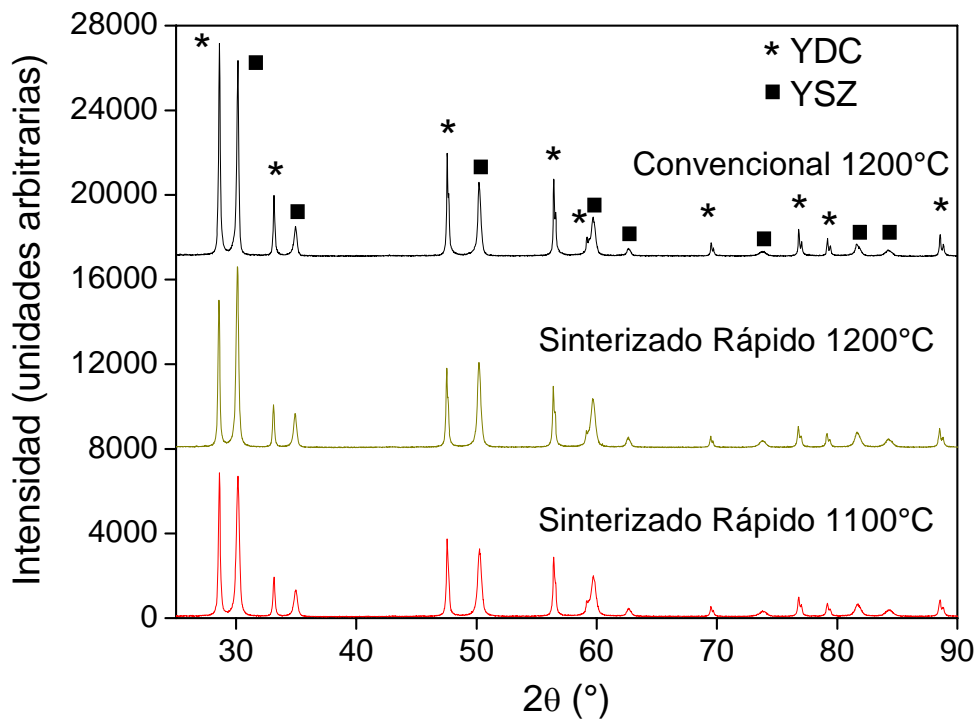


Figura 4.1. Patrón de difracción de Rayos X de los nanocerámicos compuestos de YDC/YSZ preparados por sinterizado rápido a 1100 y 1200°C y de una muestra de referencia preparada por un sinterizado convencional a 1200°C.

La Figura 4.1 confirma claramente que las muestras preparadas por sinterizado rápido son una mezcla de dos fases FCC, ya que sólo se observan los picos correspondientes a las fases YDC y YSZ, no habiendo evidencia de fases secundarias (de formarse una solución sólida de base ZrO_2-CeO_2 de estructura FCC tipo fluorita, se esperarían picos en posiciones intermedias entre los de YDC y YSZ). Para el caso de la muestra de referencia preparada mediante un sinterizado convencional, los picos muestran una pequeña distorsión resultando

peores los parámetros de acuerdo del método de Rietveld, evidenciando, que en ese caso, la interdifusión no puede ser despreciada. Lo mismo ocurre con los nanocerámicos compuestos tratados por sinterizado rápido a 1300 °C.

La influencia de la temperatura del "plateau" sobre la densidad relativa y el tamaño de cristalita en ambas fases de los nanocerámicos compuestos de YDC/YSZ se resumen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Densidad relativa y tamaño de cristalita (determinada por la ecuación de Scherrer a partir de los datos de difracción) de las fases de YDC y YSZ en los nanocerámicos compuestos YDC/YSZ tratados a 1100 y 1200°C.

	Densidad Relativa (%)	Tamaño de Cristalita YDC (nm)	Tamaño de Cristalita YSZ (nm)
Nano YDC/YSZ-1100	94 ± 1	78 ± 5	37 ± 3
Nano YDC/YSZ-1200	96 ± 1	109 ± 10	52 ± 5

Las Figuras 4.2a y 4.2b son dos micrografías SEM típicas de las muestras preparadas por sinterizado rápido a 1100 y 1200 °C, respectivamente, mostrando materiales densos con tamaño de grano nanométrico en el rango de 40-100 nm.

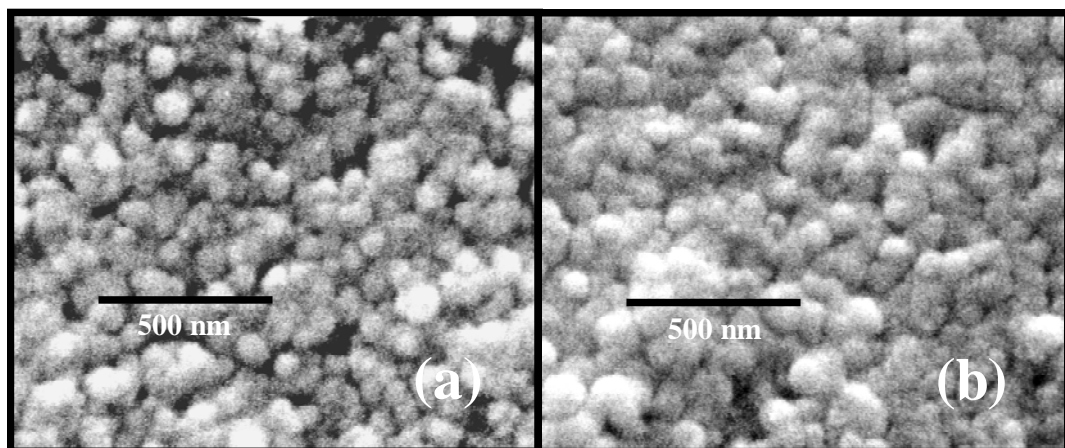


Figura 4.2. Micrografía SEM de los nanocerámicos compuestos de YDC/YSZ tratados a 1100°C (a) y 1200°C (b), mostrando un tamaño de grano nanométrico con valores típicos de 40-100 nm.

En las muestras de referencia sinterizadas a 1200 °C por 2 h., la densidad relativa fue poco menor al 100% y el tamaño de grano observado por SEM fue en el rango de 80 a 160 nm. El rango de tamaños observado por SEM incluye el tamaño promedio de cristalita de ambas fases determinado por XRD.

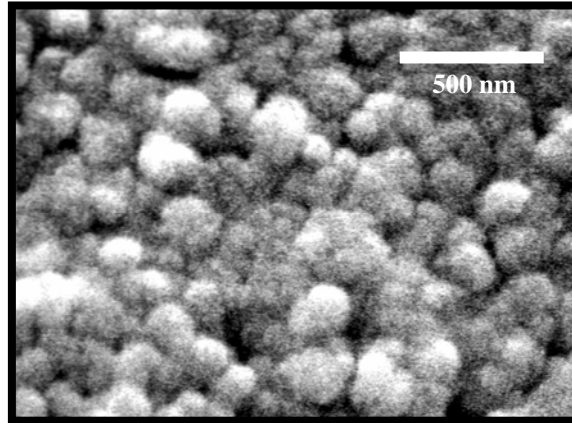


Figura 4.3. Micrografía SEM de los compuestos de YDC/YSZ de referencia tratados a 1200°C por 2 h. Mostrando un tamaño de grano valores típicos entre 80-160 nm.

4.3 Propiedades Eléctricas de los Nanocerámicos Compuestos de YSZ/YDC

La conductividad iónica fue medida por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) entre 200 y 420 °C usando un potencióstato-galvanostato EG&G-PAR modelo 273A con un analizador de respuesta en frecuencias Schlumberger SI 1255 con frecuencias entre 0,1 y 10⁵ Hz. Como electrodos se utilizaron películas de plata, preparadas a partir de pinturas comerciales tratadas a 450 °C por 30 minutos. Los errores fueron similares a los observados para los nanocerámicos de base ceria del Capítulo 2.

En la Figura 4.4, se muestran espectros típicos de EIS de los nanocerámicos compuestos medidos en aire a 205 °C donde puede ser observado que la resistividad total decrece cuando decrece el tamaño de grano.

Este aumento en la conductividad iónica es atribuible a un crecimiento de la conductividad paralela por borde de grano cuando se incrementa la densidad

de interfaces, como se discutió anteriormente para electrolitos nanoestructurados de ceria altamente dopada.

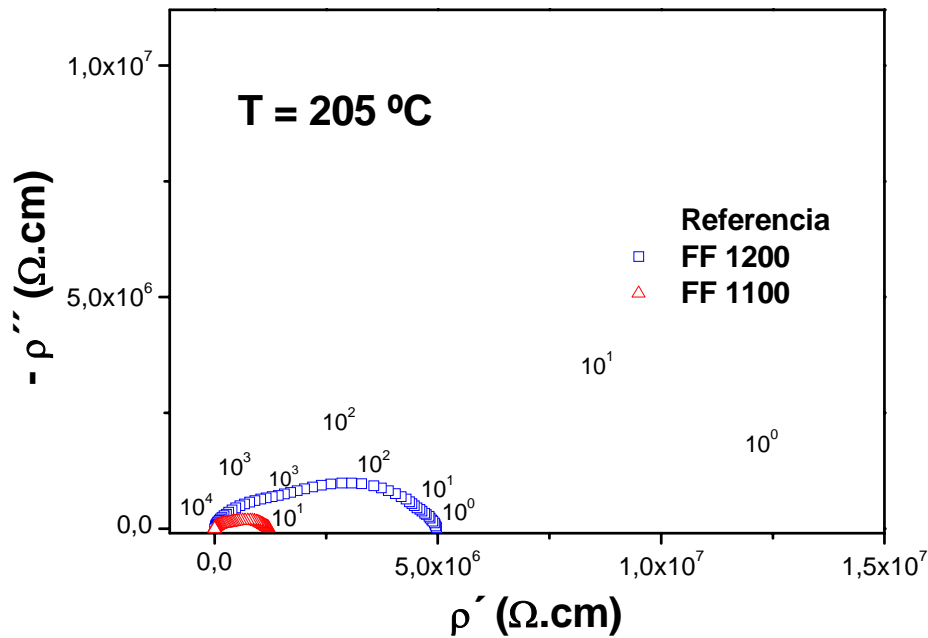


Figura 4.4. Espectros EIS de los nanocerámicos compuestos tratados a 1100 y 1200°C medidos en aire a 205°C. Se muestra para comparación el espectro de una muestra de referencia preparada por un sinterizado convencional a 1200 °C.

También, se observa en la Figura 4.4 que todos los cerámicos compuestos YDC/YSZ exhiben dos arcos superpuestos. Como se observó anteriormente, los conductores iónicos nanoestructurados muestran un sólo arco en los diagramas de Nyquist por lo que, es esperable que estos dos arcos sean debidos al transporte iónico de cada fase, en lugar de los dos arcos usualmente observados en los materiales policristalinos convencionales correspondientes a la resistencia en volumen más la resistencia de borde de grano. El arco de la derecha, con mayor frecuencia característica, puede ser asociado a la fase YDC pues exhibe mayor conductividad iónica que la fase YSZ, de modo que se espera que la fase YDC tenga una frecuencia característica de salto mayor que la fase YSZ. Para confirmar estas hipótesis, se deconvolucionaron y analizaron las dos contribuciones en los espectros de EIS, que se denominarán a continuación como: ρ_{HF} (arco de alta frecuencia) y ρ_{LF} (arco de baja frecuencia).

