



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

Tesis para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

**“Estudio de las propiedades eléctricas de
conductores de iones de oxígeno basados en
 $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ y en $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ ”**

Programa en Ingeniería Química

PRESENTA:

ANGÉLICA DEOLARTE CARREÓN

ASESOR:

Dr. HUGO JOAQUÍN ÁVILA PAREDES

2014

AGRADECIMIENTOS

A Dios por prestarme la vida y poder lograr uno de los tantos objetivos que tengo planteados en la vida.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de este proyecto.

A mi mami Soledad Carreón y a mi mana Madai Deolarte por la confianza y el apoyo incondicional recibido en los momentos adversos.

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I) y especialmente al personal del Área en Ingeniería Química por las facilidades brindadas a lo largo de mis estudios en el posgrado.

Al Dr. Hugo J. Ávila Paredes, asesor de esta tesis, por las innumerables reuniones, discusiones y apoyo brindado a lo largo de este trabajo.

Al Dr. Ricardo de la Torre por todas aquellas pláticas y estimulaciones (tanto personales como académicas) a lo largo de la realización de esta tesis.

Al M.C. Hirepan Chávez Cárdenas por todas aquellas pláticas y enseñanzas, que de algún modo están presentes en este trabajo.

A la Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine, a la Dra. Patricia Castillo Ocampo, al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado (profesor titular de la UNAM, C.U.) y al técnico Víctor Hugo Lara por la facilidad y acceso al equipo de trabajo en sus respectivos laboratorios.

Contenido

RESUMEN	V
NOTACIÓN	VII
LETRAS GRIEGAS	VII
SUBÍNDICES	VII
ABREVIATURAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABLAS	XIII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ENERGÍAS RENOVABLES PARA EL ABASTECIMIENTO ENERGÉTICO DE LA SOCIEDAD.	1
1.2. CELDAS DE COMBUSTIBLE Y PRINCIPIO DE OPERACIÓN	3
1.3. TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE	4
1.4. DISEÑOS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)	6
1.4.1. PLANAR	7
1.4.2. TUBULAR	7
1.4.3. MONOLÍTICO	8
1.5. MATERIALES UTILIZADOS EN LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)	9
1.5.1. ÁNODO	10
1.5.2. CÁTODO	10
1.5.3. INTERCONECTORES	11
1.5.4. SELLADORES	12
1.5.5. ELECTROLITO	12
1.6. MECANISMOS DE CONDUCCIÓN IÓNICA EN EL ELECTROLITO	12
1.6.1. VÍA VACANCIAS	13
1.6.2. VÍA INTERSTICIOS	13
1.7. MATERIALES COMO ELECTROLITOS CONDUCTORES DE IONES DE OXÍGENO PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO ÓXIDO SÓLIDO (SOFC).	13
1.7.1. ESTRUCTURA OXI-CUSPIDINA	14
1.8. ESTADO DEL ARTE DE LOS DIFERENTES ELECTROLITOS CON ESTRUCTURA OXI-CUSPIDINA.	15
2. HIPOTESIS	22

3. OBJETIVOS.	22
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	23
4.1. SÍNTESIS DE $Nd_4(Ga_{2(1-x)}Ge_{2x}O_{7+x}\square_{1-x})O_2$	23
4.2. SÍNTESIS DE $La_4(Ga_2O_7\square)O_2$	24
4.2.1. PREPARACIÓN DE CELDAS SIMÉTRICAS CON ELECTRODOS REVERSIBLES	24
4.3. CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	25
4.4. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	25
4.5. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA	26
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
5.1. CONDUCTORES DE IONES DE OXÍGENO BASADOS EN SOLUCIONES SÓLIDAS DE ÓXIDOS DE ND Y GA DOPADOS CON GE	28
5.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	29
5.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	31
5.2.3. EDS	35
5.2.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA	38
5.2.5. CAPACITANCIAS Y CONSTANTE DIELECTRICA	40
5.2.6. CONDUCTIVIDAD IÓNICA TOTAL	47
5.2.7. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD IÓNICA TOTAL	50
5.2.8. CONDUCTIVIDADES DE INTERIOR Y FRONTERA DE GRANO	52
5.2. CONDUCTORES DE IONES DE OXÍGENO BASADOS EN SOLUCIONES SOLIDAS DE LA Y GA.	57
5.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	57
5.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	58
5.2.3. EDS	59
5.2.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA	60
5.2.5. CAPACITANCIAS Y CONSTANTE DIELECTRICA	61
5.2.6. CONDUCTIVIDAD IÓNICA TOTAL	62
5.2.7. CONDUCTIVIDAD DE INTERIOR Y FRONTERA DE GRANO	65
6. CONCLUSIONES	69
7. ANEXOS	71
7.1. TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLES	71
7.1.1. CELDAS DE COMBUSTIBLE ALCALINAS (AFC)	71
7.1.2. CELDAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA POLIMÉRICA (PEMFC)	71
7.1.3. CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC)	71

7.1.4.	<i>CELDA DE COMBUSTIBLE DE CARBONATO FUNDIDO (MCFC)</i>	72
7.2.	ESTRUCTURA DE ALGUNOS CONDUCTORES CERÁMICOS PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO OXIDO SÓLIDO.	72
7.2.1.	<i>ESTRUCTURA FLUORITA</i>	72
7.2.2.	<i>ESTRUCTURA PEROVSKITA</i>	73
7.2.3.	<i>ESTRUCTURA ΔBi₂O₃ Y Bi₄VI₄O₁₁.</i>	74
7.2.4.	<i>ESTRUCTURA LA₂MO₂O₉ (LAMOX)</i>	74
7.3.	FUNDAMENTOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X	74
7.4.	FUNDAMENTOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	76
7.5.	FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA	78
	REFERENCIAS	83

RESUMEN

En la actualidad, el desarrollo de nuevos materiales electrolíticos, para su aplicación en celdas de combustible tipo óxido sólido (SOFC's) que operen a temperaturas en un intervalo de 500 a 700 °C se ha intensificado. Se han reportado distintos óxidos conductores de iones de oxígeno como candidatos prometedores, entre ellos cerámicos con estructura oxi-cuspidina.

El presente trabajo de investigación se centró principalmente en la caracterización eléctrica vía espectroscopia de impedancia del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$), cuyas muestras se sinterizaron mediante un método de complejación de iones citratos. Las muestras fueron dopadas con cationes tetravalentes (Ga^{4+}) generando de esta manera intersticios. Se observó que conforme aumentó el contenido de Ge, aumentó la conductividad iónica total.

La principal contribución que se hizo en este estudio fue determinar el aporte de interior y frontera de grano a la conductividad total, ya que en la mayoría de los trabajos reportados no se ha hecho este tipo de análisis. Al analizar esas propiedades específicas en los materiales, se pudo concluir que las fronteras de grano presentan un carácter resistivo con respecto al interior de grano. Los valores de conductividad específica de fronteras de grano y sus respectivas energías de activación son consistentes al respecto.

También se analizaron las propiedades eléctricas de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ y para este sistema, la conductividad específica de frontera de grano también mostró que las fronteras de grano tienen un carácter resistivo con respecto a la total, aunque este efecto disminuye considerablemente a temperaturas mayores a los ~600 °C, lo cual también ocurre en el sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$.

Como conclusión, para aplicaciones a temperaturas intermedias, respecto a conductividad eléctrica, se prefieren muestras con menor número de fronteras de grano. Con respecto al contenido de Ge en el sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$, las

muestras con mayor conductividad iónica total fueron con $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{1.75}\text{Ge}_{0.25}\text{O}_{7.125}\square_{0.875})\text{O}_2$ y $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{1.5}\text{Ge}_{0.50}\text{O}_{7.25}\square_{0.75})\text{O}_2$.

NOTACIÓN

A	Área transversal
C	Capacitancia
CPE	Elemento de fase constante
d	Distancia entre electrodos
e^-	Electrón
L	Tamaño de grano
n	Número de iones móviles por unidad de volumen
q	Magnitud de carga eléctrica de un ion
R	Resistencia eléctrica
Q	Elemento de fase constante en código Boukamp

Letras Griegas

δ	Espesor de una frontera de grano
ε	Constante dieléctrica
ε_0	Permitividad del vacío
μ_i	Movilidad de iones
σ_i	Conductividad iónica
ω	Frecuencia angular

Subíndices

B	Interior de grano
GB	Frontera de grano

ABREVIATURAS

AFC	Celda de combustible alcalina
DER	Resina Epóxica
DMAE	Dimetilaminoetanol
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
ERL	Vinyl dióxido de ciclohexeno
<i>GDC</i>	$Ce_xGd_{(1-x)}O_y$
<i>GSC</i>	$Gd_xSr_{(1-x)}CoO_3$
<i>GSM</i>	$Gd_{(1-x)}Sr_xMnO_3$
LSGM	$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}$
MCFC	Celda de combustible de carbonato fundido
Ni-YSZ	Níquel con zirconia estabilizada con itria
NOx	Óxidos de nitrógeno
NSA	(2-nonen-1-il) Anhídrido succínico
PAFC	Celda de combustible de ácido fosfórico
PEMFC	Celda de combustible con electrolito de membrana polimérica
ScSZ	Zirconia estabilizada con escandio
SDC	Ceria dopada con Samario ($Ce_xSm_{(1-x)}O_y$)
SOFC	Celda de combustible tipo óxido sólido
SOx	Óxidos de azufre
YB-Cu	$YBa_2Cu_3O_7$
YCCF	$Y_{(1-x)}Ca_xCo_yFe_{(1-y)}O_3$

YSCF $Y_{(1-x)}Sr_xCo_yFe_{(1-y)}O_3$

YSZ Zirconia estabilizada con itria

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribución del consumo energético mundial en el año 2012 ³ .	2
Figura 2. Esquema de una celda de combustible ⁴ .	4
Figura 3. Esquema del diseño planar para las celdas de combustible tipo óxido sólido ⁴ .	7
Figura 4. Esquema del diseño tubular para las celdas de combustible tipo óxido sólido ⁴ .	8
Figura 5. Esquema del diseño monolítico para las celdas de combustible tipo óxido sólido ³ .	9
Figura 6. Estructura oxi-cuspidina ($\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$) que muestra cadenas de octaedros (NdO_6) compartiendo el borde y grupos Ga_2O_7 (poliedros de cara abierta) ⁹ .	15
Figura 7. Gráfico tipo Arrhenius de la conductividad iónica total de algunos conductores de iones oxígeno con estructura oxi-cuspidina, donde C=método citrato y Hs=método reacción en estado sólido.	21
Figura 8. Patrón de difracción de rayos-X de las diferentes muestras del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$). También se muestra el patrón de la base de datos del ICDD (International Centre for Diffraction Data) con número de tarjeta 31-0879 señalada en rojo.	29
Figura 9. Imágenes de SEM de la superficie desbastada de la muestra con 0 % at de germanio.	31
Figura 10. Imágenes de SEM de la superficie desbastada de la muestra con 15 % at de germanio.	31
Figura 11. Imágenes de SEM de la superficie desbastada de la muestra con 20 % at de germanio.	32
Figura 12. Imágenes de SEM de la superficie desbastada de la muestra con 25 % at de germanio.	32
Figura 13. Imágenes de SEM de la superficie desbastada de la muestra con 50% at de germanio.	33
Figura 14. a) Imagen de SEM de la superficie desbastada de la muestra con 15 % at Ge. b) Espectro de EDS obtenido de la región mostrada en a.	34
Figura 15. a, c y e son imágenes de SEM de la superficie desbastada de las regiones para el análisis de EDS. b, d y f son los espectros correspondientes.	33
Figura 16. Diagramas de Nyquist de muestras del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$) a 775 °C en aire. Nota: sobre los diagramas se indican en notación científica valores de frecuencias en Hz.	38
Figura 17. Gráfica de capacitancia del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$ en función de la temperatura.	41
Figura 18. Grafica de capacitancia del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{1.85}\text{Ge}_{0.15}\text{O}_{7.075}\square_{0.925})\text{O}_2$ en función de la temperatura.	42

Figura 19. Gráfica de capacitancia del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{1.8}\text{Ge}_{0.20}\text{O}_{7.10}\square_{0.90})\text{O}_2$ en función de la temperatura.	43
Figura 20. Gráfica de capacitancia del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{1.75}\text{Ge}_{0.25}\text{O}_{7.125}\square_{0.875})\text{O}_2$ en función de la temperatura.	44
Figura 21. Gráfica de capacitancia del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{1.5}\text{Ge}_{0.50}\text{O}_{7.25}\square_{0.75})\text{O}_2$ en función de la temperatura.	45
Figura 22. Gráfica de conductividad iónica total del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$).	48
Figura 23. Energía de activación de la conductividad iónica total en función del contenido de germanio.	50
Figura 24. Gráfico tipo Arrhenius de la conductividad de interior de grano del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$).	51
Figura 25. Gráficos tipo Arrhenius de la conductividad de frontera de grano del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$).	53
Figura 26. Energías de activación de las conductividades de interior de grano para el sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$).	54
Figura 27. Energías de activación de las conductividades de frontera de grano para el sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$).	55
Figura 28. Patrón de difracción de rayos-X de la muestra $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$.	57
Figura 29. Imágenes de SEM de la superficie desbastada de la muestra de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$ sinterizada a 1400 °C durante 48 horas.	58
Figura 30. a) Imagen de SEM de la superficie desbastada de la muestra $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$ de donde se obtuvo el análisis de EDS. b) Espectro de EDS de la muestra de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$.	55
Figura 31. Espectros de Nyquist de las muestras $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$ y $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$ a 775 °C.	59
Figura 32. Gráfica de capacitancia del sistema $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$ en función de la temperatura.	61
Figura 33. Gráfica de conductividad total de los sistemas $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$ y $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$ en función de la temperatura.	62
Figura 34. Gráficos tipo Arrhenius de las conductividades de interior de grano para ambos sistemas $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$ y $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$.	64
Figura 35. Gráficos tipo Arrhenius de las conductividades de frontera de grano para ambos sistemas $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$ y $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$.	65
Figura 36. Gráfico tipo Arrhenius de las conductividades total, de interior y de frontera de grano de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$.	66