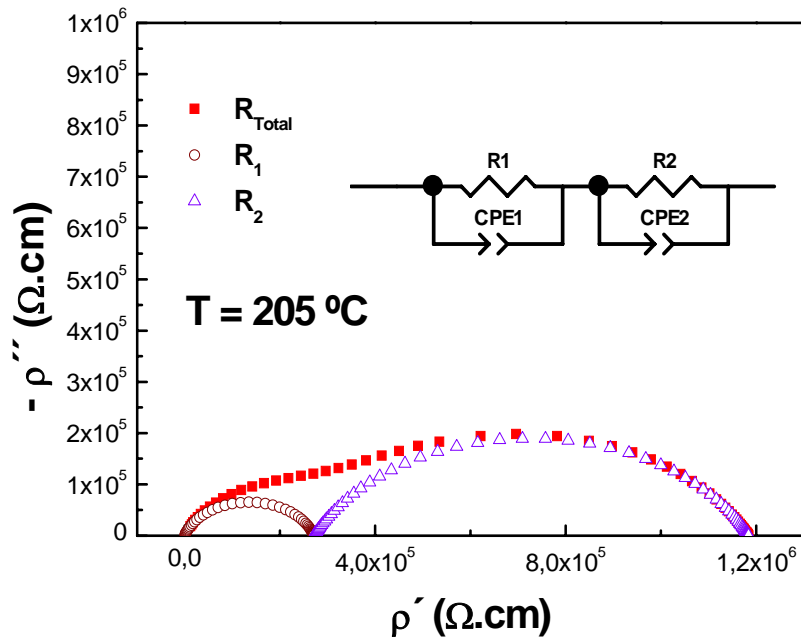


Figura 4.5. Deconvolución a 205 °C (a) de los arcos de altas frecuencias (HF) y bajas frecuencias (LF) de los nanocerámicos compuestos de YDC/YSZ tratados mediante un sinterizado rápido a 1100°C

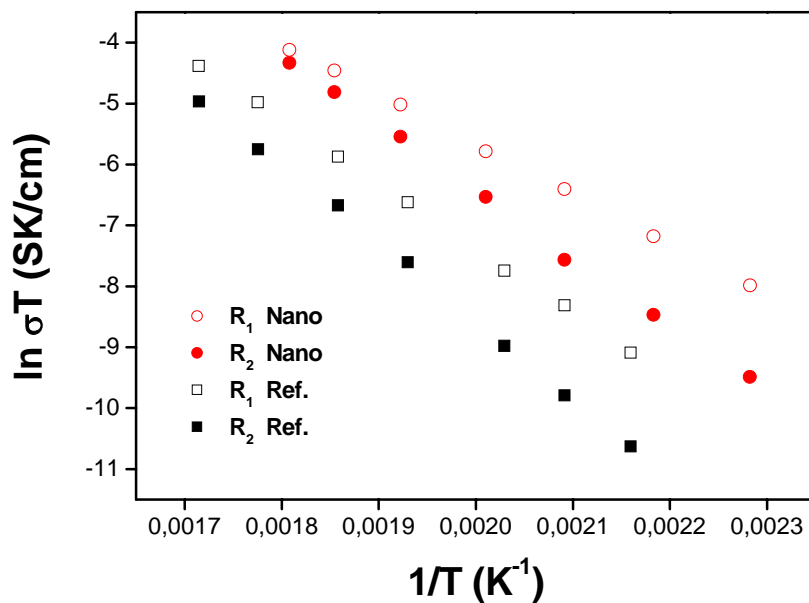


Figura 4.6. Gráficos de Arrhenius de los arcos de altas frecuencias (HF) y bajas frecuencias (LF) de los nanocerámicos compuestos de YDC/YSZ preparados por sinterizado rápido a 1100°C y de la muestra de referencia obtenida por un sinterizado convencional a 1200°C

La Figura 4.5 muestra, a modo de ejemplo, la deconvolución en dos arcos del espectro a 205 °C del nanocerámico compuesto con menores tamaños de cristalita, mientras que la Figura 4.6 muestra los gráficos de Arrhenius para cada contribución.

Puede notarse en la Tabla 4.2 que las energías de activación de ρ_{HF} y ρ_{LF} resultaron muy cercanas a la de los micro y nanocerámicos obtenidos de YDC, y a la de los micro (entre 1,3 y 6,5 μm de tamaño de grano) y nanocerámicos (entre 10 y 200 nm de tamaño de grano) de YSZ informadas en la literatura.

Tabla 4.2. Energías de activación de ρ_{HF} y ρ_{LF} y de micro y nanocerámicos de YDC y YSZ

	ρ_{HF} (eV)	ρ_{LF} (eV)	YDC (eV)	YSZ Ref. 6-8 (eV)
Nanoestructurado	0.78	0.92	0.72-0.88	0.93
Referencia	0.94	1.18	0.86-0.98	1.15-1.23

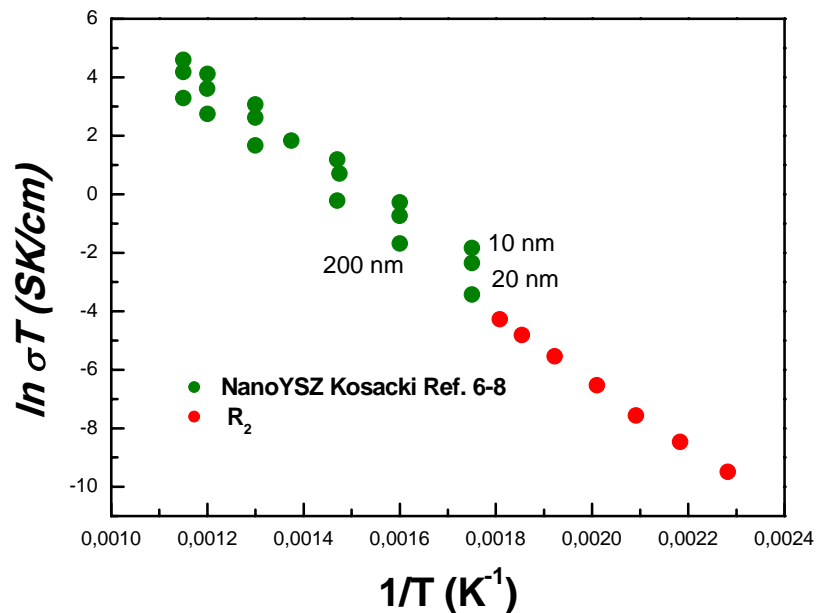


Figura 4.7. Comparación entre la conductividad en películas delgadas nanoestructuradas de YSZ obtenidas por Kosacki et al. [6-8] con los valores de ρ_{LF} en los nanocerámicos compuestos con menores tamaños de cristalita.

La Figura 4.7 compara los valores de conductividad obtenidos por Kosacki et al. para películas delgadas nanoestructuradas de YSZ [6-8] con los valores de ρ_{LF} en los nanocerámicos compuestos con menores tamaños de cristalita, en las cuales puede observarse una muy buena concordancia.

Además, la capacitancia del arco de alta frecuencia es del mismo orden de magnitud que la de los nanocerámicos de YDC, 10^{-9} F/cm, mientras que la capacitancia del arco de baja frecuencia es un orden de magnitud mayor, (desafortunadamente en la literatura no se encuentran valores de capacitancia para muestras nanoestructuradas de YSZ).

La Figura 4.8 muestra los gráficos de Arrhenius correspondientes a todas las muestras. La estabilidad de las medidas fue probada al menos durante cinco horas. Se observa un notable aumento en la conductividad iónica cuando decrece el tamaño de grano.

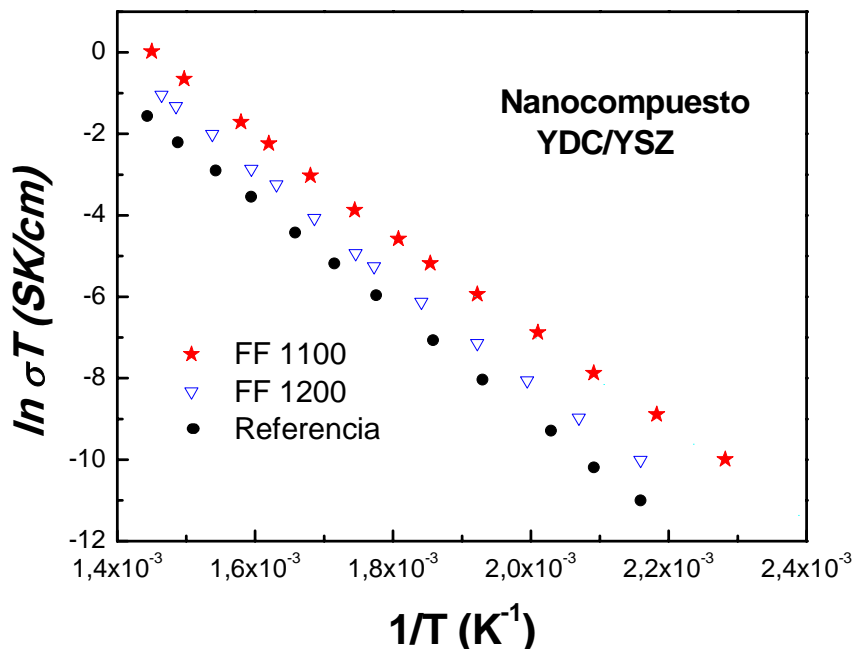


Figura 4.8. Gráficos de Arrhenius correspondientes a todas las muestras de los nanocerámicos compuestos de YDC/YSZ

La conductividad de la muestra con menor tamaño promedio de grano es mayor que la conductividad en volumen de la CeO₂-10 % molar Y₂O₃ y comparable con la conductividad de los nanocerámicos de YDC tratados por sinterizado rápido a 1000°C, que poseen un tamaño de grano promedio similar.

Se debe destacar que ambos materiales con densidad de interfaces equivalente presentan, a pesar de su diferente composición, una conductividad iónica comparable, sugiriendo que materiales con similar densidad de interfaces exhiben una conductividad comparable.

4.4 Mecanismo de Transporte Iónico en los Nanocerámicos Compuestos de YDC/YSZ

Para investigar el mecanismo para el transporte iónico en los nanocerámicos compuestos de YDC/YSZ, se utilizó el modelo propuesto por Uvarov para evaluar la conductividad de los materiales compuestos [9]:

$$\sigma = f\sigma_1^n + (1-f)\sigma_2^n \quad (4.1)$$

donde f es la fracción en volumen de cada fase y σ , σ_1 y σ_2 son las conductividades del compuesto fase 1 y fase 2 respectivamente y n es una potencia relacionada con el mecanismo de transporte.

Para una conexión paralela ideal de dos resistores se cumple que $n = 1$, mientras que si están conectados en serie $n = -1$. Por lo tanto, para un caso real, n toma valores entre -1 y 1 dependiendo de la microestructura del material. Ajustando los datos experimentales con este modelo, considerando: $\sigma_1 = \rho_{HF}^{-1}$ y $\sigma_2 = \rho_{LF}^{-1}$, se obtuvo $f \approx 0,5$ y $n = 0,96$ para el nanocerámico compuesto tratado a 1100 °C. Estos valores corresponden a una conexión paralela de los componentes con fracción en volumen del 50 % de cada fase. El valor de n decrece al aumentar el tamaño promedio de cristalita, resultando de 0,76 para el material compuesto de referencia, indicando un incremento de la conexión en serie.

Puede notarse fácilmente de la ecuación 4.1 que el modelo paralelo ideal corresponde a la mayor conductividad del material compuesto.

Por lo discutido en los capítulos anteriores anteriormente para electrolitos sólidos nanoestructurados es esperable que la conductividad iónica de cada fase aumente al decrecer el tamaño de grano debido a un aumento en la difusividad por borde de grano y, por lo tanto, la conductividad paralela por borde de grano domine el transporte iónico mientras que ésta es despreciable en los cerámicos microcristalinos convencionales. Por lo tanto, es también esperable que las conductividades paralelas de borde de grano de ambas fases resulten en una conexión paralela en el nanocerámico compuesto. Por ello, el aumento en la conductividad iónica al decrecer el tamaño de grano observada para los nanocerámicos compuestos de YDC/YSZ es debido a ambos efectos: aumento en la difusión por borde de grano de cada fase y la conexión paralela de las mismas.

Los espectros EIS fueron medidos en aire sintético y en Ar de alta pureza ($p(\text{O}_2) = 10^{-6}$) para evaluar la conductividad electrónica. La diferencia en la conductividad determinada para ambos valores de $p(\text{O}_2)$ resultó menor al error de las mediciones y, por lo tanto, la conductividad electrónica puede ser despreciada en el rango de temperaturas estudiado (hasta 420 °C). Si bien este resultado puede resultar obvio debido a que la conductividad electrónica de los electrolitos de base ceria es despreciable en este rango de temperaturas, resulta importante confirmar que la conductividad electrónica es también despreciable en los nanocerámicos compuestos, para demostrar que el aumento observado en la conductividad es indudablemente debido a un aumento de la conductividad iónica.

4.5 Propiedades Mecánicas

La dureza de un material es un parámetro mecánico que está fuertemente relacionado con la estructura y la composición del material. Actualmente, el ensayo de dureza es uno de los más empleados en la selección y control de calidad de los materiales. Por lo tanto, para evaluar las propiedades mecánicas de

los nanocerámicos compuestos de YDC/YSZ, fue realizado un test de microdureza Vickers (Hv). Se encontró un importante aumento en la dureza en los nanocerámicos compuestos. Por ejemplo, resulta interesante la comparación de los nanocerámicos compuestos tratados a 1100°C y los nanocerámicos de YDC tratados a 1000°C, ambos por sinterizado rápido, ya que estos materiales presentaron un tamaño promedio de grano similar. La dureza Vickers fue de 8,2 GPa para YDC/YSZ comparada con 5,7 GPa para los nanocerámicos de YDC.

Es importante mencionar que no se observaron grietas después de la indentación en los nanocompuestos, sugiriendo que estos materiales poseen mejor tenacidad a la fractura que los nanocerámicos de YDC.

4.6 CONCLUSIONES

Se prepararon por primera vez nanocerámicos compuestos de YDC/YSZ. Para ello se empleó un proceso simple que logra evitar la interdifusión, consiguiendo al mismo tiempo altas densidades a temperaturas relativamente bajas.

La conductividad iónica de las muestras nanoestructuradas aumenta significativamente al decrecer el tamaño de cristalita. Se comprobó que este aumento es debido a que, acompañando el incremento en la difusión por borde de grano en los nanocerámicos, se produce una conexión en paralelo muy próxima a la ideal entre ambas nanofases en los nanocerámicos compuestos con menor tamaño de cristalita. Este original resultado es de gran importancia ya que muestra una nueva propiedad de los nanocerámicos para ser explotada: en cerámicos compuestos es posible lograr una conexión ideal entre las fases que los componen si éstas se encuentran en estado nanométrico.

Además, se obtuvo una mejora en las propiedades mecánicas en los nanocerámicos compuestos en comparación con los nanocerámicos de YDC, lo cual es muy importante desde el punto de vista tecnológico.

4.7 Referencias

- [1] S. G. Kim, S. P. Yoon, S. W. Nam, S. H. Hyun, S. A. Hong, *J. Power Source* **2002**, 110, 222.
- [2] S. P. Sinner, J. F. Bonnet, N. L. Canfield, K. D. Meinhart, V. L. Sprenkle, J. W. Stevenson, *Electrochem. Solid State Lett.* **2002**, 5, 173.
- [3] Y. Mishima, H. Mitsuyasu, M. Ohtaki, K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 1004.
- [4] B. Cales, J. F. Baumard, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131, 2407.
- [5] C. Leach, N. Khan, B.C. H. Steel *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 3812.
- [6] I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky, H. U. Anderson, *Solid State Ionics* **2000**, 136-137, 1225.
- [7] I. Kosacki, B. Gorman, H.U. Anderson. en: T.A. Ramanarayanan, W.L. Worrell, H.L. Tuller, A.C. Kandkar, M. Mogensen and W. Gopel, Editores, *Ionic and Mixed Conductors Vol. III, Electrochemical Society*, Pennington, NJ, **1998**, 631
- [8] H. L. Tuller, *Solid State Ionics* **2000**, 131, 143.
- [9] N. F. Uvarov, *Solid State Ionics* **2002**, 136-137, 1267

CAPITULO 5:

ALTA PERFORMANCE EN CATODOS NANOESTRUCTURADOS A PARTIR DE NANOTUBOS DE COBALTITA

5.1 Introducción

La fabricación de nanoestructuras utilizando diferentes métodos y materiales es uno de los más actuales y activos temas de interés en el campo de los materiales, es por eso que una gran variedad de nanoestructuras unidimensionales han sido fabricadas en los últimos años [1, 2]. Por ejemplo, nanotubos de carbón y de semiconductores y nanohilos metálicos son de interés por sus propiedades ópticas y electrónicas, entre otras.

En los últimos años, la síntesis de nanoestructuras de óxidos mixtos se ha investigado intensamente. En particular, recientemente, se informó la síntesis de nanotubos de manganitas y tierras raras, por medio de la técnica de llenado de poros [3, 4], como también la síntesis hidrotérmica de nanohilos monocristalinos de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ [5] y de nanocubos monocristalinos de $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ [6].

Los conductores mixtos como las manganitas y las cobaltitas tienen gran interés como electrodos en celdas de combustible de óxido sólido porque la reacción con el gas se produce en toda la superficie del electrodo, a diferencia de lo que ocurre con conductores electrónicos, para los cuales dicha reacción ocurre sólo en los puntos de contacto triple [electrodo/electrolito/gas]. La diferencia entre ambos casos se muestra en la Figura 5.1. El mayor número de puntos de reacción es importante ya que la misma resulta más eficiente. Esto vale tanto para el ánodo (en este caso el gas es el combustible) como para el cátodo (aire).

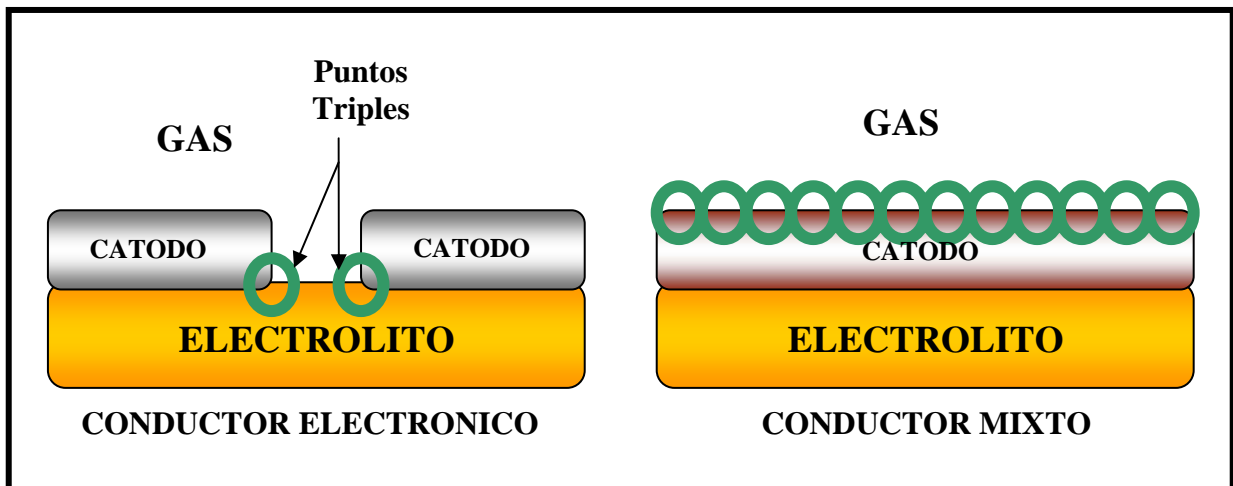


Figura 5.1: Puntos activos para las reacciones de electrodo, dependiendo de las propiedades eléctricas del mismo (conducción electrónica o mixta).

Recientemente, se ha sugerido el uso de nanotubos de manganita como cátodos para SOFCs [7]. En este trabajo Mathur et al. propusieron que las estructuras tubulares posibilitarían una mejor distribución e intercambio de gases en los electrodos. Además, es importante mencionar que mediante estas nanoestructuras pueden lograrse cátodos de alta área específica que posibilitan ampliar los sitios de reacción. Sin embargo, la utilización de nanoestructuras en las SOFCs se vería impedida debido al crecimiento de los granos a las altas temperaturas de operación, pero en las IT-SOFCs, que operan a temperaturas mucho menores, la degradación de la nanoestructura con la temperatura puede minimizarse. Las manganitas no son buenos candidatos para IT-SOFCs debido a que poseen una pobre conducción iónica en ese rango de temperaturas [8-10], por lo tanto, es conveniente cambiar por cobaltitas para esta aplicación. Actualmente, unos de los principales conductores mixtos más usados para cátodos de IT-SOFCs son las cobaltitas y cobaltoferritas: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ (LSCO) y $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (LSCFO) debido a su significativa conducción iónica y electrónica en ese rango de temperaturas.

En este capítulo, se presenta la síntesis de nanotubos de cobaltita y los resultados de la caracterización electroquímica de cátodos nanoestructurados y

altamente porosos preparados a partir de ellos mediante un método simple. Estos novedosos cátodos mostraron una excelente performance para ser utilizados en las IT-SOFCs.

5.2 Síntesis y Caracterización de Nanotubos de Cobaltita

Una técnica utilizada para la preparación de una gran variedad de micro y nanomateriales es la síntesis del material deseado dentro de los poros de una membrana porosa [11, 12]. Como las membranas que se utilizan tienen poros cilíndricos de diámetros uniformes, se obtienen nanocilindros del material que pueden ser sólidos o huecos dependiendo de las propiedades del material o de las paredes de los poros. Finalmente las nanoestructuras sintetizadas dentro de los poros pueden ser liberadas y luego recogidas.