Figura 37. Estructura tipo Fluorita ³ .	71
Figura 38. Estructura tipo Perovskita ¹⁹ .	71
Figura 39. Difracción de rayos X por los planos atómicos de un cristal ⁴ .	73
Figura 40. Esquema de las radiaciones, que son producto de diversas interacciones de un haz de electrones con una muestra sólida ²¹ .	75
Figura 41. Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del laboratorio central de la UAM-I.	76
Figura 42. Voltaje de entrada y corriente de respuesta para un capacitor ¹⁷ .	77
Figura 43. Representación vectorial de los componentes (real e imaginario) de la impedancia ¹⁷ .	78
Figura 44. Diagrama de Nyquist de un resistor y un capacitor en paralelo ¹⁷ .	80
Figura 45. Esquema de un espectro de impedancia con la respuesta de interior (semicírculo izquierdo) y frontera de grano (semicírculo derecho) ¹⁷ .	75

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Principales características de los diferentes tipos de celdas de combustible ^{4,5} .	5
Tabla 2. Dimensiones, volumen y densidad relativa de las 5 muestras.	28
Tabla 3. Tamaños de granos de las muestras del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$).	33
Tabla 4. Resultados del análisis químico por EDS de la muestra con 15 % at. de germanio.	35
Tabla 5. Resultados del análisis químico por EDS de la muestra con 15 % at. de germanio (análisis puntual).	36
Tabla 6. Valores de constante dieléctrica del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$).	46
Tabla 7. Valores de conductividad iónica total del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$).	49
Tabla 8. Dimensiones, volumen y densidad relativa de la muestra $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$.	56
Tabla 9. Resultados del análisis químico por EDS de la muestra de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$.	58
Tabla 10. Valores de conductividad iónica total de los sistemas $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$ y $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$.	63
Tabla 11. Energías de activación de las muestras $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$ y $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$.	63
Tabla 12. Valores de energías de activación de las conductividades de interior y frontera de grano de los sistemas $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$ y $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$.	67

1. INTRODUCCIÓN

El presente proyecto de investigación se encuentra enmarcado en el área de desarrollo de materiales para celdas de combustible tipo óxido sólido. Por ello, en este capítulo se describe el contexto en el que se desarrollan las celdas de combustible en relación con el consumo de energías no renovables a nivel mundial y sus consecuencias. También se explica el funcionamiento de las celdas de combustible y se incluye información sobre diferentes diseños de estas celdas. Luego, se incluyen resultados de la investigación bibliográfica realizada sobre materiales cerámicos empleados como electrolitos en celdas de combustible tipo óxido sólido.

1.1. Energías Renovables para el Abastecimiento Energético de la Sociedad.

Durante el siglo XIX creció vertiginosamente la demanda energética, debido al incremento en el número de seres humanos con un nivel de vida cada vez más elevado, lo que ha provocado el problema de asegurar abastecimiento de electricidad para todos y especialmente para las generaciones futuras. Al satisfacer los requerimientos energéticos con fuentes no renovables, se han generado problemas como el agotamiento de los combustibles fósiles, además de contaminación y el calentamiento global causado por las emisiones de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono (CO_2). Frente a esta compleja situación es necesario desarrollar procesos y sistemas de conversión energética basados en fuentes de energía renovables. También se requiere de un esfuerzo por integrar la energía producida por estos nuevos métodos en las redes de distribución de las denominadas formas de producción de energía tradicionales¹.

La mayor parte de la energía eléctrica que se utiliza actualmente proviene de combustibles fósiles, siendo las reservas de estos limitadas. Las grandes cantidades que se consumen de petróleo (88.9 millones de barril por día, al 2012²), son consecuencia principalmente de la demanda energética en la industria, el comercio, las instituciones gubernamentales, agricultura, entre otras¹.

La Figura 1 muestra el porcentaje de consumo mundial de energía por sector energético.

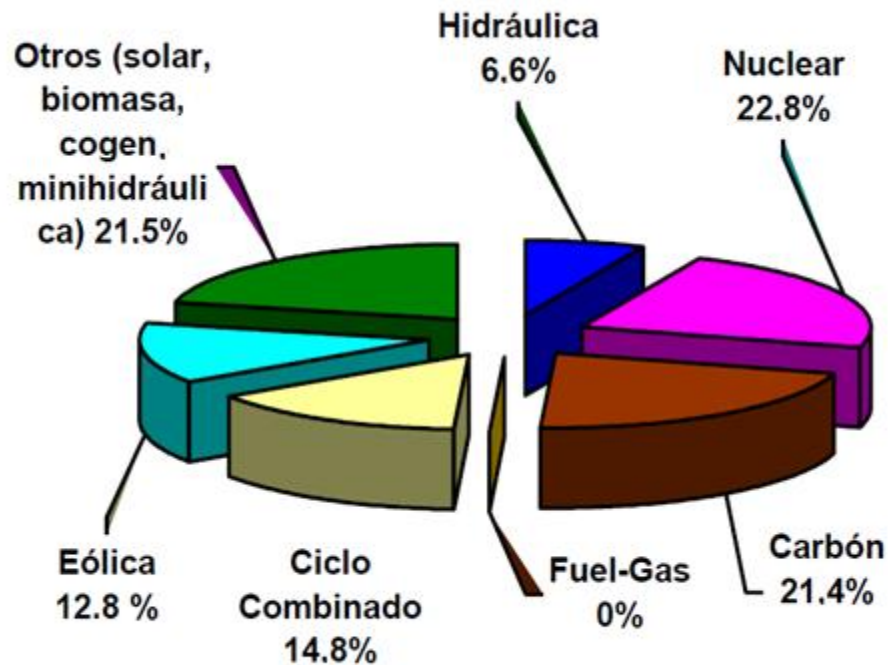


Figura 1. Distribución del consumo energético mundial en el año 2012³.

Los diferentes tipos de energías renovables que más uso representan a la sociedad son el gas natural con el 14.8% del abastecimiento mundial y la energía eólica con el 12.8 % del abastecimiento energético mundial. Sigue la energía hidráulica con el 6.6 % y el 21.5 % corresponde a otras fuentes como solar, biomasa, entre otras. Sin embargo, la tasa de crecimiento anual de algunos sectores (nuclear e hidráulica) va aumentando alrededor del 8% y 6 % respectivamente con respecto al 2011. Mientras que la energía nuclear y el carbón representan el 22.8 y el 21.4 % como energías alternativas³.

Las energías renovables podrían contribuir a resolver los problemas medioambientales si fueran capaces de reemplazar de manera significativa el uso de los combustibles fósiles¹. La solución a los problemas energéticos actuales no sólo consiste en

el desarrollo de procesos y sistemas basados en fuentes de energías renovables, sino en disminuir la cantidad de contaminantes emitidos al ambiente. En este contexto, en que se busca garantizar la sustentabilidad, las celdas de combustible son una buena opción, ya que son dispositivos que permiten obtener energía eléctrica a partir de reacciones químicas (Red-Ox) con eficiencias de hasta el 70 % en combinación con otros sistemas de calor o turbinas de gas (sistemas de cogeneración). Las emisiones de este tipo de celdas electroquímicas dependen principalmente del combustible alimentado a las mismas. Si se alimenta hidrógeno puro, los productos de la celda son agua, electricidad y calor.

1.2. Celdas de Combustible y Principio de Operación

Una celda de combustible es un sistema en el cual, a partir de reacciones electroquímicas, se obtiene energía eléctrica. Estas celdas consisten principalmente en dos electrodos (un cátodo y un ánodo) separados por un electrolito que permite el transporte de iones pero que impide el paso de electrones. El combustible, por ejemplo hidrógeno, se alimenta de forma continua al ánodo donde se oxida (Ecuación 1, ver Figura 3)⁴.



Los electrones producidos se envían a un circuito externo que une al ánodo con el cátodo y en el que se aprovecha la electricidad. El oxidante (generalmente oxígeno) es alimentado al cátodo donde se reduce (Ecuación 2, ver Figura 2) aceptando los electrones transportados del circuito externo⁴.



En el caso de electrolitos conductores de iones de oxígeno (O^{2-}), estos son conducidos a través del electrolito del cátodo al ánodo, donde reaccionan con el combustible (Ecuación 1). La fuerza impulsora para la difusión iónica a través del electrolito, es la diferencia de presión parcial del oxígeno y la diferencia de potencial o voltaje, que existen entre el ánodo y cátodo⁴.

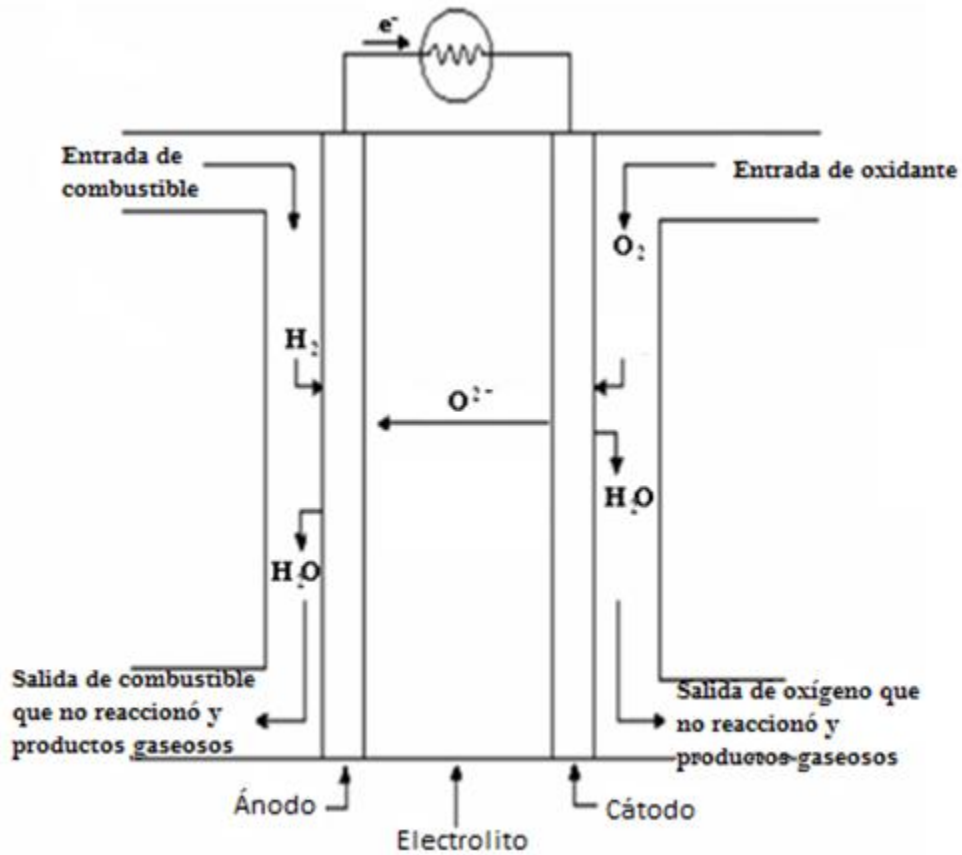


Figura 2. Esquema de una celda de combustible⁴.

La reacción global que resume las reacciones que están presentes en una celda de combustible, es parecida a la de combustión (Ecuación 3), con la diferencia de que en lugar de luz y calor se obtiene electricidad y calor.



1.3. Tipos de Celdas de Combustible

Existe una gama extensa de celdas de combustible; estas celdas se pueden clasificar con base en el tipo de material con que está hecho el electrolito. En la Tabla 1 se muestran las principales características de los diferentes tipos de celdas de combustible.

Tabla 1. Principales características de los diferentes tipos de celdas de combustible^{4,5}.

Tipo de Celda	Ion Móvil	Intervalo de temperatura de operación (°C)	Combustible	Potencia (MW)	Eficiencia (%)	Eficiencia con co-generación (%)	Electrodos basados en Pt/Ru
PEMFC	H ⁺	60-100	H ₂ (CO <10ppm)	>0.25	~70		Sí
AFC	OH ⁻	70-120	H ₂ puro		70		Sí
PAFC	H ⁺	160-220	H ₂ (<0.5 %)	0.2-10	50	~85	Sí
MCFC	(CO ₃) ²⁻	600-700	Hidrocarburos	0.25-100	50	65	No
SOFC	H ⁺ , O ²⁻	500-1000	Hidrocarburos	1-500	60	85	No

Además de la clasificación por tipo de material electrolítico, las celdas de combustible se dividen en dos categorías, las de bajas y alta temperatura de operación. En las de bajas temperatura se encuentran las celdas de combustible de membrana polimérica (PEMFC, por sus siglas en inglés), las alcalinas (AFC, por sus siglas en inglés) y las de ácido fosfórico (PAFC, por sus siglas en inglés). Estas celdas operan a temperaturas no mayores a 220 °C y los iones móviles que se difunden a través del electrolito son H^+ o OH^- (ver Tabla 1). Debido a la baja temperatura a la que operan estas celdas, se requiere que el combustible alimentado sea puro, ya que los electrodos pueden envenenarse por la adsorción irreversible de SO_x y NO_x o nitratos de amonio. Cuando se alimentan hidrocarburos, puede requerirse de un reformado externo al hidrocarburo alimentado, alargando de esta manera la vida media del ánodo. Debido a su peso y baja temperatura de operación, estas celdas tienen aplicaciones móviles. Dentro de las celdas que operan a altas temperaturas, las PAFC se pueden implementar en sistemas de co-generación, de manera que se alcancen eficiencias de hasta 85 % y potencias que van de 0.25 a 100 MW. Las celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC, por sus siglas en inglés) y las de tipo óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés) operan en un intervalo de temperaturas de 500 a 1000 °C. El ion móvil para las MCFC es $(CO_3)^{2-}$ mientras que para las SOFC puede ser H^+ o bien O^{2-} . Debido a su alta temperatura de operación, pueden alimentarse directamente con hidrocarburos. Estas celdas de combustible se puede implementar en

sistemas de co-generación con una eficiencia de $\sim 85\%$. De estas celdas se puede obtener potencias hasta de 500 MW; de ahí que sus aplicaciones principales sean estacionarias. Otra ventaja que ofrecen estas celdas de combustible, a diferencia de las de baja temperatura, es que no requieren de un catalizador basado en platino y rutenio, haciéndolas menos costosas respecto a los electrodos⁵.