Se preparó una solución nítrica estequiométrica 1 M de LSCO y LSCFO disolviendo en agua bidestilada los siguientes reactivos: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Para impedir la precipitación de óxidos de cobalto la solución fue mantenida a un pH ácido. Para asegurar un llenado total del volumen de los poros se usaron membranas porosas de policarbonato como filtros en un sistema de filtración. Los films porosos utilizados fueron filtros comerciales Isopore™ (Millipore) con agujeros pasantes de 800 nm de diámetro. La reacción para obtener el compuesto deseado comienza por la desnitración de los precursores confinados por medio de la acción de las microondas. Es posible producir estas reacciones sin dañar la membrana de policarbonato ajustando el tiempo y la energía aplicadas. En este caso, la desnitración se realizó en 6 minutos. Los compuestos deseados, LSCO y LSCFO, fueron obtenidos finalmente mediante un posterior tratamiento térmico en un horno estándar a 800 °C durante 10 minutos. En la Figura 5.2 puede observarse un esquema del proceso de síntesis.

Las fases cristalinas y el tamaño medio de cristalita de todas las muestras fueron evaluados por difracción de rayos mediante un difractómetro Philips PW 3710 utilizando como radiación incidente la radiación $\text{K}\alpha$ del cobre. La

microestructura y el tamaño de grano fueron obtenidos mediante: microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio Phillips 515. El área específica de todas las muestras se midió determinando la cantidad de nitrógeno adsorbido como una capa molecular en la muestra mediante un analizador Quantachrome Autosorb-1-C usando la técnica Brunauer, Emmett and Teller (BET).

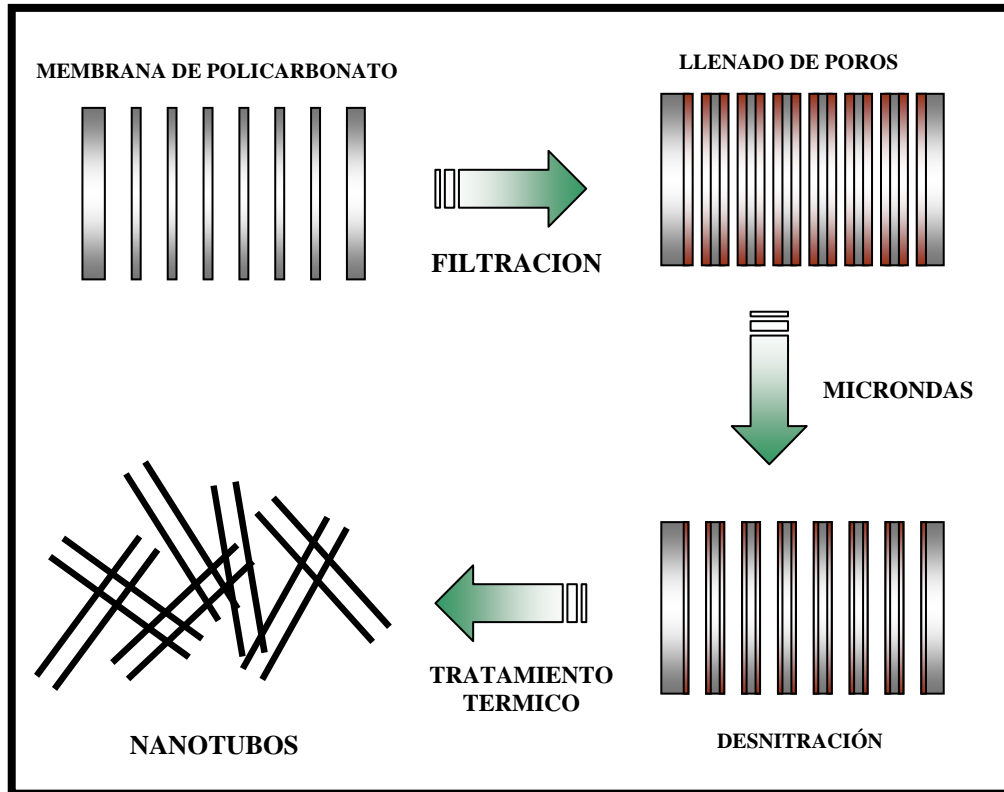


Figura 5.2: Esquema de la síntesis de nanotubos de cobaltita

En la Figura 5.3 se muestran los patrones de difracción de los nanotubos de LSCO y LSCFO y de una muestra de LSCO con igual tratamiento salvo el confinamiento. Puede verse claramente que para los nanotubos se obtiene una estructura pura del tipo perovskita, mientras que la muestra sin confinar dentro de los poros de la membrana resulta polifásica con el mismo tratamiento. En ese caso, solamente con un tratamiento posterior a 1200 °C se obtuvo la perovskita pura.

Con en los capítulos anteriores, con las salvedades mencionadas, el ensanchamiento de los picos de Bragg se asocia con la naturaleza nanométrica de las cristalitas que forman los nanotubos. El tamaño medio de cristalita se estimó mediante la ecuación de Scherrer [13], resultando de aproximadamente 20 nm.

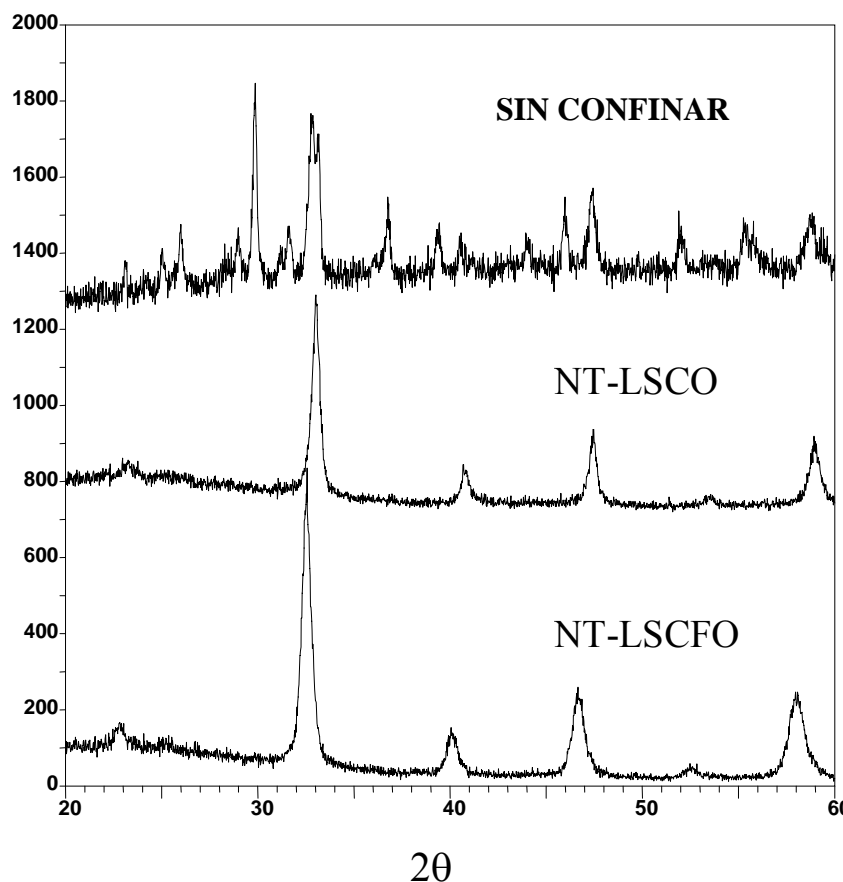


Figura 5.3: Patrones de difracción de Rayos X de una muestra sin confinar de LSCO y de nanotubos de LSCO y LSCFO.

La Figura 5.4 muestra una micrografía SEM de la muestra LSCO. Puede notarse que la forma y el tamaño de los tubos está determinado por las características de los poros de la membrana. Las dimensiones típicas obtenidas para los nanotubos fueron: 770 nm de diámetro, 80 nm de espesor de pared y entre 3 y 4 μm de largo.

Resultados preliminares de área específica para los nanotubos dieron valores de alrededor de 45 m^2/g indicando que los nanotubos están formados

por cristalitas altamente desaglomeradas ya que nanopartículas de 20 nm de cobaltitas totalmente desaglomeradas tendrían un área específica de aproximadamente 50 m²/g. Estos valores son mucho mayores que los típicos para cobaltitas comerciales (4 – 8 m²/g) y con excelente comparación respecto de reportes recientes para nanopolvos de cobaltita (35 m²/g) (14).

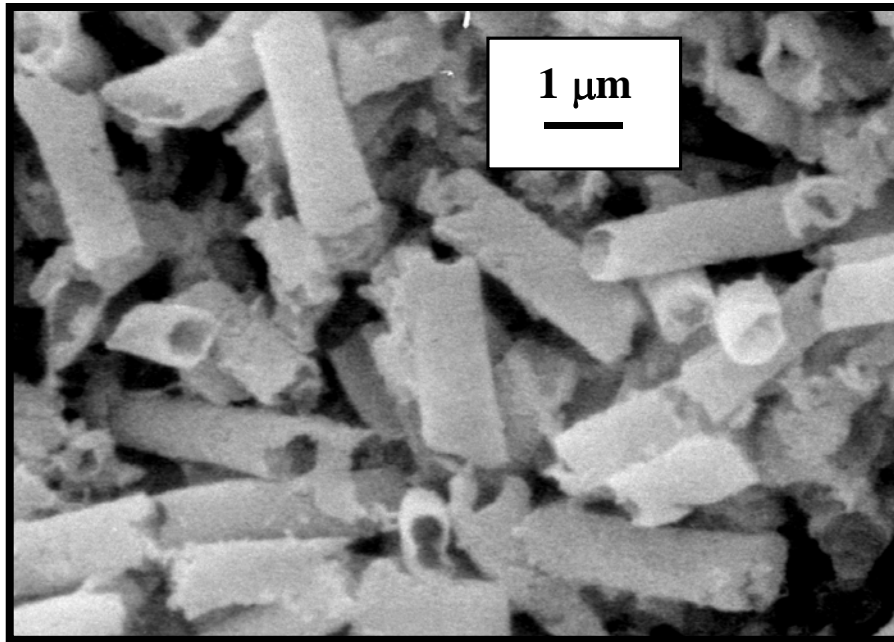


Figura 5.4. Micrografía SEM de los nanotubos de LSCO.

5.3 Fabricación y Caracterización de los Cátodos

Se prepararon como electrolitos pastillas de CeO₂-10 % molar Sm₂O₃ (SDC) (a partir de polvos comerciales Nextech prensados uniaxialmente a 200 MPa y sinterizados a 1350 °C por 2 h.) y se pintaron a pincel con una pintura realizada mezclando los nanotubos con un disolvente comercial de Nextech (NIV) y luego la capa de pintura fue secada a 50 °C al aire por 10 minutos. Los procesos empleados típicamente para adherir los electrodos a los electrolitos requieren temperaturas iguales o mayores a 1000 °C y tiempos característicos de entre 1 o 2 horas, con velocidades de enfriamiento y calentamiento lentas. Esta no es una

opción para fabricar un cátodo nanoestructurado debido a que el crecimiento de las cristalitas colapsaría la nanoestructura. Debido a esto, se intentó adherir los nanotubos al electrolito a temperaturas entre 800°C y 900°C, consiguiendo mantener la estructura tubular pero no se logró adherir los cátodos al electrolito. Por lo tanto, se necesitó idear un método original para adherir los electrodos tratando las muestras a temperaturas entre 1000°C y 1200 °C durante tiempos entre 1 y 10 minutos, con grandes velocidades de calentamiento y enfriamiento (200 °C/min). Además, es importante destacar que este método permite preparar cátodos en un tiempo muy corto, necesitando sólo algunos minutos. Este proceso deriva del método de “Fast-Firing” anteriormente utilizado para el sinterizado de cerámicos. Nuevamente, para la aplicación tecnológica de los cátodos preparados con este procedimiento, es importante evaluar su estabilidad. Si bien este tema no fue analizado en esta tesis doctoral, es importante mencionar que en este trabajo no se observaron variaciones que puedan ser atribuidas al crecimiento de los granos en el rango de temperaturas considerado (hasta 700 °C), para tiempos cortos de operación (unas pocas horas).

En la Figura 5.5, se muestra una micrografía SEM de cátodos de LSCO pintados con una proporción en masa de LSCO/NIV de 1:2, tratados (a) por 3 minutos a 1200 °C (FF1200) y (b) por 1 minuto a 1100 °C (FF1100), para su comparación.

Se observa, que ambos cátodos son altamente porosos en las meso y nano escalas, la primera debido al solvente utilizado en la pintura y la segunda por la forma tubular original. En la Figura 5.5c, se puede observar que la estructura tubular fue retenida en el cátodo tratado a 1100 °C. Después del tratamiento térmico, el tamaño de grano de los nanotubos se incrementó a 150-200 nm. El valor típico de espesor de los cátodos es de 10 µm (Figura 5.6).

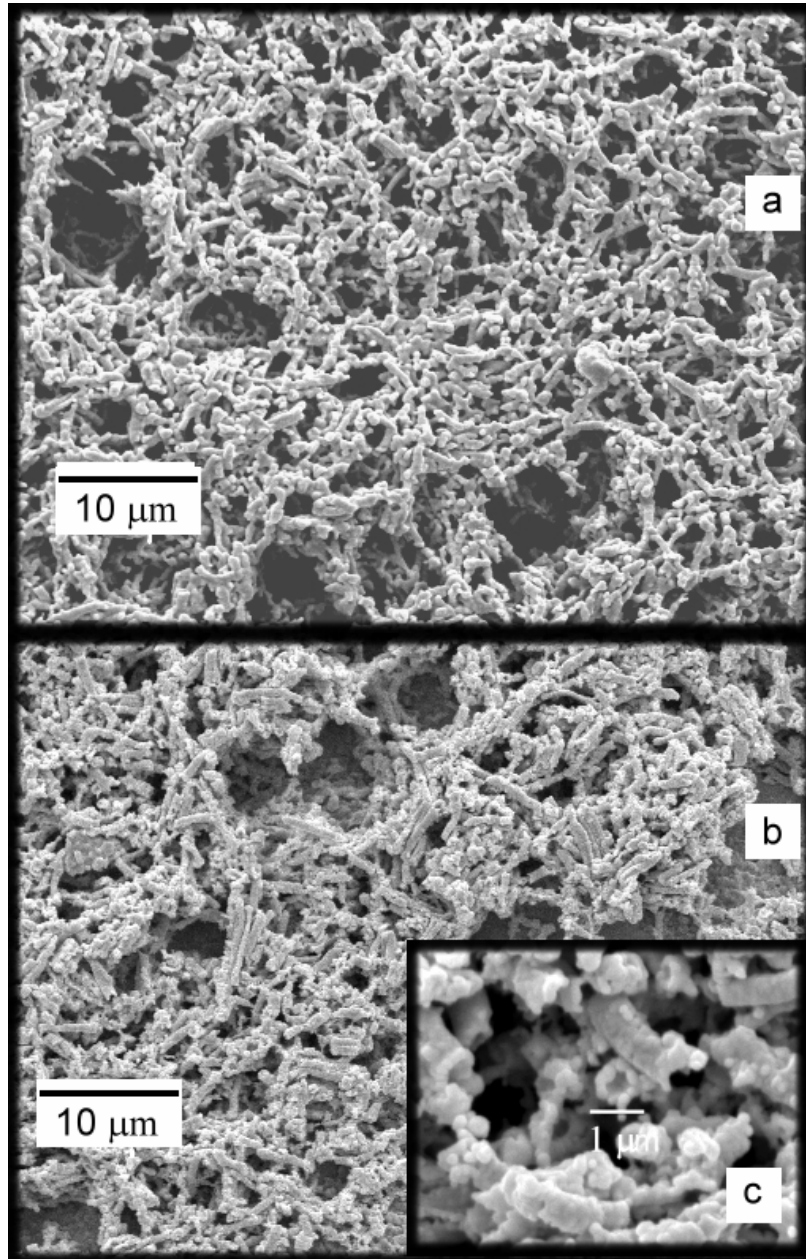


Figura 5.5. Micrografía SEM de los cátodos de LSCO pintados con una relación de LSCO/IV en masa de 1:2 y tratados por 3 min. a 1200°C (FF1200) (a) y por 1 min a 1100°C (FF1100) (b y c). En la Figura 5.3.c se observa que la estructura tubular se retiene luego del tratamiento de FF1100.

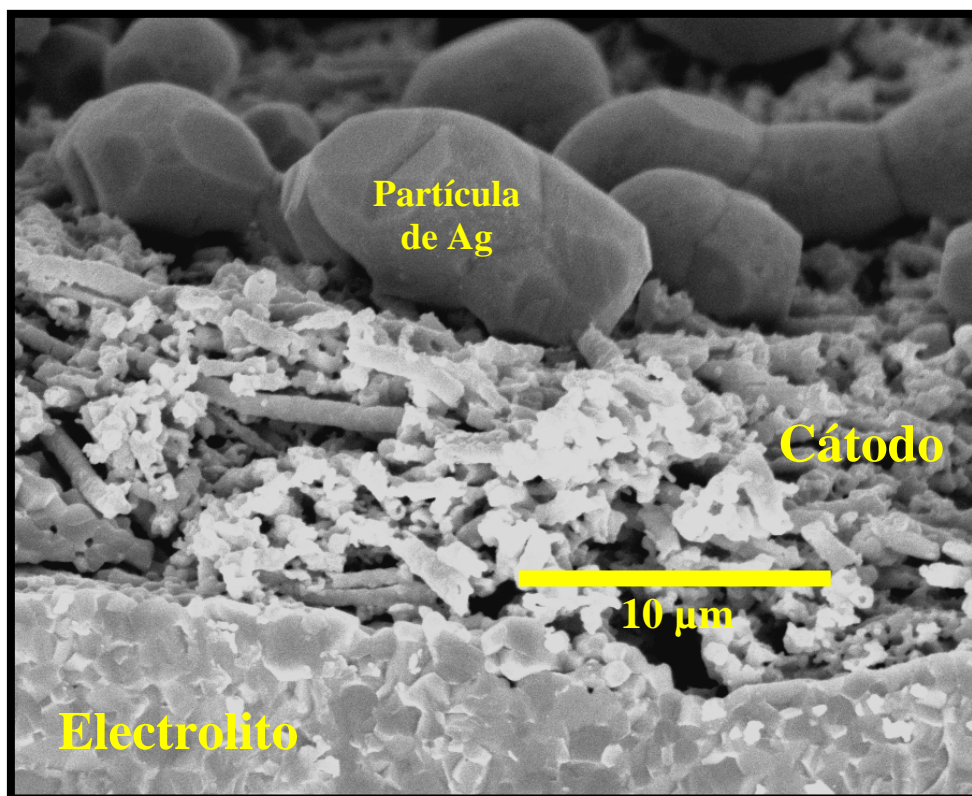


Figura 5.6: Corte transversal de la muestra FF1100, donde puede observarse de abajo hacia arriba, electrolito, cátodo y colector de plata.

Como colector de corriente se utilizó una película porosa de plata, preparada a partir de una pasta de plata comercial, tratada térmicamente a 725 °C por 30 minutos. En la Figura 5.6, se muestra un corte transversal de la muestra FF1100 en la cual se observa electrolito/cátodo/colector de plata, apreciándose que no existe interpenetración entre las capas.

Además, se mezcló pintura de nanotubos LSCO y LSCFO de proporción 1:3 con pasta comercial de Ag, resultando en una proporción en masa nanotubo/Ag de 1:30. La mezcla se pintó sobre los electrolitos y se secó al aire a 50 °C por 20 minutos y, finalmente fue tratada a 750 °C por 1 hora para adherir el cátodo sin perder la estructura tubular original.

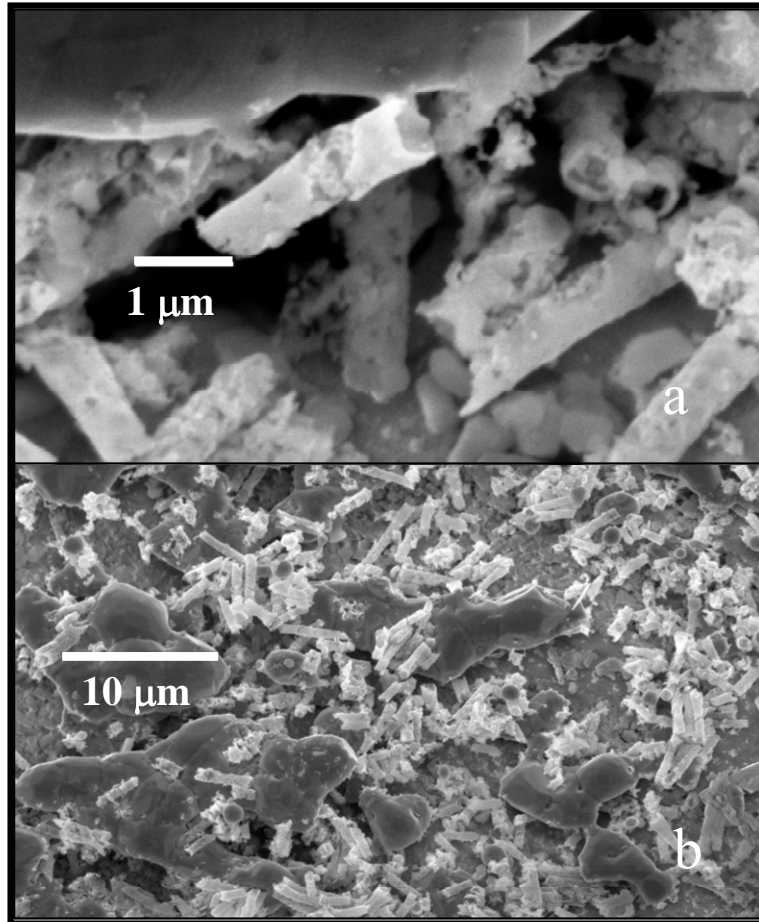


Figura 5.7. Micrografía SEM de los cátodos de LSCFO/Ag: (a) 20000X; (b) 2500X.