1.3.1. Celdas de Combustible Tipo Óxido Sólido (SOFC)

El electrolito de estas celdas es un óxido sólido conductor de iones, ya sea de H^+ o de O^{2-} ; debe ser denso (impermeable a los gases). Los electrodos también son óxidos sólidos o soluciones de óxidos sólidos, pero deben ser conductores mixtos, es decir, deben ser capaces de conducir iones y electrones, además de porosos para permitir la difusión de gases. Los materiales más comúnmente utilizados son zirconia estabilizada con itrio (YSZ) como electrolito; $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}$ (LSGM) como cátodo y Ni disperso en YSZ como ánodo⁴.

Se pueden utilizar diferentes combustibles para su funcionamiento, tales como hidrógeno, metano y otros hidrocarburos. Las celdas de combustible tipo óxido sólido en sistemas de cogeneración alcanzan una eficiencia de hasta 85 %. Debido a que las celdas de combustible tipo óxido sólido operan a una temperatura $\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ se tienen problemas de degradación de los materiales que constituyen el “stack” o sistema de celdas de combustible, entre ellos, los interconectores y selladores. Esta problemática genera principalmente el aumento de costos durante la fabricación, ya que se buscan materiales que soporten la temperatura de operación. Es por eso que se requiere disminuir la temperatura de operación con el fin de reducir los costos de estos sistemas, además de aumentar el tiempo de vida de las interconexiones metálicas y reducir el tiempo de puesta en marcha de las SOFC en aplicaciones móviles⁴.

1.4. Diseños de las Celdas de Combustible Tipo Óxido Sólido (SOFC)

Los diseños de las celdas de combustible son tres: planar, tubular y monolítico. A continuación una descripción de estos diseños⁴.

1.4.1. Planar

En esta configuración, los tres componentes principales (cátodo, ánodo y electrolito) son láminas delgadas, como se muestran en la Figura 3. La geometría de estas láminas puede ser cuadrada, rectangular, circular o hexagonal. Este diseño es el más común debido a que es posible reducir el espesor del electrolito hasta valores cercanos a 15 μm (cuando la celda está soportada en el ánodo), con el objetivo de disminuir su contribución a la resistencia total de la celda. La ventaja de estos arreglos es la relativa facilidad en la fabricación de los componentes planos que constituyen la celda. En contraste, el principal problema de las celdas planares es que requieren de selladores entre las láminas para evitar el mezclado de los gases, y es que algunos materiales utilizados como selladores o los mismos componentes llegan a reaccionar entre sí, a la temperatura en que éstas operan, generando compuestos que disminuyen el desempeño de las celdas⁴.

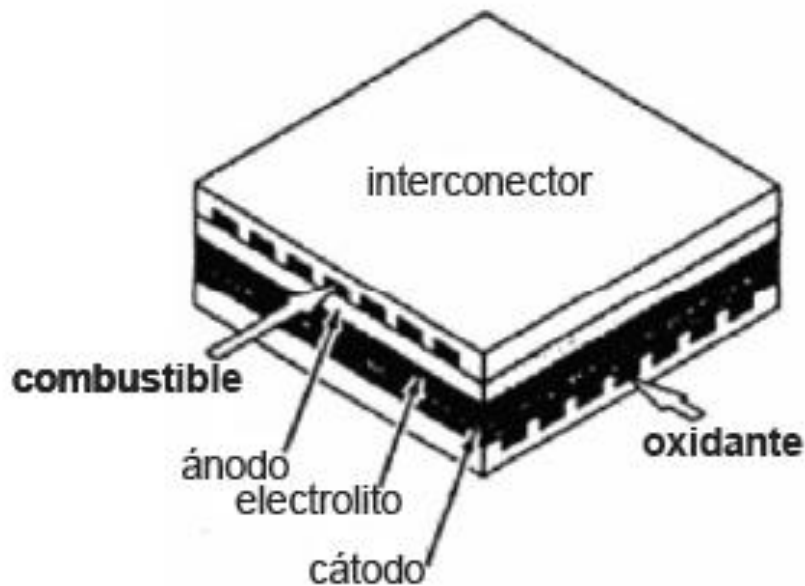


Figura 3. Esquema del diseño planar para las celdas de combustible tipo óxido sólido⁴.

1.4.2. Tubular

Se considera que el diseño tubular (Figura 4) constituye la más avanzada tecnología. Existen sistemas de celdas con esta configuración las cuales, presentan

eficiencias alrededor del 53 % y potencias de 200 kW por poco más de 20,000 horas de vida media. Sin embargo estos diseños aún no se comercializan debido a la alta resistencia inducida por la geometría de las celdas y, por su interconexión compleja y la dificultad para su apilamiento. Los diseños tubulares pueden variar en su diámetro y van desde 5 a 15 mm. Existen celdas con menor tamaño denominada microtubulares. La ventaja de los diseños con grandes diámetros es que no requieren un sellado de alta temperatura para separar el oxidante del combustible. Por otro lado, como desventaja para este tipo de diseños con respecto a la planar, es que el gas recorre una gran trayectoria a lo largo del dispositivo, ocasionando mayor resistencia en el mismo⁵.

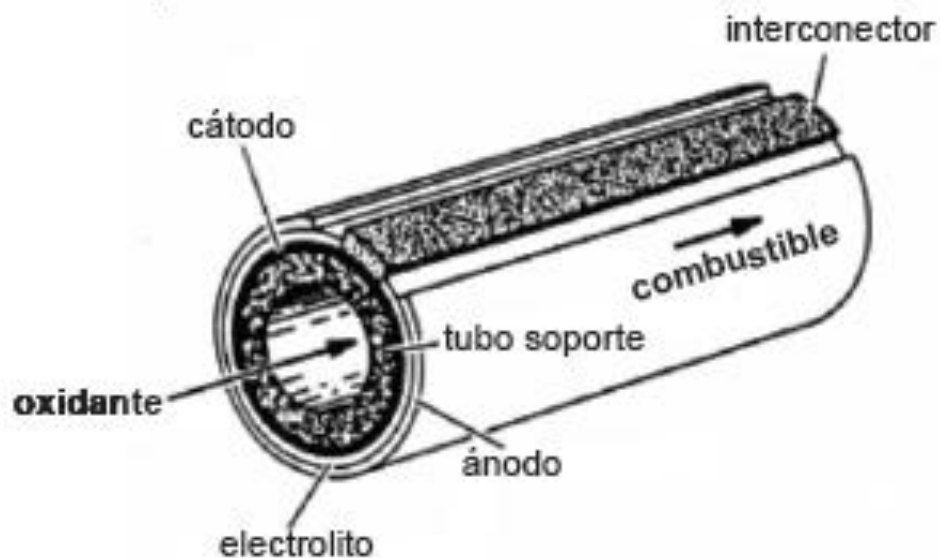


Figura 4. Esquema del diseño tubular para las celdas de combustible tipo óxido sólido⁴.

1.4.3. Monolítico

Los componentes de este tipo de celdas de combustible están formados por una triple capa (ánodo-electrolito-cátodo) colocada en forma de zig-zag y unida a celdas idénticas por un material de interconexión (Figura 5). Así se forman una serie de túneles o canales por los que circulan el oxidante y el combustible en direcciones paralelas o perpendiculares⁴.

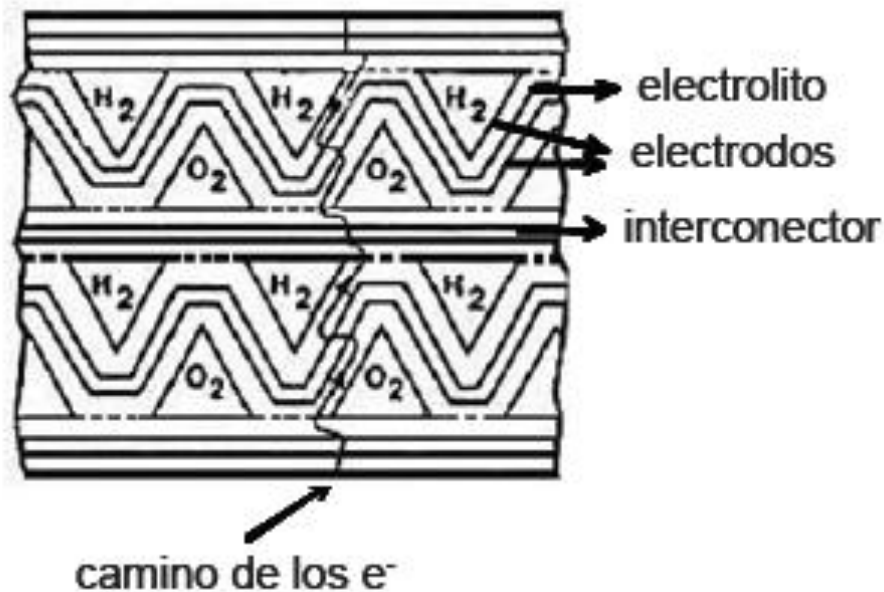


Figura 5. Esquema del diseño monolítico para las celdas de combustible tipo óxido sólido³.

Cada tipo de celda tiene que ser diseñada para obtener la densidad de corriente eléctrica y diferencias de potencial deseadas con las mínimas pérdidas energéticas posibles, además debe tener buena integridad mecánica, de manera que no haya tensiones ni problemas con el ensamblaje de los componentes a la temperatura que opera. Debe estar bien sellada, para evitar el mezclado de los gases que se alimentan a la celda, y asegurar una distribución homogénea del combustible y oxidante entre las cámaras (anódica y catódica, respectivamente) además de la difusión de los iones de oxígeno a través del electrolito. También debe procurarse una distribución térmica lo más homogénea posible, ya que los gradientes de temperatura pueden provocar esfuerzos en los componentes durante el calentamiento o enfriamiento de los componentes.

1.5. Materiales Utilizados en las Celdas de Combustible Tipo Óxido Sólido (SOFC)

A continuación se mencionan los materiales comúnmente utilizados en los distintos componentes de las celdas de combustible tipo óxido sólido y algunas de sus características.

1.5.1. Ánodo

En las celdas de alta temperatura de operación se utiliza el cermet de $NiO - YSZ$, en el cual el Ni es la fase conductora de electrones, mientras que YSZ conduce los iones; los poros de este compuesto permiten la difusión del gas. En la superficie de los ánodos porosos hay sitios activos para la reacción de oxidación del combustible. Los electrones se transportan desde el sitio de reacción a los interconectores.

Algunos metales, como Ni , Co y metales nobles, se pueden utilizar como componentes del ánodo para su uso en las SOFC's. Estos no deben reaccionar cuando se suministre el combustible. La conductividad del cermet (cerámico-metal) es fuertemente dependiente del contenido de Ni y de su microestructura. También se han hecho pruebas con Ru , el cual es menos susceptible a la deposición de carbono⁵.

Para el caso de celdas de combustible que funcionan a bajas temperaturas, se utilizan ánodos basados en ceria dopada. Estos materiales muestran conductividad iónica y electrónica aceptable en atmósferas reductoras. La adición de metales nobles como Pt , Rh , Pd y Ru ayudan para las reacciones de reformado de los hidrocarburos. Estos metales tienen elevada resistencia a la deposición de carbón, permitiendo el suministro directo de hidrocarburo seco al ánodo⁶.

1.5.2. Cátodo

Uno de los materiales que se utilizan en el cátodo para las SOFC's es el óxido de indio (In_2O_3) dopado con estaño, ofreciendo una excelente conductividad eléctrica. La desventaja que tiene dicho material es que es muy costoso aunque sea termodinámicamente estable. Su alto costo conlleva a la búsqueda de otros materiales. Algunos metales nobles o bien óxidos con conductividad electrónica (generalmente conductores mixtos) se han probado como cátodos. Sin embargo algunos son inadecuados debido a su alto costo entre ellos Pt , Pd y Ag ; esto sin contar las diferencias en el coeficiente de expansión térmica e incompatibilidad con el electrolito. Actualmente las manganitas de lantano ($LaMO_3$, $M = Co, Mn, Fe$) con estructura perovskita, son utilizadas⁵.

La plata se considera como un material para el cátodo de baja temperatura, ésta tiene una alta conductividad y una buena propiedad catalítica para la reducción del oxígeno. La desventaja de este elemento es que la plata tiende a sinterizar incluso a temperaturas próximas a 600 °C⁴.

Otros materiales utilizados como cátodos para celdas de combustible a bajas temperaturas son GSC ($Gd_xSr_{(1-x)}CoO_3$ ($x \approx 0.8$)) y GSM ($Gd_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ ($x \approx 0.3 - 0.6$)). Estos materiales tienen pocas posibilidades de tener una reacción desfavorable con el electrolito de GDC . Otros cátodos que se utilizan comúnmente en celdas de combustible a temperaturas medianas (~ 800 °C) son $YSCF$ ($Y_{(1-x)}Sr_xCo_yFe_{(1-y)}O_3$ ($y = 0.7, x \approx 0.3 - 0.8$)), $YCCF$ ($Y_{(1-x)}Ca_xCo_yFe_{(1-y)}O_3$ ($y = 0.2, x \approx 0.1 - 0.7$)) y $YB - Cu$ ($YBa_2Cu_3O_7$). El tipo $YSCF$ se utiliza con un electrolito de SDC ($Ce_xSm_{(1-x)}O_y$ ($y \approx 1.9, x \approx 0.8$))⁶.

1.5.3. Interconectores

Los interconectores tienen la función de conducir la corriente eléctrica producida en la celda al circuito externo. Debido a que la temperatura de operación en las celdas de combustible tipo óxido sólido convencionales es de alrededor de 1000 °C, estos tienen que estar fabricados con materiales cerámicos como la cromita de lantano ($LaCrO_3$), ocasionando que se eleven de forma considerable los costos de fabricación⁴.