La Figura 5.7 muestra una micrografía SEM de los cátodos compuestos de nanotubos de LCFO/Ag. Se observan partículas de Ag relativamente grandes mezcladas con nanotubos de LSCFO, los cuales retienen su estructura original debido a la baja temperatura del tratamiento térmico necesaria para adherir el cátodo.

5.4 Propiedades Electrocatalíticas:

Para estudiar la performance de los cátodos de nanotubos, se realizaron medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica sobre una celda electroquímica simétrica LSCO/SCD/LSCO a 600, 650 y 700 °C.

Los modelos de impedancia, son la suma de resistencias de transferencia de carga e impedancias, más una impedancia química asociada a procesos sin transferencia de carga [9]. A alta frecuencia se localizan los procesos de transferencia electrónica que ocurren entre el colector de corriente y el cátodo y de transferencia iónica que ocurren entre el cátodo y el electrolito. A bajas frecuencias, los arcos resultan de una convolución de muchos factores incluyendo intercambio de oxígeno en la superficie, difusión en el sólido y difusión del gas dentro y fuera del electrodo. En la Figura 5.8 se esquematizan las reacciones en el electrodo y los arcos característicos correspondientes.

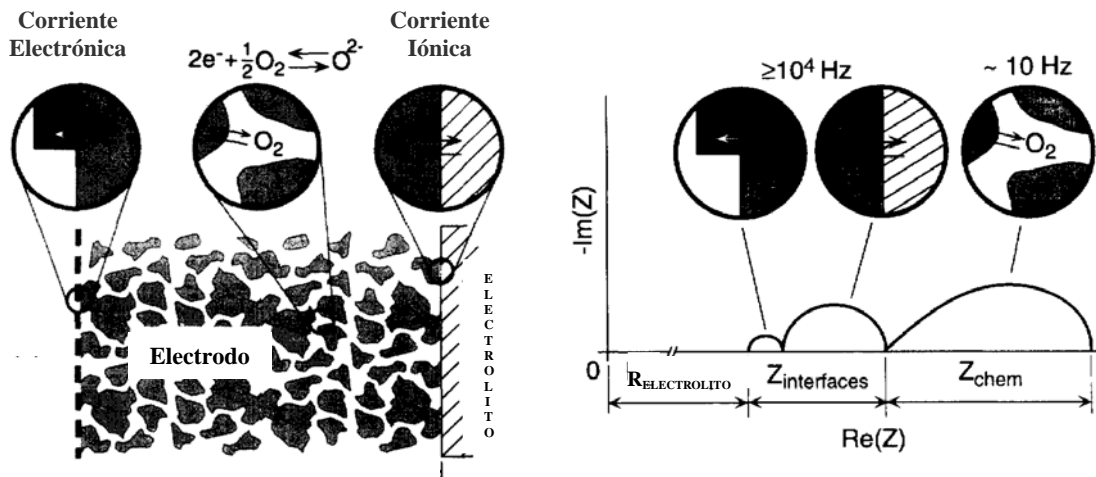


Figura 5.8. Esquema de los procesos de electrodo e impedancia

La Figura 5.9 muestra la evolución de los gráficos de Nyquist para los cátodos mostrados previamente en la Figura 5.5. La intersección a alta frecuencia (marcada como HF en la Figura 5.9) de la impedancia del electrodo sobre la parte real es la resistencia total del electrolito. Los arcos de impedancia mostrados en la Figura 5.9 son la suma de procesos de transferencia de carga más una

impedancia química [9]. La diferencia entre la intersección a baja frecuencia (indicada como LF en la Figura 5.10) y la intersección a alta frecuencia con el eje real es la resistencia específica, “Area-Specific Resistente” (ASR).

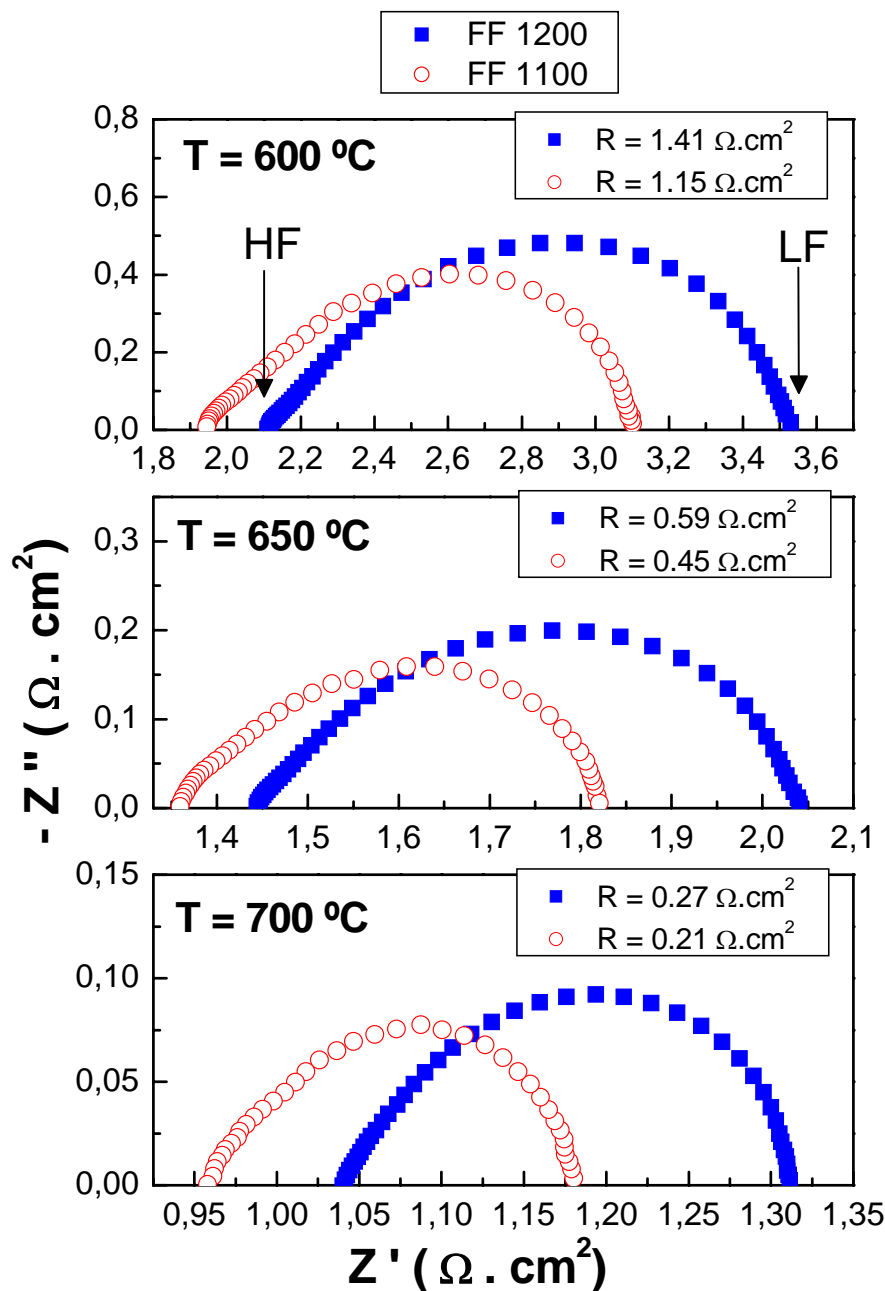


Figura 5.9. Gráficos de Nyquist, medidos en celdas simétricas LSCO/SDC/LSCO, de cátodos pintados con LSCO/IV de relación 1:2 y tratados por 3 min a 1200°C (1:2 FF1200) (■) y 1 min a 1100°C (1:2 FF1100) (○).

La reducción de la ASR entre FF100 y FF 1200 es atribuible a la reducción de los arcos de baja frecuencia, asociados con procesos no dependientes de la transferencia de carga. Esto sugiere que ha sido encontrada una arquitectura optimizada, que maximiza los sitios en los cuales puede suceder la reducción del oxígeno. Los valores de ASR logrados son sustancialmente menores que los informados en la literatura para cátodos de cobaltita de igual composición y, también, para otros cátodos basados en cobaltitas de diferente composición [8, 9, 15-19], resultando de $0,21 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ para la muestra FF1100. Los valores típicos informados en la literatura para las cobaltitas antes referidas a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ [8, 9, 15-19] están entre $0,6$ y $2 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Por lo observado en los capítulos anteriores es importante comentar que en los conductores mixtos nanoestructurados, además, de poseer un mayor número de sitios de reacción, pueden aumentar las conductividades iónica y electrónica en comparación con las de los conductores mixtos microcristalinos convencionales.

La estabilidad por largos períodos de estas estructuras huecas requerirá futuros estudios, debido al corto tratamiento térmico utilizado para adherir los cátodos. Por el momento, la estabilidad de estos materiales fue sólo probada por algunas horas.

Se prepararon también cátodos tratados por 10 minutos a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, los que mostraron alta porosidad pero valores de resistencia mayores ($0,33 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$) lo cual es atribuible a un pobre contacto entre los nanotubos. Un importante aumento en el contacto puede ser obtenido mezclando los nanotubos de LSCO con nanopulvos de LSCO o haciendo un cátodo compuesto entre nanotubos de LSCO y SDC. Por lo tanto, esta propuesta merece ser estudiada.

En el caso de los nanotubos de LSCFO no pudo ser lograda una buena adherencia del cátodo sobre el electrolito para tratamientos que permitieran conservar la estructura tubular, entonces la opción de realizar cátodos compuestos de nanotubos de LSCFO con los nanopulvos de SDC de alta sinterabilidad, que permita disminuir la temperatura del tratamiento térmico necesaria para adherir el cátodo, merece también ser estudiada.

La influencia de la relación LSCO/NIV fue también examinada: los cátodos correspondientes a LSCO/NIV con relación 1:3 y 2:3 muestran valores mayores de ASR. Por ejemplo, la ASR a 700 °C fue de 0,57 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ y 0,31 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ para las muestras con relación 1:3 FF1200 y 2:3 FF1100, respectivamente. Es destacable que se obtuvieron propiedades electrocatalíticas aceptables para cátodos preparados con bajas concentraciones de LSCO en la obtención de las pinturas.

También se evaluaron cátodos compuestos de LSCO-nanotubos/Ag y LSCFO-nanotubos/Ag, que requieren una menor temperatura para ser adheridos al electrolito. La Figura 5.10 muestra gráficos de Nyquist para LSCO/Ag y LSCFO/Ag y de la plata pura a 700 °C en aire. La ASR de los compuestos exhiben una significativa reducción en comparación con la plata pura, probablemente debido a la alta área específica de los nanotubos que es órdenes de magnitud mayor que la de la plata (el tamaño de las nanocrystalitas de los nanotubos es, aproximadamente, cien veces menor que las partículas de plata).

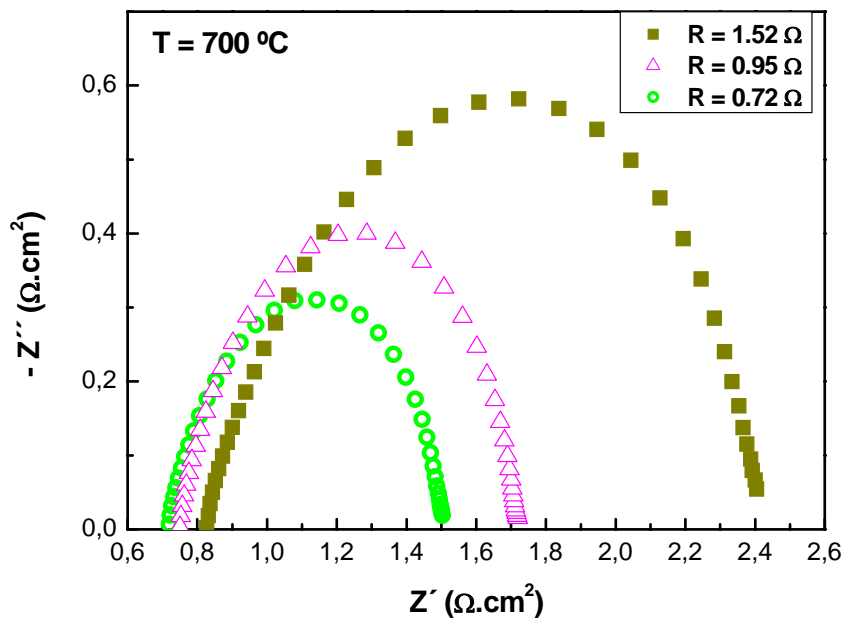


Figura 5.10. Gráficos de Nyquist de cátodos de LSCO/Ag (\blacktriangle), LSCFO/Ag (\bullet) y Ag (\blacksquare), medidos en celdas simétricas (catodo/SDC/catodo) a 700 °C en aire.

Analizando la Figura 5.10 puede observarse que el aumento en la performance de los cátodos compuestos está relacionado con la reducción de las

contribuciones de baja frecuencia, ya que estos procesos están gobernados por la morfología del cátodo, particularmente el área específica y la porosidad. La incorporación de una pequeña cantidad de nanotubos aumenta fuertemente la performance del cátodo. En otras palabras, el uso de Ag en el cátodo permite bajar la temperatura de tratamiento requerida para obtener una buena adhesión al electrolito, reteniendo la alta área específica de los nanotubos sintetizados.

5.5 CONCLUSIONES

Se puso a punto la síntesis de nanotubos de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ y $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ exitosamente, necesitando una baja temperatura para formar la fase de perovskita deseada debido a la alta área de contacto entre los precursores confinados, seguido de un aumento del intercambio de calor con el medio.

Los nanotubos de cobaltita fueron utilizados para construir una original arquitectura con una baja resistencia de polarización para cátodos de IT-SOFCs. Para ello, se ideó un método rápido y sencillo que permitió adherir los cátodos manteniendo la estructura original. La ASR de estos cátodos novedosos es mucho menor que la informada en la literatura para materiales con la microestructura convencional, resultando en valores altamente satisfactorios para aplicaciones tecnológicas. El uso de nanotubos de otros materiales conductores con mejores propiedades intrínsecas como los recientemente reportados $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ [20], puede resultar en un aumento adicional de la performance de los cátodos. Finalmente, cabe mencionar que esta novedosa arquitectura, que logra una distribución uniforme de los gases dentro y fuera del electrodo incrementando los sitios de reacción, merece ser investigada con materiales para ánodo esperando también un mejoramiento en la performance de éstos.

Además, se encontró un notable aumento de la performance en cátodos compuestos de nanotubos/Ag con una muy baja concentración de nanotubos, comparada con electrodos de Ag pura, atribuible a la muy baja temperatura

requerida en su construcción que preserva una alta área específica en los nanotubos.

Estas propiedades de los nanotubos como excelentes cátodos para IT-SOFCs, observadas por primera vez en este trabajo, resultan de suma importancia tecnológica, posibilitando una reducción en la temperatura de operación de las IT-SOFCs como también su fabricación rápida y económica.

5.6 Referencias

- [1] Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F.; Yan, H. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 353.
- [2] K. Bentley, J. S. Trethewey, A. B. Ellis, and W. C. Crone, *Nano Letters*, **2004**, *4*, 487.
- [3] P. Levy, P., A. G. Leyva, H. E. Troiani, and R. D. Sánchez, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 5247.
- [4] A. G. Leyva, P. Stoliar, M. Rosenbusch, V. Lorenzo, P. Levy, C. Albonetti, M. Cavallini, F. Biscarini, H. E. Troiani, J. Curiale, R. D. Sánchez, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3949.
- [5] D. Zhu, H. Zhu and Y.H. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2002**, *14*, L519–L524
- [6] J.J. Urban, L. Ouyang, M.H. Jo, D.S. Wang and H. Park, *Nano Letter*, **2004**, *4*, 1547.
- [7] L. Hueso, N. Mathur, *Nature* **2004**, *427*, 301.
- [8] S. J. Skinner, *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, *3*, 113.
- [9] S. B. Adler, *Solid State Ionics* **1998**, *111*, 125.
- [10] L.-W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, S.R. Sehlin, *Solid State Ionics* **1995**, *76*, 259.
- [11] R. V. Parthasarathy, K. Phani, C. R. Martin, *Advanced Materials*, **1995**, *7*, 896
- [12] M. Nishizawa, C.R. Martin, Menon, *Science* **1995**, *268*, 700

- [13] H. Klug, L. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, Nueva York **1974**, p. 618.
- [14] D. Berger et al, *Materials Letters*, **2004**, 58, 2418
- [15] N. Grunbaum, L. Dessemond, J. Fouletier, F. Prado, A. Caneiro, *Solid State Ionics* **2006**, 177, 907.
- [16] Y. Wang, H. Nie, S. Wang, T. L. Wen, U. Guth, V. Valshook, *Materials Letters*, **2006**, 60, 1174.
- [17] Y. Liu, C. Compson, M. Liu, *Fuel Cells Bulletin*. **2004**, 10, 12.
- [18] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. I. Tokuno, S. I. Yoshida, M. J. Sano, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 2888.
- [19] H. Lv, Y. Wu, B. Huang, B. Zhao, K. Hu, *Solid State Ionics* **2006**, 177, 901.
- [20] Z. Shao, S. H. Halle, *Nature* **2004**, 431, 170.

CONCLUSIONES FINALES

Varios indicadores muestran la necesidad de diseñar materiales funcionales con nuevas y optimizadas propiedades para cubrir los requerimientos que surgen del ritmo creciente de avance de la ciencia y la industria. Los materiales nanoestructurados han respondido a este desafío gracias a su especial estructura, caracterizada por granos ultrafinos y una alta densidad de interfaces, obteniendo extraordinarias propiedades que merecen ser explotadas tecnológicamente.

En este trabajo, se mostraron novedosas propiedades de este tipo de materiales para la generación de energía mediante celdas de combustible de óxido sólido operables a temperaturas intermedias (IT-SOFCs), que son unos de los principales candidatos para la generación de energía limpia convirtiendo energía química en electricidad.

Se obtuvo un importante aumento en la conductividad iónica en nanocerámicos de base-ceria y nanocerámicos de compuestos ceria/circonia comparada con cerámicos microcristalinos convencionales. En el caso de los nanocerámicos compuestos, la presencia de la fase circonia permitió mejorar en forma muy significativa las propiedades mecánicas de los electrolitos. Es preciso resaltar la importancia tecnológica de estas mejoras en la conductividad y propiedades mecánicas, donde además lograr electrolitos cerámicos nanoestructurados, fabricados mediante un método fácil, rápido y económico como el sinterizado rápido utilizado en esta tesis, resulta de suma importancia en la fabricación de IT-SOFCs comercialmente viables.

Por otra parte, se descubrió que el comportamiento de estos nanocerámicos de ceria dopada, se asemeja al de otras familias de electrolitos sólidos (materiales con portadores deslocalizados) que poseen diferentes mecanismos de conducción. En los nanocerámicos estudiados, los portadores deslocalizados fueron identificados con las vacancias libres en los bordes de grano que dominan el transporte iónico debido a su alta fracción en volumen.

Además, para el caso de los nanocerámicos compuestos, se halló en la conductividad un acoplamiento cercano al ideal de cada nanofase.

Haber encontrado el mecanismo causante del aumento en la conductividad en los nanocerámicos es fundamental para posibilitar la búsqueda y el diseño de nuevos electrolitos ultrarápidos que permitirán mejorar la performance y reducir la temperatura de operación de varios dispositivos como: SOFCs, sensores de gases, reactores electroquímicos, baterías de estado sólido, etc.

Otro importante aporte de este trabajo en el campo de las IT-SOFCs fue la síntesis de nanotubos de cobaltita y, a partir de dichos nanotubos, el desarrollo de novedosos cátodos nanoestructurados de conductores mixtos, obtenidos mediante un método simple. Dichos cátodos mostraron una alta performance posibilitando el comienzo de una nueva generación de electrodos nanoestructurados.

Prontamente, estos nanomateriales para el electrolito y el cátodo serán probados en celdas IT-SOFCs.

ANEXO :

TÉCNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS

El advenimiento de nuevas técnicas de caracterización como así también la adaptación y explotación de las ya conocidas posibilitan actualmente estudiar los nanomateriales de una manera profunda y exhaustiva.

Concerniente a la caracterización estructural de los materiales nanocristalinos, el principal objetivo es la determinación del tamaño de grano y su distribución en tamaños. La información más directa es obtenida utilizando microscopías electrónicas de transmisión (TEM) y barrido (SEM) [1] pero resulta también muy común la determinación del tamaño medio de cristalita a través de la difracción de Rayos X [2].

La dureza de un material es un parámetro mecánico que está fuertemente relacionado con la estructura y la composición de los sólidos, por lo tanto, los ensayos de dureza son asimismo de gran importancia en la caracterización de los materiales

Es también de suma importancia el estudio de las propiedades de transporte en los materiales micro y nano-cristalinos. Un acceso directo a la información sobre la difusión de partículas cargadas puede ser obtenido por la espectroscopía de impedancia electroquímica mediante la conductividad AC de los materiales [3, 4].

A continuación se detallan las principales técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS):

La espectroscopia de impedancia consiste en la medida de la resistividad compleja al actuar una corriente alterna. Este método es determinante en el estudio de la difusión en los sólidos. En los materiales policristalinos es importante diferenciar las contribuciones de las diferentes partes estructurales, como por ejemplo, material en estado volumétrico y bordes de grano, para investigar la influencia de la microestructura sobre la conductividad.

Si se aplica un voltaje AC:

$$U(\omega) = U_0 e^{i\omega t}$$

en la muestra resulta en una corriente de:

$$I(\omega) = I_0 e^{i(\omega t + \Phi)}$$

que tiene la misma frecuencia que el voltaje aplicado pero, con un desfase, Φ . La impedancia compleja, que consiste en una parte real y una parte imaginaria representadas con un componente resistivo y capacitivo, respectivamente, de la respuesta en corriente del voltaje aplicado, se define por la ley de Ohm:

$$Z(\omega) = U(\omega) / I(\omega) = Z_0 e^{-i\Phi} = Z_0 \cos\Phi - iZ_0 \sin\Phi$$

En la mayoría de los casos, la impedancia de un material puede ser descrita por un circuito equivalente simple consistiendo en resistencias, capacitancias e inductancias. La conductividad en volumen, en borde de grano dentro del electrolito y las interfaces con los electrodos pueden ser descritas por un simple circuito RC conectados en serie. Calculando la impedancia de estos circuitos equivalentes y, graficando la parte imaginaria vs. parte real, resulta en un diagrama típico de la Figura A1. Estos diagramas se denominan “Diagramas de Nyquist”

Cada componente RC corresponde a un semicírculo característico donde la frecuencia está parametrizada aumentando de derecha a izquierda.