Por los problemas relacionados con las altas temperaturas que ya han sido mencionados, en los últimos años se han propuesto materiales que permitan operar las celdas a temperaturas intermedias (500 – 700 °C). Las ventajas de que estos dispositivos operen a temperaturas menores son las siguientes⁵:

- a) Posibilidad de usar acero inoxidable como colector de corriente.
- b) Mejorar la estabilidad química individual de los componentes.
- c) Reducir el desarreglo de cada componente debido a la expansión térmica.
- d) Reducir la posibilidad de fracturas.

1.5.4. Selladores

Algunos materiales para el propósito de sellado son vidrios que contienen $La_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 - SrO$. Estos selladores tienen como ventaja el mejorar la durabilidad, la cual depende de la configuración en el stack, aun cuando empeoran la conductividad de la celda⁴. Algunos requerimientos son los siguientes⁵:

- Estabilidad térmica y química a las condiciones de operación de la celda.
- Compatibilidad con el electrolito y los electrodos.
- Expansión térmica próxima al de los demás componentes (electrolito y electrodos).

1.5.5. Electrolito

Los electrolitos aplicables a las SOFC's requieren de ciertas especificaciones, que a continuación se enlistan⁵.

- Únicamente debe transportar iones de oxígeno o protones, ya que otro tipo de conducción (electrones o agujeros) reducirían la movilidad de los iones oxígeno y provocarían un corto circuito, afectando la eficiencia de la SOFC.
- Alta conductividad iónica ($\sim 0.1-1 \text{ Scm}^{-1}$).
- Compatibilidad en términos de expansión térmica con los electrodos.
- Estabilidad química de la fase a las condiciones de fabricación, de arranque y de operación de la celda.
- La reacción entre los componentes de la celda debe ser mínimo durante el tiempo de operación de la misma, ya que las reacciones secundarias pueden envenenar electrodos y electrolitos reduciendo el rendimiento global de la celda.
- La capa del electrolito debe ser lo suficientemente delgada para que la resistencia óhmica se minimice, pero al mismo tiempo gruesa para evitar que se fracture durante los ciclos térmicos debido a la contracción y expansión.

1.6. Mecanismos de conducción iónica en el electrolito

Existen dos tipos de mecanismos por los cuales se puede llevar a cabo la conducción iónica en electrolitos tipo óxido sólido, vías vacancias e intersticios.

1.6.1. Vía Vacancias

El proceso de conducción iónica en sólidos cristalinos está influenciado por la presencia de defectos en la red cristalina. Las vacancias en la red cristalina se pueden crear dentro del cristal en función de la temperatura o en su defecto, se crean como consecuencia de la compensación de carga, cuando los sitios normales de los cationes son sustituidos por cationes aliovalentes; el grado de sustitución catiónica aliovalente influye en la concentración de vacancias aniónicas. Los movimientos iónicos están presentes bajo la influencia de un campo eléctrico a través de la red, utilizando los espacios vacíos o vacancias. La velocidad de conducción de iones se describe por:

$$\sigma_i = nq\mu_i \quad (4)$$

donde σ_i ($S\text{m}^{-1}$) es la conductividad iónica, n (m^{-3}) es el número de iones móviles por m^3 en la red cristalina, q (C) es la magnitud de la carga eléctrica del ion considerado y μ_i ($\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$) es la movilidad de los iones. El movimiento iónico en la red puede estar relacionado con el coeficiente de difusión iónica⁵.

1.6.2. Vía Intersticios

El mecanismo por intersticios en las redes cristalinas toma lugar cuando los átomos van desde una posición intersticial a otro lugar desocupado sin desplazar a ninguno de los átomos de la red cristalina. Para que el mecanismo intersticial sea efectivo, el tamaño de los átomos que se están difundiendo, deben ser más pequeños que los átomos de la matriz⁷, así un ion intersticial salta a una posición equivalente adyacente.

1.7. Materiales como Electrolitos Conductores de Iones de Oxígeno para Celdas de Combustible Tipo Óxido Sólido (SOFC).

Entre los conductores iónicos utilizados como electrolitos sólidos de celdas de combustible tipo óxido sólido, se han estudiado aquéllos con estructuras como la fluorita, por ejemplo $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$, (YSZ), $(\text{CeO}_2)_{0.8} - (\text{GdO}_{1.5})_{0.2}$; perovskita, como $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ y aurivillius como $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{5.5-\delta}$ ($M = \text{Cu}, \text{Ni}; 0.07 \leq x \leq 0.12$). Otros materiales reportados con alta conductividad iónica presentan una

estructura tipo oxi-cuspidina⁴. A continuación se describe detalladamente la estructura oxi-cuspidina (en el apéndice F se incluyen las descripciones de otros tipos de estructuras).

1.7.1. Estructura Oxi-Cuspidina

El mineral arquetipo de estos materiales es $Ca_4(Si_2O_7)(OH, F)_2$ (grupo espacial $P2_1/a$) con los siguientes parámetros $a = 10.906 \text{ \AA}$, $b = 10.521 \text{ \AA}$, $c = 7.518 \text{ \AA}$ y $\beta = 109.3^\circ$. Así los minerales del grupo cuspidina pueden ser descritos por la fórmula $M_4(Si_2O_7)(O, OH, F)_2$, donde M son los cationes en coordinación octaédrica. Esta estructura se puede describir como un entramado de cadenas de poliedros CaO_7/CaO_8 que a su vez comparten aristas y son paralelas al eje a con grupos tetraédricos disilicatos, $Si_2O_7^{6-}$, que unen dichas cadenas a través de los vértices³. La fórmula estructural de la cuspidina se describe mejor como $Ca_4(Si_2O_7\Box_1)(OH, F)_2$, mostrando la posición vacante dentro de la estructura cristalina^{4,8}. Para el caso en específico de $Nd_4Ga_2O_9$ es posible sustituir iones de Ga^{3+} por iones de Ge^{4+} (es decir, dopar con Ge), con lo que para conservar la electroneutralidad del material, se expulsa de la red cristalina un ion de O^{2-} por cada dos iones de Ge^{4+} generando de esta manera intersticios y disminuyendo las vacancias. La siguiente ecuación en notación Kröger-Vink presenta la formación de vacancias y huecos en la red cristalina.



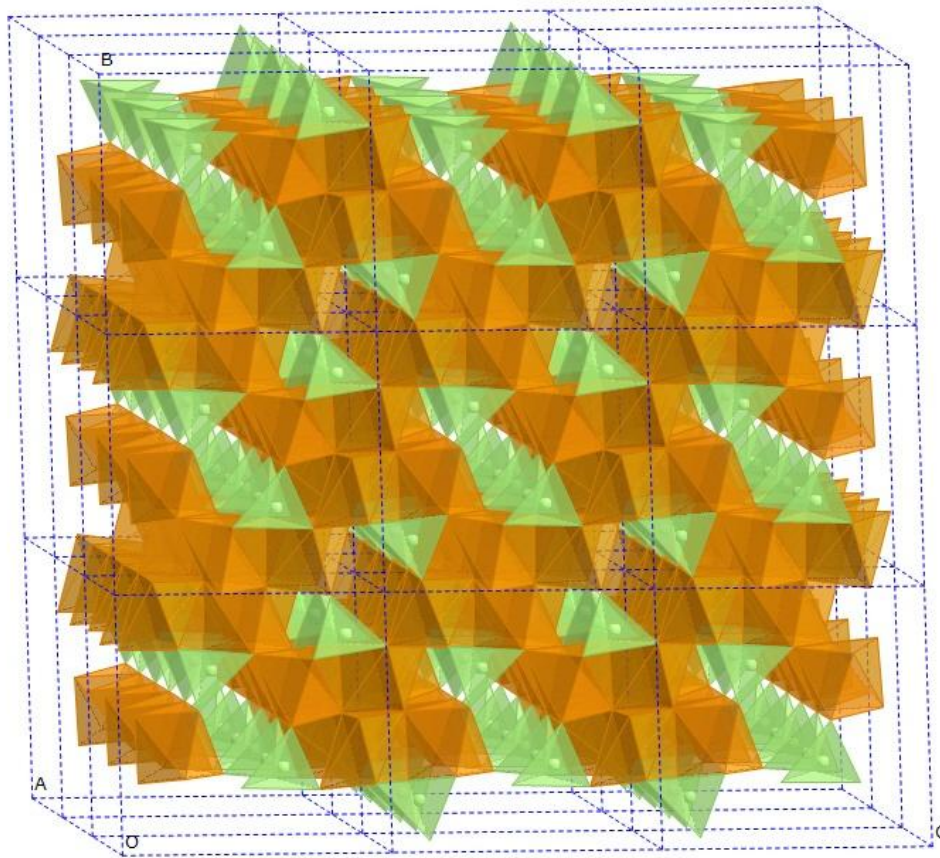


Figura 6. Estructura oxi-cuspidina ($Nd_4Ga_2O_9$) que muestra cadenas de octaedros (NdO_6) compartiendo el borde y grupos Ga_2O_7 (poliedros de cara abierta)⁹.

1.8.Estado del Arte de los Diferentes Electrolitos con Estructura Oxi-Cuspidina.

Diversos investigadores han desarrollado nuevos materiales con estructura tipo oxi-cuspidina y determinado sus propiedades eléctricas. Estos materiales se consideran candidatos prometedores para ser utilizados como electrolitos en celdas de combustible tipo óxido sólido.

Martín-Sedeño *et al.*^{4,10} estudiaron la conductividad iónica del sistema $Gd_4(Al_{2-x}Ge_xO_{7+x/2}\square_{1-x/2})O_2$ donde se sustituyeron iones de Al^{3+} por iones de Ge^{4+} en el compuesto $Gd_4(Al_2O_7\square_1)O_2$ y con ello aumentar las vacancias, aumentando así la conductividad iónica del material. La síntesis de los compuestos se realizó mediante

reacción en estado sólido partiendo de los óxidos como precursores. Se identificó un cambio en la estructura cristalina del material, pasando de monoclinica a ortorrómbica a partir de $x=0.4$. Se obtuvo un valor de conductividad máximo de $4.3 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ con una cantidad de dopante de 1.2 mol de Ge por mol de compuesto. La conductividad del compuesto dopado fue mayor en 2 órdenes de magnitud con respecto al compuesto sin dopar. La energía de activación de la conductividad fue de 1.49 eV (para el compuesto sin dopar), en comparación con 1.40 eV (en la muestra con 1.2 mol Ge por mol de compuesto).

También se estudió el sistema de $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$, el cual surge de la sustitución de los iones Al^{3+} por iones tetravalentes Ge^{4+} ; en el compuesto $\text{Nd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$. Las muestras analizadas fueron preparadas por liofilización partiendo de una solución acuosa estequiométrica de cationes con ácido etilendiaminotetraacético ($\text{H}_4\text{-EDTA}$, por sus siglas en inglés) como agente complejante. Para la muestra sin germanio, no se identificó la fase deseada, solo se identificaron fases como NdAlO_3 y Nd_2O_3 , pero conforme el contenido de germanio aumentaba, las reflexiones características de la estructura cuspidina aumentaron de intensidad, disminuyendo las reflexiones de las fases secundarias. El valor más alto en la conductividad de iones de oxígeno que se obtuvo fue $4.4 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para $x=0.8$ mol de Ge por mol de compuesto, medido a $700 \text{ }^\circ\text{C}$. El valor de conductividad iónica para el compuesto sin dopar fue menor en un orden de magnitud comparado con el compuesto dopado con $x=0.8$ mol de Ge por mol de compuesto. Algunos valores reportados de la energía de activación para 'óxidos sólidos indican que de 1.19 a 1.185 eV para $x=0$ y $x=0.8$ respectivamente el mecanismo de conducción iónica es vía intersticios^{4,11}.

El sistema $\text{Nd}_4[\text{Ga}_{2(1-x)}\text{M}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x}]\text{O}_2$ ($M = \text{Ti}, \text{Ge}$) fue estudiado por O. Joubert *et al.*⁸. Con el fin de aumentar la conductividad de $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, se sustituyeron iones de Ga^{3+} por iones de Ge^{4+} y Ti^{4+} . Las muestras se prepararon por reacción en estado sólido partiendo de óxidos. En ambos sistemas hubo un cambio en la estructura cristalina, pasando de monoclinica a ortorrómbica al dopar. El cambio se presentó en

$x=0.3$ al sustituir átomos de Ga por átomos de Ti en el sistema. Se observó que la conductividad iónica para el $Nd_4Ga_2O_9$ disminuyó al ser dopado con Ti. Por ello, el valor máximo de conductividad ($\sim 1.412 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) se presentó a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ para el compuesto sin germanio. Dopando con 0.1 mol de Ge por mol de compuesto se obtuvo el valor de $3.802 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. La energía de activación de la conductividad presentó valores de 1.0 a 1.22 eV en el intervalo de concentración de dopante de 0.0 - 2 mol de Ti por mol de compuesto. Para el caso en que se sustituyó Ga por Ge, el sistema cambió de estructura en $x=0.1$ mol de Ge por mol de compuesto. Observaron, que a diferencia del otro sistema, al aumentar el contenido de germanio, la conductividad iónica total aumentaba. El valor máximo de conductividad fue de $0.32 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ para la muestra con 0.2 mol de Ge por mol de compuesto. La energía de activación de la conductividad presentó valores de 1 a 1.41 eV en el intervalo de dopante de 0.0 - 0.6 mol de Ge por mol de compuesto. En ambos sistemas, el mecanismo de conducción pasó de vacancias a intersticios.

O.H. Hassan *et al.*^{5,12} reportaron resultados de la determinación de conductividad del sistema $[Gd_{4-x}(Ca, Sr)_xAl_2O_{9-x/2}]$, en el que se sustituyeron átomos de *Gd* por cationes divalentes tales como *Ca* y *Sr* con el propósito de generar un mayor número de vacancias de oxígeno en el sistema $Gd_4Al_2O_9$. Las muestras para los dos sistemas fueron preparadas por la formación de complejos de citratos partiendo de sales de nitratos como precursores. La estructura de la celda unitaria para los dos sistemas fue monoclinica. Obtuvieron valores máximos de conductividad iónica a $x=0.05$ mol de *Ca* por mol de compuesto ($5.975 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$) y a $x=0.05$ mol de *Sr* por mol de compuesto ($3.758 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$). Estos valores fueron un orden de magnitud mayores que la conductividad iónica del compuesto sin dopar. Las energías de activación de la conductividad para cada sistema pasaron de 1.27 a 0.84 eV en el intervalo de 0.0 a 0.5 moles de *Ca* por mol de compuesto y de 1.27 a 0.81 eV para el intervalo de 0.0 a 0.05 moles de *Sr* por mol de compuesto. En ambos sistemas, el mecanismo de conducción pasó de intersticios a vacancias.

Martin-Sedeño *et al.*^{4,11} desarrollaron estudios basados en mediciones de espectroscopía de impedancia para determinar el aporte de interior de grano en la conductividad iónica total para el sistema $La_4(Ga_{2-x}Ge_xO_{7+x/2}\square_{1-x})O_2$. Para este material, se generaron iones de oxígeno intersticiales dentro de las cadenas de tetraedros al compuesto $La_4Ga_2O_9$, al sustituir iones de Ga^{3+} por iones tetravalentes de Ge^{4+} . Las muestras se prepararon mediante una reacción en estado sólido a partir de óxidos de alta pureza. La estructura monoclinica del sistema no se modificó con la cantidad de dopante. La conductividad iónica total es de $7 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ para la muestra con una cantidad de dopante de 0.6 mol de Ge por mol de compuesto. La conductividad del interior de grano a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ fue de $3.4 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, mientras que a esa temperatura la conductividad total fue de $3.5 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, lo que indicaron que las fronteras de grano presentan un carácter resistivo al transporte de iones de oxígeno, respecto al interior de grano. Para el intervalo de concentración de 0.0 - 0.6 mol de Ge por mol de compuesto, el intervalo de energías de activación de la conductividad total fue de 1.0 - 1.4 eV, lo que indica que el mecanismo de conducción dominante pasó de intersticios a vacancias con el aumento en contenido de germanio.

Chesnaud *et al.*¹³ desarrollaron estudios de mediciones eléctricas de los sistemas $Ln_4[Ga_{2(1-x)}Ge_{2x}O_{7+x}\square_{1-x}]O_2$ ($Ln = La, Nd, Gd; x \leq 0.4$). Con el fin de aumentar la conductividad, sustituyeron iones de Ga^{3+} por Ge^{4+} . Las muestras se prepararon primero por el método de reacción en estado sólido. Con el producto de esa síntesis, reanudaron la síntesis por el método de sol-gel. Estos sistemas presentaron una estructura monoclinica, presentando un cambio a ortorrómbica en $x=0.15$. Encontraron que la conductividad aumentaba conforme aumentaba el contenido de Ge^{4+} en los 3 sistemas. Para $Ln = Nd$ obtuvieron un máximo de conductividad total para $x=0.4$ ($10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Los valores de energías de activación fueron de 1.38, 1.21 y 1.48 eV para $Ln = Nd, La$ y Gd respectivamente, con una concentración de dopante de 0.4 mol de Ge por mol de compuesto. Al aumentar el contenido de Ge^{4+} al sistema $Nd_4[Ga_{2(1-x)}Ge_{2x}O_{7+x}\square_{1-x}]O_2$, la energía de activación disminuyó. Los valores de energías de activación indican que el mecanismo de conducción es vía intersticios.

Chávez *et al.*¹⁴, también desarrollaron estudios basados en mediciones de espectroscopía de impedancia para determinar el aporte de interior y frontera de grano en la conductividad iónica total para el sistema $Nd_4(Ga_{2-x}Ge_xO_{7+x/2}\square_{1-x})O_2$. Para este material, se generaron iones de oxígeno intersticiales dentro de las cadenas de tetraedros al compuesto $Nd_4Ga_2O_9$, al sustituir iones de Ga^{3+} por iones tetravalentes de Ge^{4+} . Primero se sintetizaron muestras variando el contenido de germanio mediante el método de reacción en estado sólido y después solo una síntesis mediante el método de complejación con el ion citrato para $Nd_4Ga_2O_9$ y bajo condiciones de sinterizado coadyuvado por campo eléctrico (Fiel Assisted Sintering Technique, FAST). Para las muestras mediante reacción en estado sólido convencional, la estructura monoclinica característica de la oxi-cuspidina sólo se obtuvo hasta un contenido de 0.5 mol de germanio por mol de compuesto, pero acompañado de fases secundarias (Nd_3GaO_4 y $Nd_3Ga_5O_{12}$). Los valores de conductividad iónica total a 800 °C fueron 7.0×10^{-8} , 4.2×10^{-6} y $3.1 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, para las muestras con 0.0, 0.2 y 0.5 mol de germanio por mol de compuesto, respectivamente. Los valores de energías de activación estuvieron en un rango de 1.23 – 1.35 eV. Reportaron valores de conductividad iónica de interior y frontera de grano para las muestras con 0.0 y 0.5 mol de germanio por mol de compuesto. Para la muestra con 0.5 mol de germanio, las conductividades específicas fueron de 3.6×10^{-5} y $2.8 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (interior y frontera de grano, respectivamente) y las energías de activación fueron de 1.34 y 1.54 eV, respectivamente. Los resultados encontrados mostraron que las fronteras de grano tienen un carácter resistivo a la conducción iónica respecto al interior de grano. El mecanismo de conducción de estas muestras fue vía intersticios. Para estudiar el efecto de tamaño de grano de las muestras, se sometió una muestra con un 50 % at. Ge por mol de compuesto, la cual fue sinterizada convencionalmente (1400 °C por 12 horas), a un tratamiento térmico de 1200 °C durante 2 h, con lo que se observó un tamaño de grano medio orden de magnitud mayor. Aún cuando la conductividad iónica total fue menor (~ 1 orden de magnitud), la conductividad de interior de grano aumentó indicando que el carácter resistivo se originaba de las fronteras de grano. La energía de activación total de la muestra que recibió el tratamiento

térmico, disminuyó de 1.35 a 1.22 eV con respecto a la muestra con menor tamaño de grano promedio. Para la muestra preparada mediante el método de complejación con el ion citrato obtuvieron la fase oxi-cuspidina pero se observó una fase secundaria presente en el material (Nd_3GaO_4) aunque en menor proporción. Para esta muestra se obtuvo un valor de conductividad iónica total de $2.5 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ y una energía de activación correspondiente de 1.24 eV. La muestra preparada mediante el método de complejación con el ion citrato mostró un orden de magnitud mayor en la conductividad total con respecto a la muestra preparada mediante el método de reacción en estado sólido. El mecanismo de esta muestra, también fue vía intersticios.

El sistema reportado por Joubert *et al.*⁸, $Nd_4(Ga_{2(1-x)}Ge_{2x}O_{7+x}\square_{1-x})O_2$ no presenta los mayores valores de conductividad iónica total dentro de los electrolitos sólidos con estructura oxi-cuspidina (véase Figura 7). El sistema estudiado por Martín-Sedeño *et al.*^{4,11}, $La_4(Ga_{2-x}Ge_xO_{9+x}\square_{1-x})O_2$ presentó valores de conductividad más altos, por ejemplo, $5.623 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ con 60 % at. de germanio. También se reportó la conductividad de interior de grano ($3.4 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) y el de conductividad iónica total ($3.5 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) a $475 \text{ }^\circ\text{C}$. La síntesis de las muestras de este sistema se realizó mediante un método convencional de reacción en estado sólido.

El mismo material también fue estudiado por Chesnaud *et al.*¹³, quienes reportaron una conductividad total de $7.8 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ con 0.8 en contenido de germanio. La síntesis de estas muestras se basó en un método sol-gel. Otro aspecto importante de este estudio, es que no se reportan tamaños de grano de las muestras, por lo que no se sabe el impacto que tiene el tamaño de grano en las conductividades total, de interior y frontera de grano. Sin embargo, salvo Martín-Sedeño, quien sólo reporta las conductividades totales y de interior de grano, no se había estudiado la contribución de las conductividades específicas (interior y frontera de grano) para este material. Por estas razones, se eligió a $La_4(Ga_{2-x}Ge_xO_{9+x}\square_{1-x})O_2$, ($x = 0$) para determinar si otros materiales con estructura oxi-cuspidina presentaban fronteras de grano resistivas respecto al interior de grano.

En la Figura 7 se muestra la comparación de la información antes detallada.

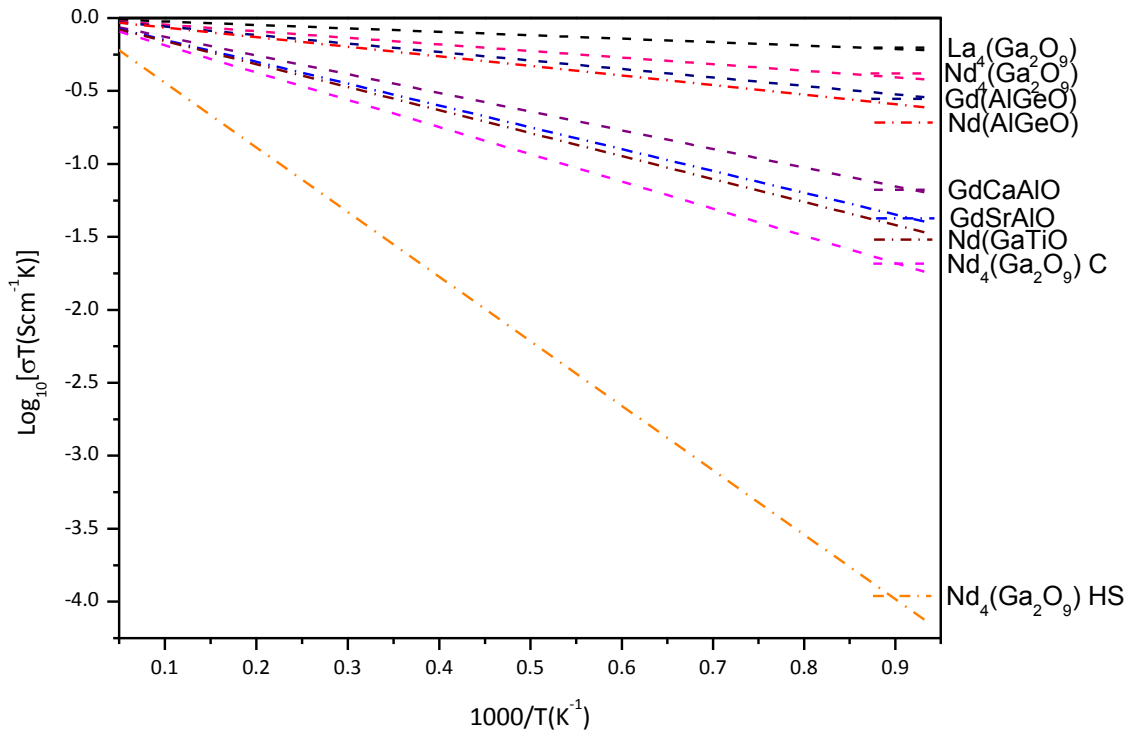


Figura 7. Gráfico tipo Arrhenius de la conductividad iónica total de algunos conductores de iones oxígeno con estructura oxi-cuspidina, donde C=método citrato y HS=método reacción en estado sólido⁸⁻¹⁴.

La mayoría de los trabajos revisados, se basan en mediciones de corriente directa y por ello no se sabe la contribución de interior y frontera de grano con respecto a la conductividad total. Además, aun cuando en algunos se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido, no se reportan las contribuciones de tamaño de granos o el tamaño promedio de los mismos, por lo que falta analizar el efecto del tamaño de grano en las muestras en la conductividad total. Es por ello que se eligieron dos sistemas con los valores más altos reportados de conductividad iónica total, para realizar el presente estudio, los cuales fueron $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$) y $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$.

2. HIPOTESIS

- La presencia de defectos intersticiales en el compuesto $Nd_4Ga_2O_9$ que se generan al doparlo con Ge, aumentan la conductividad total iónica con un contenido de 50 % mol de Ge por mol de compuesto.
- Las fronteras de grano de la muestra $La_4Ga_2O_9$ también presentan un carácter resistivo al transporte de iones de oxígeno respecto al interior de grano.

3. OBJETIVOS.

Objetivo General

- Estudiar las propiedades eléctricas (conductividad y capacitancia) del interior de grano y de las interfases sólido-sólido (fronteras de grano) de $Nd_4Ga_2O_9$ dopado y $La_4Ga_2O_9$.

Objetivos Particulares

- Determinar el efecto del contenido de dopante en las conductividades total, de interior y de frontera de grano en el sistema $Nd_4Ga_2O_9$.
- Determinar las conductividades total, de interior y de frontera de grano de $La_4Ge_2O_9$ sinterizada mediante el método de complejación con el ion citrato.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Síntesis de $Nd_4(Ga_{2(1-x)}Ge_{2x}O_{7+x})O_2$

Las muestras de $Nd_4(Ga_{2(1-x)}Ge_{2x}O_{7+x})O_2$; ($x = 0.0, 0.075, 0.10, 0.125$ y 0.25) se prepararon por el método de citración de complejos^{15,16} a partir de cantidades estequiométricas de los precursores $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.99 % pureza, Sigma Aldrich), $Ga(NO_3)_3 \cdot 9.6H_2O$ (99.9 % pureza, Sigma Aldrich) y GeO_2 (99.9 % pureza, Sigma Aldrich).