La intersección con el eje real representa las resistividades de cada componente. La Figura A1 es una aproximación idealizada, ya que en sistemas reales los diferentes semicírculos pueden ser discriminados cuando las frecuencias características de cada uno difieren por más de tres décadas en sus frecuencias características.

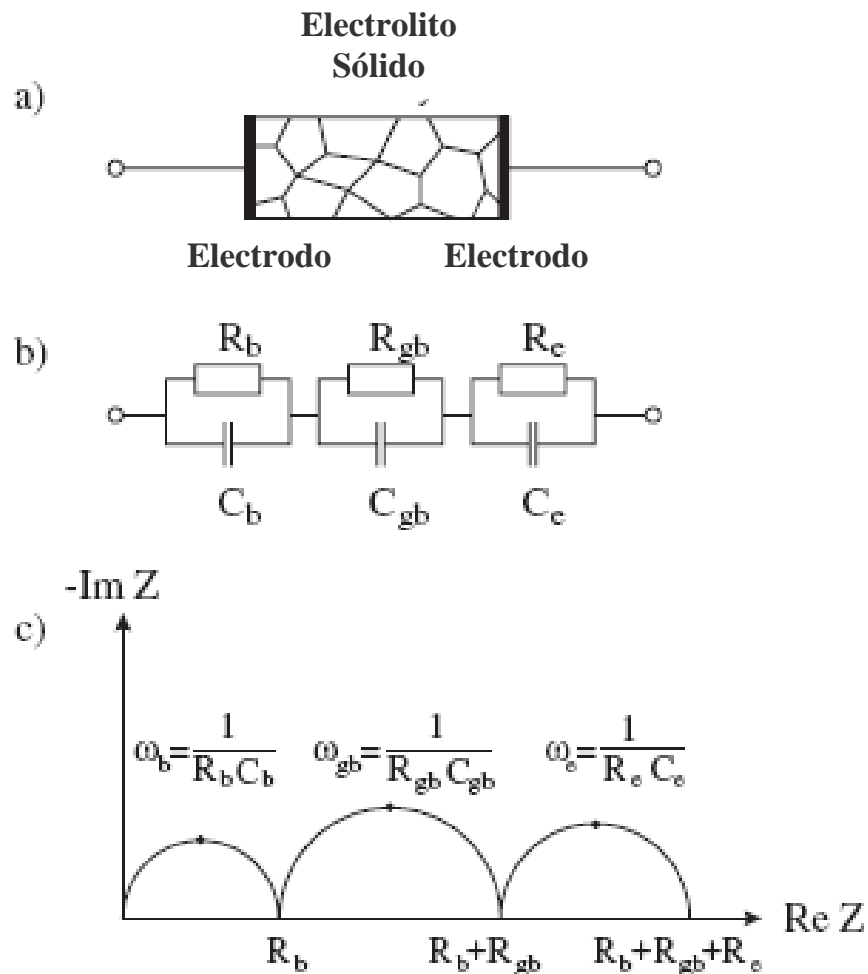


Figura A1. (a) Esquema de un electrolito sólido policristalino con contactos, (b) circuito equivalente con contribuciones intragranular (en volumen), bordes de grano y electrodos y (c) gráfico de Nyquist para el caso $\omega_b > \omega_{gb} > \omega_e$.

La respuesta AC de un electrolito o una celda electroquímica puede ser expresada, también, por cualquiera de los siguientes formalismos básicos interrelacionados:

$$\text{Admitancia Compleja: } Y^* = 1/Z^*$$

$$\text{Permitividad Compleja: } \varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$$

$$\text{Módulo Complejo: } M^* = 1/\varepsilon^*$$

De esta forma es posible encontrar una relación directa entre los cuatro formalismos:

$$M^* = i\omega C_0 Z^*$$

$$Y^* = i\omega C_0 \varepsilon^*$$

donde C_0 es la capacidad de la celda en el vacío.

En todos los casos, para realizar mediciones de conductividad, las muestras fueron preparadas de la siguiente manera: luego de determinar la densidad, las caras de las muestras cilíndricas, fueron pulidas con dos clases diferentes de papeles abrasivos de carburo de silicio. Primero con uno de 300 y luego con uno de 600. Las caras fueron lavadas con acetona y las muestras colocadas en una estufa a 100°C. Posteriormente, se depositó el electrodo, el cual fue pintado sobre ambas caras de la muestra densa. El material empleado como electrodo fue Ag.

La muestra con los electrodos pintados, fue colocada nuevamente en la estufa a 100°C durante 1 h y finalmente tratadas según el caso descrito en cada capítulo para eliminar completamente los solventes de la pintura y asegurar una buena adhesión del electrodo sobre la muestra.

Para realizar las medidas de espectroscopia de impedancia se empleó el siguiente montaje experimental:

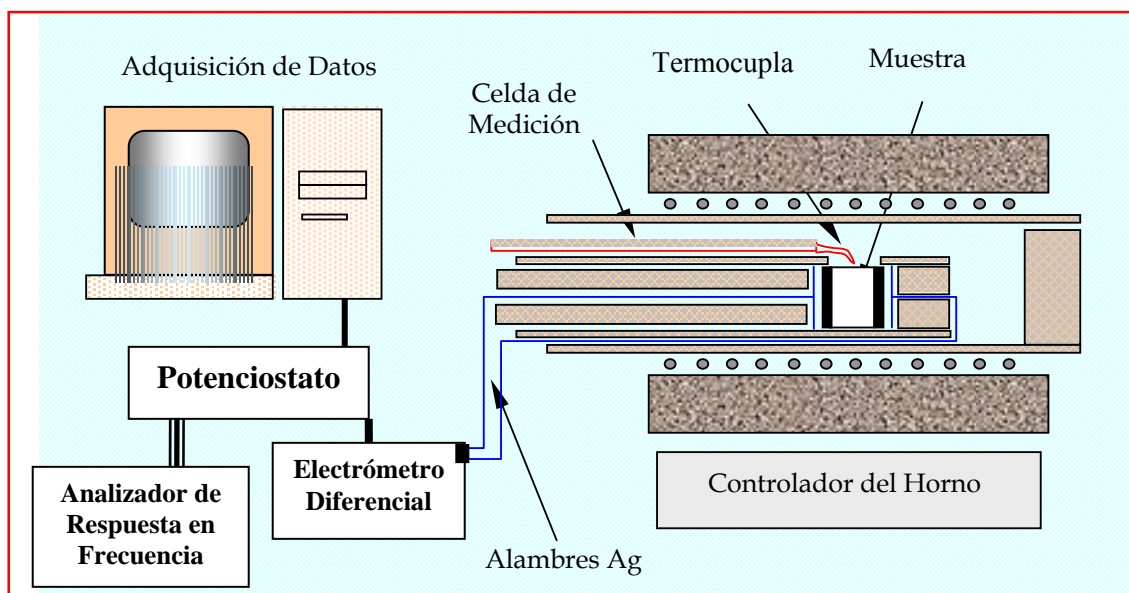


Figura A2 : Esquema del dispositivo experimental para las mediciones de Impedancia

En todos los casos, para realizar el análisis de circuito eléctrico equivalente se empleo el programa *Z View 2*.

Difracción de Rayos X (XRD):

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente aplicada para la caracterización de materiales cristalinos. El método ha sido tradicionalmente usado para análisis cualitativo y cuantitativo de fases y para la determinación de la estructura cristalina. En años recientes, sus aplicaciones han sido extendidas a la determinación de imperfecciones en la estructura y medidas de tensiones residuales. El método de Rietveld consiste en ajustar teóricamente los parámetros cristalográficos, microestructurales e instrumentales al perfil completo del difractograma. Luego los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico. En la determinación de la estructura cristalina el método de Rietveld, juega un papel importante debido a su capacidad de determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra.

Además, a partir del ancho de los picos en los patrones de difracción de rayos X se puede determinar el tamaño medio de cristalita, L_0 . La aproximación más simple es emplear la ecuación de Scherrer [2]:

$$L_0 = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta$$

donde K es una constante del orden de la unidad, dependiente de la forma de las cristalitas (0.89 para forma esférica), λ es la longitud de onda de la radiación X, θ es el ángulo de difracción y β es el ancho a la mitad de altura de las líneas de XRD después de la corrección instrumental.

Ensayo de Dureza (Hv):

El ensayo de dureza es uno de los más empleados en la selección y control de calidad de los materiales. El más usado es la resistencia a la penetración de una herramienta de determinada geometría. El ensayo de dureza es simple, y de alto rendimiento ya que no destruye la muestra y es particularmente útil para evaluar propiedades de los diferentes componentes estructurales del material. Los métodos existentes para la medición de la dureza se distinguen básicamente por la forma de la herramienta empleada (penetrador), por las condiciones de aplicación de la carga y por la propia forma de calcular (definir) la dureza. La elección del método para determinar la dureza depende de factores tales como tipo, dimensiones de la muestra y espesor de la misma. El ensayo de dureza Vickers (Hv) es muy difundido ya que permite medir dureza en prácticamente todos los materiales independientemente del estado en que se encuentren y de su espesor. El procedimiento emplea un penetrador de diamante en forma de pirámide de base cuadrada. Tal penetrador es aplicado perpendicularmente a la superficie cuya dureza se desea medir, bajo la acción de una carga P . Esta carga es mantenida durante un cierto tiempo, después del cual es retirada y medida la diagonal d de la impresión que quedó sobre la superficie de la muestra. Con este valor y utilizando tablas apropiadas se puede obtener la dureza Vickers, que está caracterizada por Hv y definida como la relación entre la carga aplicada y el área de la superficie lateral de la impresión resultante según la siguiente fórmula [5]:

$$Hv = 1,8544 P / d^2$$

donde P es la fuerza aplicada, d es el promedio de las dos diagonales de la indentación y 1,8544 es una constante que se relaciona con la geometría del indentador de diamante utilizado.

Referencias:

- [1] R. Sinclair, H. Li, J. Risner, U. Kwon, J.U. Huh, R.W. Chin, K.H. Min. *Journal of Ceramic Processing Research*. **2004**, 5, 5
- [2] H. Klug, L. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, Nueva York **1974**, p. 618.
- [3] N. Bonanos, B. C. H. Steele, E. P. Butler, W. B. Jonson, W. L. Worrell, D. D. Macdonald, M. C. H. McKubre, en *Impedance Spectroscopy, emphasizing solid materials and systems* (Ed.: J. R. Macdonald), Wiley, Nueva York, **1987**.
- [4] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West, *Advanced Materials*, **1990**, 2, 132
- [5] D. Chicot, D. Mercier, F. Roudet, K. Silva, M.H. Staia, J.Lesage. *Journal of the European Ceramic Society*. **2007**, 27, 1905