Primero se disolvió el óxido de germanio GeO_2 en agua desionizada (10 mL) y se le añadieron dos gotas de hidrato de hidracina (Sigma Aldrich) como agente reductor, como modificación al método de citración de complejos. Esta solución se mantuvo en agitación y a temperatura ambiente durante ~ 12 h. Después se pesaron cantidades estequiométricas de $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $Ga(NO_3)_3 \cdot 9.6H_2O$ y se preparó con ellos una solución acuosa con una concentración 0.1 M (~ 500 mL). A esta mezcla se le agregó la solución del óxido de germanio y se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente durante 10 minutos aproximadamente. Posteriormente, la solución de los precursores se añadió por goteo a una solución acuosa 0.15 M de ácido cítrico monohidratado (100.2 % pureza, J. T. Baker) con un volumen de ~ 70 mL, lo cual duró de 4 a 6 horas. La relación molar utilizada fue de 1:3 (ácido cítrico/iones metálicos totales). Después se agregó ~ 1 mL de etilenglicol (99.8 % pureza, J. T. Baker) y se midió el pH con papel indicador. El pH se ajustó a un valor de ~ 3 , adicionando hidróxido de amonio (~ 1.5 mL, 29.8 % pureza, Baker Analyzed® Reactivo). La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 10 horas. Posteriormente se aumentó la temperatura de la solución hasta ~ 90 °C y se mantuvo en agitación constante. Una vez que se tenía un volumen de ~ 100 mL, la solución se tornaba azul y no se observaba precipitación visible, así que se aumentó la temperatura y se mantuvo a ~ 300 °C hasta obtener un sólido negro. Ese sólido se trituroó durante 20 minutos en un mortero de ágata y se pesó. Se colocó el polvo obtenido en un crisol de platino y se calcinó a 700 °C durante 2 horas en

aire con rampas de calentamiento y de enfriamiento de $\sim 3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. El polvo calcinado se volvió a moler en un mortero de ágata durante 10 minutos, hasta obtener un polvo fino.

4.2. Síntesis de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$

La muestra de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$, se preparó por un método de citración de complejos^{15,16} a partir de cantidades estequiométricas, de La_2O_3 (99.99 % pureza, Sigma Aldrich) y $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9.6\text{H}_2\text{O}$ (99.9 % pureza, Sigma Aldrich) como precursores. Se preparó con ellos una solución acuosa con una concentración 0.1 M de cationes metálicos totales, la cual se mantuvo en agitación constante y a temperatura ambiente durante 10 minutos aproximadamente. Sin embargo, la mezcla no se disolvió, por lo que se añadió agua desionizada ($\sim 200 \text{ mL}$) manteniéndola a las mismas condiciones durante 30 minutos. Sin embargo la solución daba indicios de que se podía precipitar ya que se observaba formación de cristales blancos, los cuales se asentaban en la base de vaso de precipitado, es por ello que se decidió gotear la mezcla de cationes metálicos totales a la solución de cítricos. Se añadió por goteo la solución acuosa 0.15 M de ácido cítrico (100.2 % pureza, J. T. Baker) a la mezcla de los precursores durante 2 horas aproximadamente. La relación molar que se obtuvo fue 1:2 (ácido cítrico/iones metálicos). Finalmente se agregaron $\sim 1 \text{ mL}$ de etilenglicol (99.8 % pureza, J. T. Baker) y 1 mL de hidróxido de amonio (29.8 % pureza, Baker Analyzed® Reactivo) para ajustar el $\text{pH} \approx 4$. Ésta es la modificación al método de citración de complejos reportado. La mezcla se mantuvo en agitación y a temperatura ambiente durante 10 horas. Posteriormente se aumentó la temperatura hasta $\sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$, con agitación constante, hasta obtener un sólido negro. Ese sólido se trituró durante 20 minutos en un mortero de ágata y se pesó. Se colocó el polvo obtenido en un crisol de platino y se procedió a calcinarlo a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas en aire con rampas de calentamiento y de enfriamiento de $\sim 3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. El polvo calcinado se volvió a moler en un mortero de ágata durante 10 minutos, hasta obtener un polvo fino.

4.2.1. Preparación de celdas simétricas con electrodos reversibles

Se pesó una cantidad aproximada de 0.3 g de los polvos obtenidos de cada muestra y se colocó en un molde cilíndrico de acero inoxidable (127 mm de diámetro) con la finalidad de conformar pastillas. Estas pastillas se sellaron a vacío en empaques de

polietileno para después prensarlas isostáticamente a 55 MPa durante 10 minutos. Posteriormente se sometieron a un sinterizado en un crisol de platino a 1400 °C durante 48 horas con rampas de calentamiento y enfriamiento de 5 °C*min⁻¹ en aire. Finalmente se lijaron las caras paralelas de las pastillas, se limpiaron las superficies con acetona y se pesaron y midieron las dimensiones (diámetro y espesor) de las muestras.

4.3. Caracterización por Difracción de Rayos X

Las pastillas sinterizadas y lijadas se caracterizaron en un difractómetro de rayos X (Bruker AXS modelo D8 Advance) con ánodo de cobre y porta muestras de Pt-Rh, monocromador de haz primario y secundario, conectado a un sistema computarizado. Las mediciones se realizaron en un intervalo 2θ de 4-70 °, con un tamaño de paso de 0.01 ° y tiempo de 0.6 s por punto para la serie Nd₄(Ga_{2(1-x)}Ge_{2x}O_{7+x}□_{1-x})O₂, mientras que para La₄(Ga₂O₇□)O₂ el intervalo de 2θ fue de 20-60 °.

4.4. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido

Para la caracterización de muestras por microscopía electrónica de barrido, éstas se prepararon de la siguiente manera: se pulieron con la finalidad de quitar impurezas en la superficie, así que se preparó una resina epoxi (termoplástica) especial para SEM con el propósito de tener un mejor soporte al momento de lijar la superficie transversal de la muestra. En un vaso de precipitado, con agitación continua, se colocó anhídrido succínico nonenil (NSA, por sus siglas en inglés, grado EM), dióxido de vinilo ciclohexano 4206 (ERL, por sus siglas en inglés), resina epóxica 736 (DER, por sus siglas en inglés) y dimetilaminoetanol (DMAE, por sus siglas en inglés). La mezcla se mantuvo en agitación durante 10 minutos. Posteriormente se dejó que la mezcla liberara todas las burbujas que se formaron. Después de 3 horas aproximadamente se colocaron las muestras en un molde de plástico, el cual se rellenó con la resina. El molde que contenía las muestras con resina se colocó en un horno a una temperatura de 60 °C durante 3 días. Cada muestra con resina se pulió con diferentes lijas de carburo de silicio y en agua, hasta obtener superficies con acabado espejo. Posteriormente a las superficies lijadas se les realizó un desbaste químico con una solución al 5 % vol. de ácido nítrico (66 % pureza, J.

T. Baker) en alcohol etílico (99.9 % pureza, J. T. Baker). Esta solución se aplicó a la superficie desbastada de las pastillas durante 5 minutos. Después se limpió con un pañuelo de fibra de madera virgen y se introdujo la muestra en un recipiente con alcohol etílico (99.9 % pureza, J. T. Baker). El recipiente se cerró herméticamente y se colocó en un baño ultrasónico durante 10 min para remover de la superficie trozos de muestra o abrazador. Finalmente las muestras se colocaron en un portamuestras de latón para microscopía electrónica.

Para analizar la microestructura de las muestras sinterizadas se tomaron imágenes de microscopia electrónica de barrido (equipo HRSEM Jeol 7600F). Este equipo cuenta con 30 kV de aceleración y una fuente de emisión de campo, un generador de barrido de 5120 x 3840 pixeles y un sistema de alto vacío. Este equipo alcanza una resolución de 1 nm.

4.5. Caracterización por Espectroscopía de Impedancia

Para la caracterización eléctrica, se prepararon electrodos reversibles de Pt sobre las caras paralelas de las pastillas. Se aplicó con un pincel pintura de platino (Spi Supplies 04990-AB) sobre cada lado. Una vez aplicada la película de platino en la cara de la pastilla, ésta se colocaba en un crisol de platino y se introducía en un horno a 150 °C durante media hora. El proceso de pintar y secar cada cara de las pastillas se repetía 3 veces. En el último proceso de secado, se aumentaba la temperatura hasta 300 °C con una rampa de 5 °C*min⁻¹ y después hasta 900 °C con una rampa de 10 °C*min⁻¹. La temperatura se mantenía constante por 4 horas. Las rampas de enfriamiento eran iguales en los intervalos de temperatura mencionados. Posteriormente con la ayuda de un multímetro se verificó, para cada cara de las pastillas que la resistencia eléctrica de la película de platino fuera baja (< 1 Ω) y que no hubiera corto circuito entre las caras paralelas. En algunos casos fue necesario colocar otra película de platino y volver a hacer el proceso de secado y calcinación.

Las mediciones de espectroscopía de impedancia se realizaron en un potenciostato con analizador de impedancia (PARSTAT 2273 Potentiostat) en un

intervalo de frecuencia de $1 - 10^6$ Hz, con un voltaje aplicado cuya amplitud fue de 30 mV en un intervalo de temperaturas de 500 a 800 °C para la serie $Nd_4(Ga_{2(1-x)}Ge_{2x}O_{7+x}\square_{1-x})O_2$ y de 400 a 800 °C para la muestra de $La_4(Ga_2O_7\square)O_2$ en una atmósfera de aire. Para asegurar el equilibrio térmico de las muestras, a cada temperatura de medición se esperó media hora antes de realizar la medición eléctrica. A la misma temperatura se repetía la medición 10 min después. Los ajustes de los espectros de impedancia obtenidos se realizaron con el programa comercial Boukamp.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Conductores de Iones de Oxígeno Basados en Soluciones Sólidas de Óxidos de Nd y Ga Dopados con Ge

De todas las pastillas se midieron las dimensiones para posteriormente calcular su densidad relativa¹⁶ (ecuación 6)

$$\rho_{relativa}(\%) = \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{teórica}} * 100 \quad (6)$$

donde ρ representa la densidad y la densidad aparente se obtuvo mediante la ecuación 7:

$$\rho_{aparente} = \frac{m}{\pi r^2 l} \quad (7)$$

donde ρ [=]g/cm³; m representa la masa de la pastilla (g); r, l , el radio y la longitud de la pastilla respectivamente (cm).

En la tabla 2 se muestran datos de las muestras como diámetro, espesor, volumen y densidad relativa.

Tabla 2. Dimensiones, volumen y densidad relativa de las 5 muestras.

Contenido de Ge (% at)	Diámetro (mm)	Espesor (mm)	Volumen (mm ³)	Densidad relativa (%)
0	3.721 ± 0.006	1.096 ± 0.003	11.918 ± 0.04	92.989 ± 2.24
15	3.678 ± 0.007	1.132 ± 0.007	12.027 ± 0.11	86.156 ± 4.59
20	8.927 ± 0.009	0.902 ± 0.003	56.456 ± 0.11	90.812 ± 3.54
25	8.702 ± 0.005	0.844 ± 0.003	50.961 ± 0.11	92.834 ± 2.46
50	9.395 ± 0.012	0.847 ± 0.004	58.717 ± 0.12	74.421 ± 4.07

En todas las muestras, se obtuvo un rendimiento por arriba del 80 %, lo cual indica la evaporación de algunos componentes, como lo reportan Liu *et al.*¹⁷. La mayoría de las

muestras presentaron una densidad relativa por arriba del 90%. Esto indica que las muestras no presentan porosidad abierta, condición necesaria para determinar la conductividad iónica de las muestras.

5.2.1. Difracción de Rayos X

En la Figura 8 se presentan los difractogramas de rayos X del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x})\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$). Todas las muestras presentaron una fase, asociada con la estructura oxi-cuspidina.

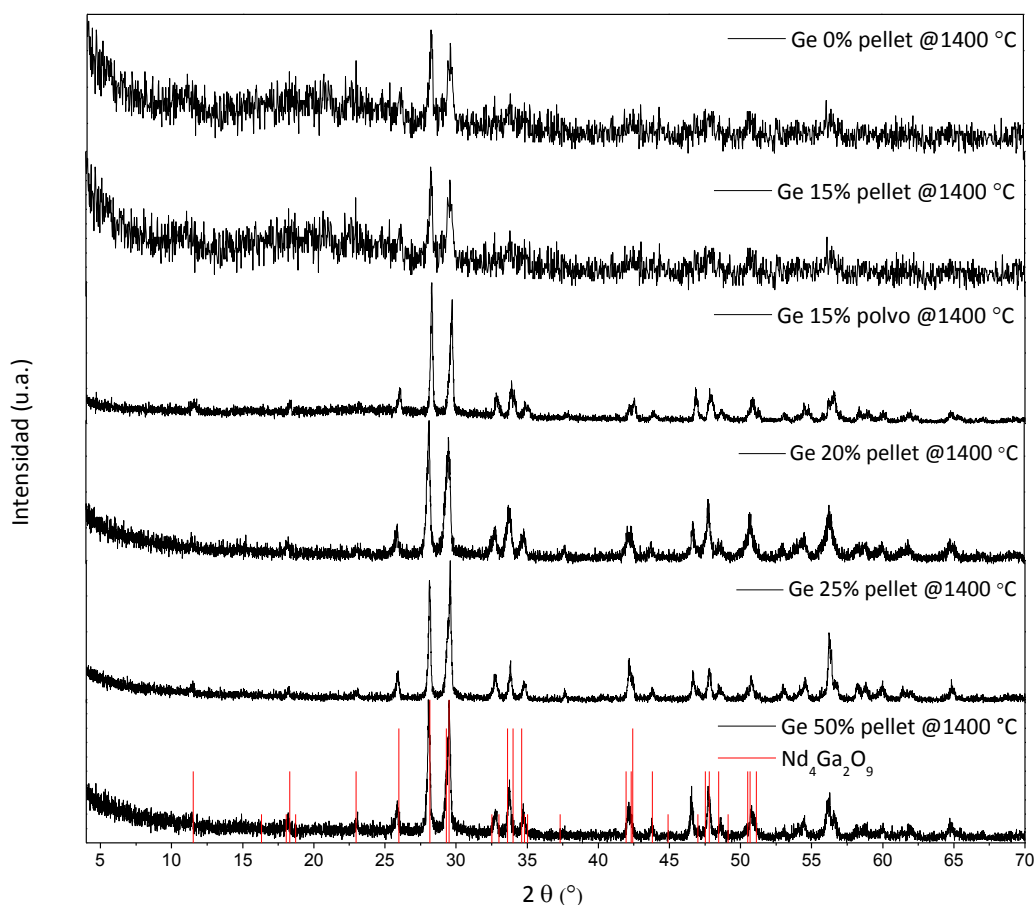


Figura 8. Patrón de difracción de rayos-X de las diferentes muestras del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x})\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$). También se muestra el patrón de la base de datos del ICDD (International Centre for Diffraction Data) con número de tarjeta 31-0879 señalada en rojo.

Las muestras en forma de pastilla se caracterizaron por difracción de rayos X, sin embargo, las dimensiones de Ge 0% y Ge 15% eran demasiado pequeñas en comparación

con las demás (ver Tabla 2), de manera que la línea base de los patrones de difracción correspondientes presentaban gran cantidad de ruido, proveniente de la señal del material adherente para realizar la sujeción al portamuestras (véase en la Figura 8 el patrón de la muestra Ge 0% y 15%). Por ello, para comprobar que esos patrones incluían la señal del material adherente, se molió la muestra Ge 15% y se analizó el polvo (véase el patrón resultante en la Figura 8). Debido al problema mencionado, el resto de las pastillas se conformaron con un tamaño mayor y con ello fue posible distinguir claramente la señal de la fase con estructura cristalina oxi-cuspidina.

Todas las reflexiones de mayores intensidades en todas las muestras corresponden a los reportados en la tarjeta de la estructura oxi-cuspidina. Las reflexiones con mayor intensidad fueron las que se encontraron en 28° y 29° . Hubo señales que variaron de intensidad conforme aumentaba el contenido de germanio. Por ejemplo, la intensidad de la reflexión a 33° fue $\sim 9\%$ mayor para la muestra de Ge 50% relativo a la de Ge 0%; la intensidad de la señal a 42.4° aumentó $\sim 10\%$, comparando las mismas muestras; mientras que la señal a 51° disminuyó $\sim 50\%$ con respecto a la muestra con 15% de germanio. Esta diferencia a 51° no fue mayor a un 20% comparando las demás, aun cuando este último no se encuentra dentro de la tarjeta. Esta diferencia de intensidades en las señales, se podría deberse a un crecimiento preferencial de ciertos planos en los cristales que conforman las pastillas. Se detectó un ligero desplazamiento hacia la izquierda en las reflexiones principales de las señales en las muestras conforme aumentaba el contenido de dopante. Ese desplazamiento se comparó con respecto al patrón de la base de datos de ICDD.

Con ayuda del programa UnitCell y la Figura 8 se calcularon los parámetros experimentales para la celda unitaria, así como el volumen de cada muestra. Los datos que arrojó el programa se encuentran en la tabla que se muestra a continuación.

Tabla 3. Volumen y parámetros de las celdas unitarias para cada muestra.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (Å)	V (Å ³)
15 % mol Ge	7.66148 ± 0.005	10.93178 ± 0.0016	11.30613 ± 0.0016	108.24054 ± 0.0117	899.3468 ± 0.184
20 % mol Ge	7.94203 ± 0.0017	10.91732 ± 0.0016	10.97155 ± 0.0014	109.43660 ± 0.0117	897.0814 ± 0.188
25 % mol Ge	7.91904 ± 0.0016	10.91415 ± 0.0016	10.98890 ± 0.0014	109.62339 ± 0.0117	894.6044 ± 0.187
50 % mol Ge	7.92847 ± 0.0017	10.94164 ± 0.0016	10.99890 ± 0.0014	109.47865 ± 0.0117	899.5485 ± 0.1886

Los datos de la muestra con 0 % mol de Ge por mol de compuesto no se pudieron calcular debido a la calidad en el difractograma de esa muestra debido a que no se tenían reflexiones bien definidas, haciendo difícil la identificación para cada señal. Esto nos arrojaría como resultados probablemente valores muy distintos a los calculados para el resto de las muestras. Por ese motivo no se reporta en la tabla. Las demás muestras se analizaron y al calcular las dimensiones de la celda unitaria mediante el programa, se observa que hay un ligero cambio en los parámetros, generalmente de aumento. Si observamos el volumen de cada celda unitaria de cada muestra, el valor más alto corresponde a la muestra con 50 % mol de Ge por mol de compuesto en comparación con el resto de las muestras. Se esperaba que a mayor contenido de Ge aumentara el tamaño de la celda unitaria, pero esto no fue reflejado en esta tabla. Esto podría ser a que no es muy buena la calidad de los difractogramas, es decir, no nos permitía saber con exactitud la intensidad para cada reflexión.

5.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido

En las Figuras 9 - 13, se presentan imágenes representativas de Microscopía Electrónica de Barrido de superficies desbastadas químicamente de las muestras del sistema $Nd_4(Ga_{2(1-x)}Ge_{2x}O_{7+x}\square_{1-x})O_2$ ($x \in (0 - 0.25)$). A partir de dichas imágenes se estimó el orden de magnitud y en ocasiones un tamaño de grano promedio (tomando un mínimo de 100 granos). Desafortunadamente no fue posible lograr que el pulido y el desbaste de la superficie develaran las fronteras de grano de manera uniforme en superficies relativamente grandes y entonces con las imágenes de microscopía determinar

la distribución del tamaño de grano. Todas las muestras presentan diferentes tamaños promedios de granos (véase Tabla 3).

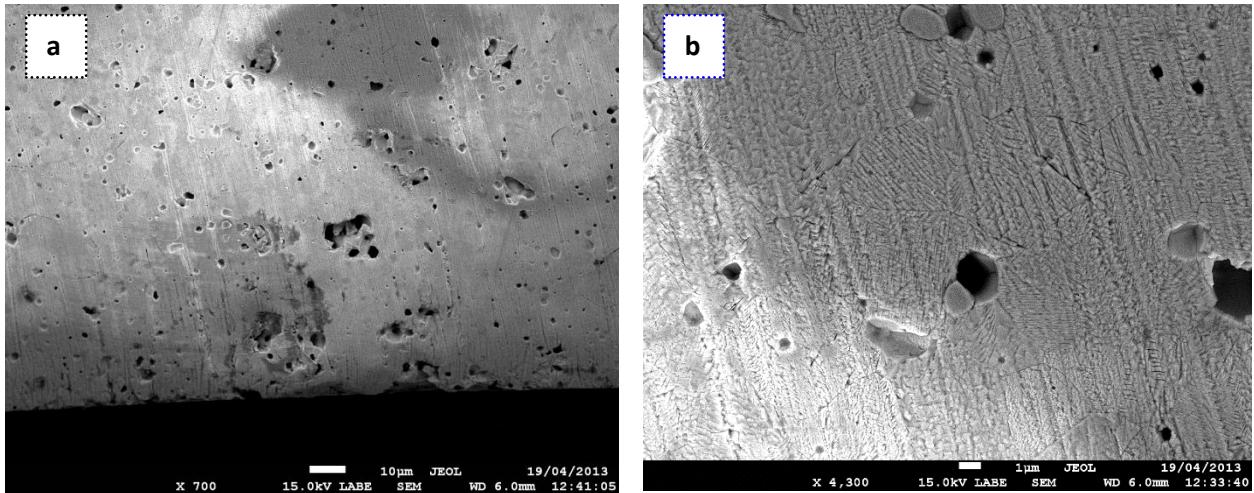


Figura 9. Imágenes de SEM de la superficie desbastada de la muestra con 0 % mol de germanio a) x700 y b) x4,300.

Las imágenes anteriores (Figura 9) son de la superficie desbastada de la muestra con 0 % mol de germanio. La imagen **a** se capturó a un aumento de 700 pero no se logran distinguir las fronteras de granos en la superficie, sin embargo en **b** a 4 300 aumentos, es posible observar algunos granos con tamaño entre 1 y 2 μm , aunque también, se alcanzan a ver fronteras que definen granos de aproximadamente 4 o 5 μm .

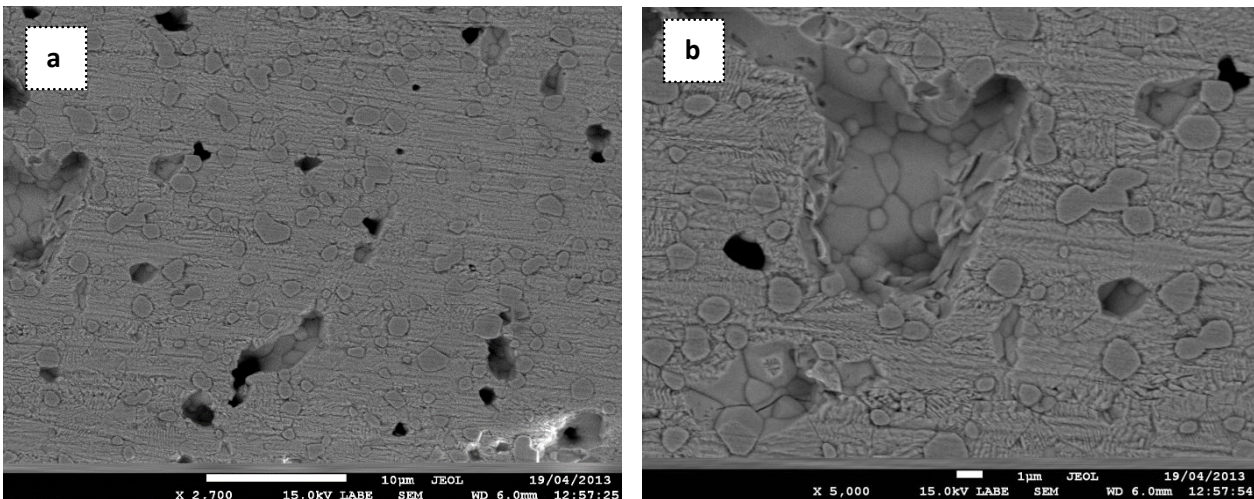


Figura 10. Imágenes de SEM de la superficie desbastada de la muestra con 15 % mol de germanio a) x2,700 y b) x5,000.

Las imágenes de la Figura 10 son de la superficie desbastada de la muestra con 15 % mol de germanio. La imagen **a** se capturó a 2 700 aumentos, pero a diferencia de las imágenes de la muestra anterior, aquí sí se logran observar fronteras de grano bien definidas, además de poros. En la imagen **b** se muestran los granos a mayor aumento y poros que tiene la superficie desbastada. Estos granos muestran un tamaño entre 2 y 3 μm .

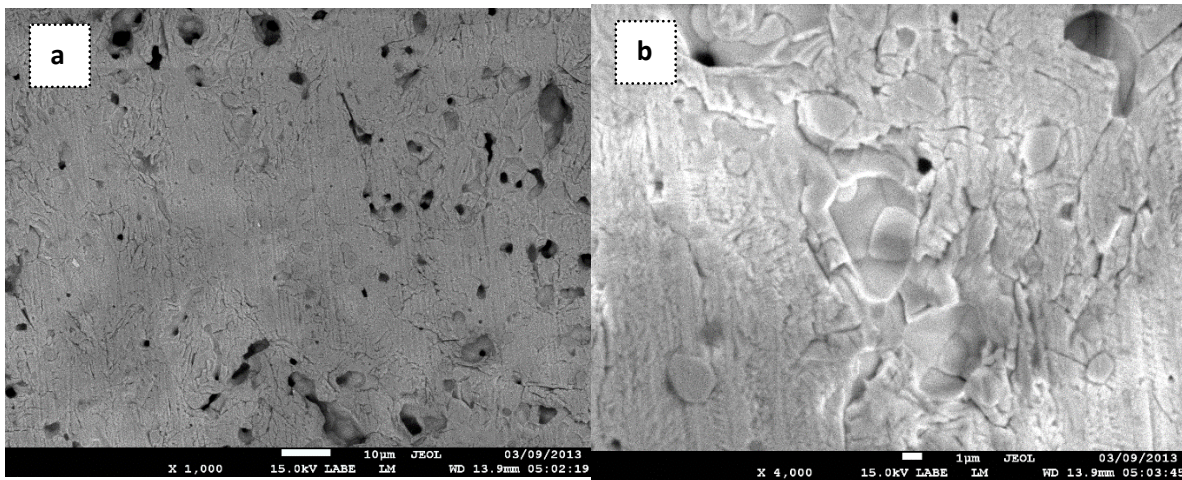


Figura 11. Imágenes de SEM de la superficie desbastada de la muestra con 20 % mol de germanio a) x1,000 y b) x4,000.

Las Figuras 11 a y b muestran detalles de la superficie desbastada de la muestra con 20 % mol de germanio. Las imágenes **a** y **b** se capturaron a 1 000 y 4 000 aumentos, respectivamente. En ambas imágenes se observan granos con un tamaño entre 2 y 3 μm .

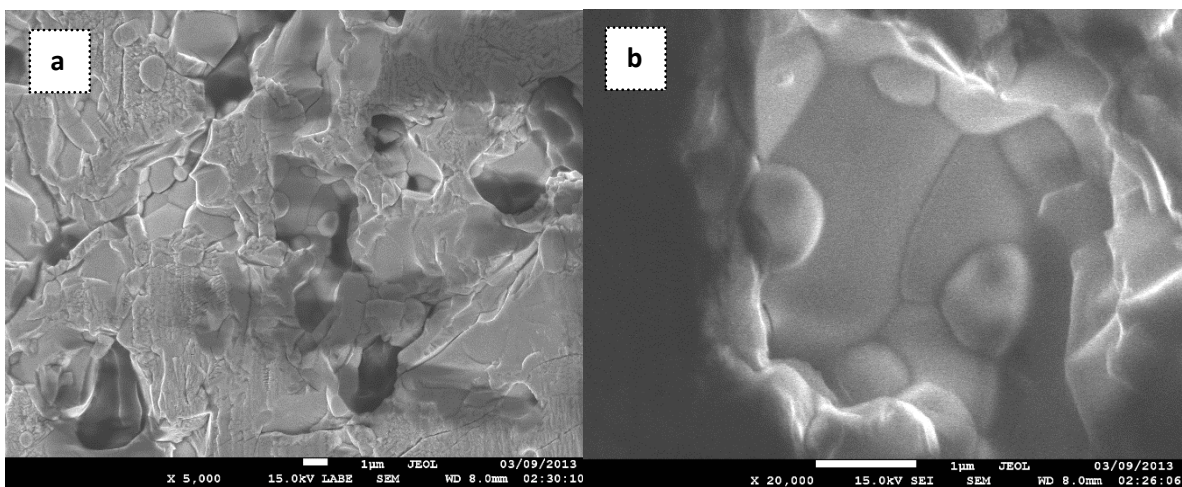


Figura 12. Imágenes de SEM de la superficie desbastada de la muestra con 25 % mol de germanio a) x5,000 y c) x20,000.

En las Figuras 12 **a** y **b** se pueden observar zonas con granos de tamaños menores a 1 μm y otras, con granos entre 2 y 3 μm .

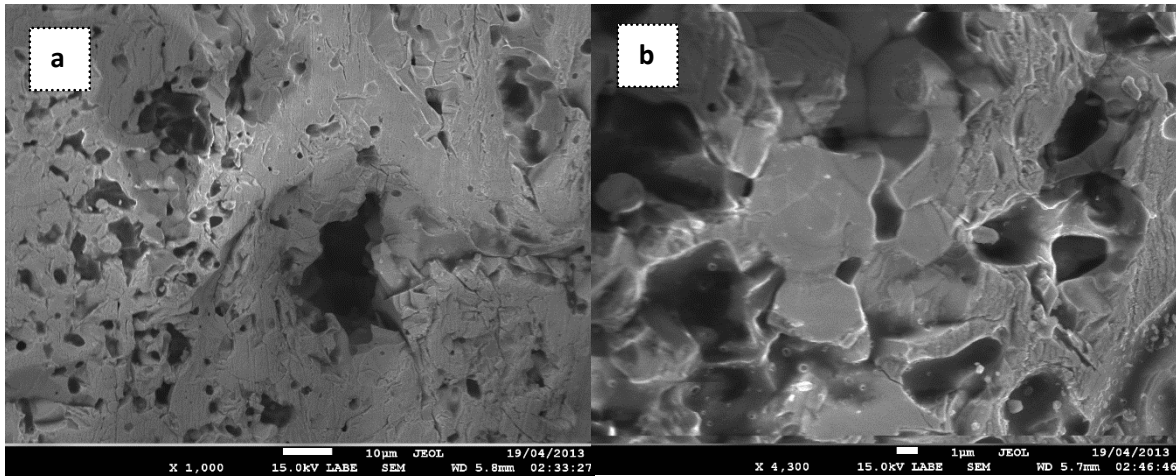


Figura 13. Imágenes de SEM de la superficie desbastada de la muestra con 50% mol de germanio a) x1,000 y b) 4,300.

Las imágenes de la Figura 13 corresponden a la superficie desbastada de la muestra con 50 % mol de germanio. Con el aumento de 1 000 (Figura 13 a) no se logran observar las fronteras de grano bien definidas en la superficie de la muestra, mientras que en la imagen **b** se aprecian granos definidos. Estos granos muestran un tamaño entre 4 y 5 μm .

A continuación se muestra la Tabla 3 con los valores estimados del tamaño promedio de grano de las muestras que se analizaron.

Tabla 4. Tamaños de granos de las muestras del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x})_{1-x}\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$).

Muestra	Tamaño de grano (μm)
0 % mol Ge	1 - 2
15 % mol Ge	2 - 3
20 % mol Ge	2 - 3
25 % mol Ge	1 - 3
50 % mol Ge	4 - 5

Se puede concluir de la Tabla 3 que conforme aumentó el contenido de germanio en cada muestra, aún cuando en todas las imágenes de las diferentes muestras se observan granos de distintos tamaños, el tamaño de los granos también aumentó hasta llegar a un valor máximo de 5 μm correspondiente a la muestra con 50 % mol de germanio.

5.2.3. EDS

Para la muestra con 15 % at de germanio se realizó un análisis de composición por Espectrometría de rayos-X de dispersión de energías (EDS, por sus siglas en inglés) con la finalidad de corroborar los elementos presentes en la muestra. Primero se realizó un mapeo de una región de $1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ de la superficie de la muestra, cuya imagen se muestra en la Figura 14 **a**. Esta región no debía presentar el efecto de carga de los electrones emitidos.

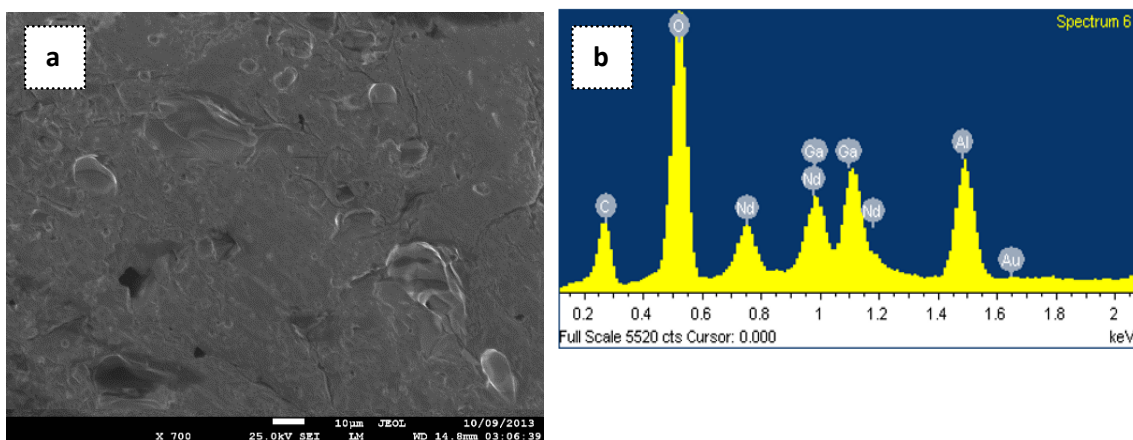


Figura 14. **a**) Imagen de SEM de la superficie desbastada de la muestra con 15 % mol Ge, x700. **b**) Espectro de EDS obtenido de la región mostrada en **a**.

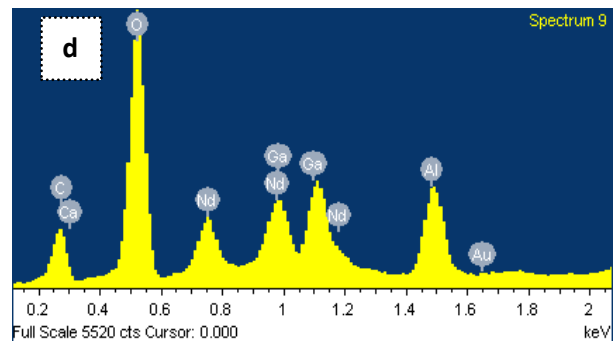
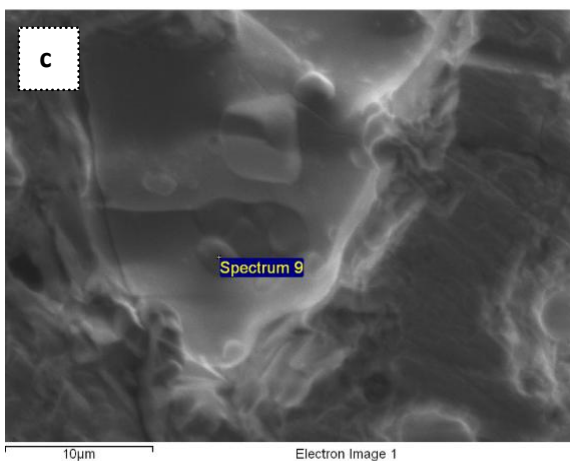
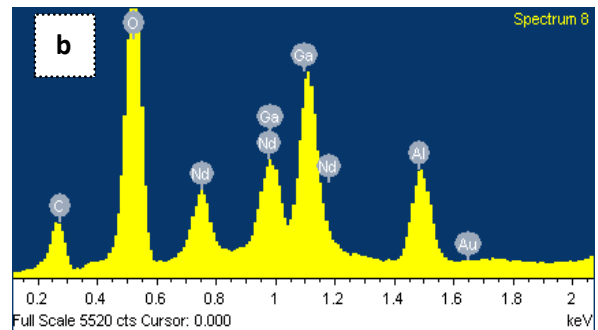
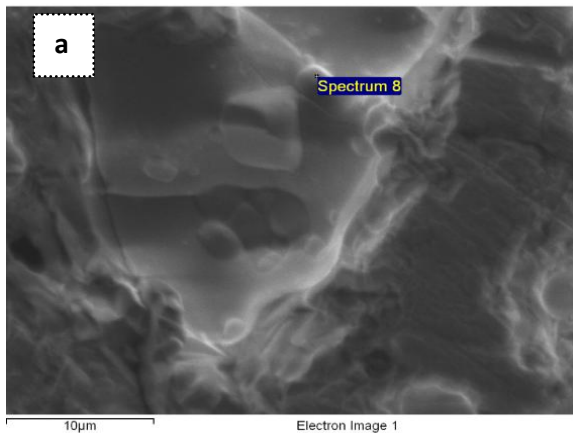
En la Tabla 5 se muestran los resultados de la cuantificación de los elementos basada en el espectro de la Figura 14 **b**. Se detectaron los elementos principales: neodimio, galio y oxígeno. No se detectó presencia de germanio y esto podría deberse al bajo contenido de este elemento en la muestra ya que el equipo detecta elementos por arriba del 5 % en peso y esta muestra contiene ~ 1 %. En el espectro también se encontraron señales de carbono y aluminio. La señal del primero proviene de la resina

epóxica con la que se encapsuló la muestra para el análisis por EDS; el segundo corresponde al soporte de la muestra.

Tabla 5. Resultados del análisis químico por EDS de la muestra con 15 % mol de germanio.

Elemento	% peso	Valores Teóricos	% Atómico.
Oxígeno	87.54 ± 0.29	60.19	98.39 ± 0.29
Galio	0.31 ± 0.05	12.27	0.63 ± 0.05
Neodimio	12.15 ± 0.16	26.35	0.98 ± 0.16

También se realizaron análisis puntuales, en regiones de $1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ de la superficie de la muestra con granos bien definidos, para así poder estimar la composición de algunos granos.



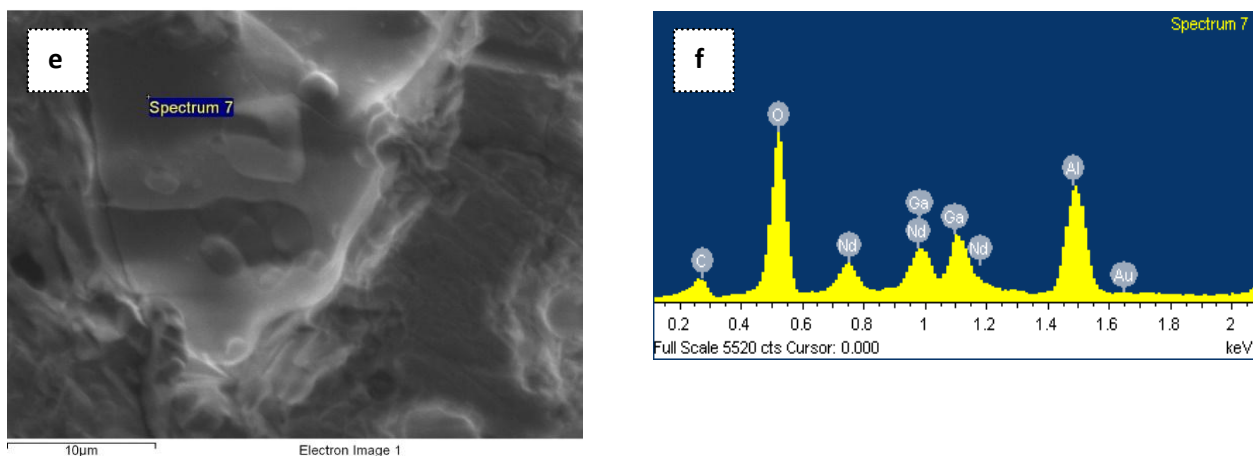


Figura 15. **a**, **c** y **e** son imágenes de SEM de la superficie desbastada de las regiones para el análisis de EDS. **b**, **d** y **f** son los espectros correspondientes.

La Tabla 5 muestra los resultados de la cuantificación elemental por el análisis de EDS.

Tabla 6. Resultados del análisis químico por EDS de la muestra con 15 % mol de germanio (análisis puntual).

Elemento	Valores correspondientes a la región de la imagen a		Valores correspondientes a la región de la imagen c		Valores correspondientes a la región de la imagen e		Valores teóricos correspondientes a la muestra con 15 % at.
	Peso (%)	Atómico (%)	Peso (%)	Atómico (%)	Peso (%)	Atómico (%)	Peso teórico (%)
Oxígeno	90.79 ± 0.76	98.79 ± 0.76	79.06 ± 0.45	97.07 ± 0.45	71.46 ± 0.45	95.59 ± 0.45	60.80
Galio	0.81 ± 0.09	0.20 ± 0.09	0.51 ± 0.08	0.14 ± 0.08	1.03 ± 0.09	0.32 ± 0.09	12.27
Neodimio	8.28 ± 0.19	1.01 ± 0.19	20.43 ± 0.20	2.78 ± 0.20	27.51 ± 0.24	4.09 ± 0.24	26.53

Los elementos identificados para cada grano (véase Tabla 5) son los mismos y los valores de oxígeno y neodimio son parecidos, sin considerar la presencia de carbono y aluminio. Es decir, no existen agregados en el material. Todos los granos cuentan con la misma estequiometría y el tamaño y forma de los granos se debe al acomodo durante el sinterizado de cada pastilla.

5.2.4. Espectroscopía de Impedancia

En la Figura 16 se muestran espectros de impedancia en forma de diagramas de Nyquist, representativos de las muestras del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$) en aire a 775 °C. Estos diagramas presentan la parte imaginaria de la impedancia normalizada de la muestra en función de la parte real de la misma, también normalizada; la normalización se hizo respecto al factor geométrico de las muestras A/L. Todos los diagramas presentan dos respuestas en forma parecida a semicírculos, aparentemente. La forma de la respuesta a frecuencias mayores a 10^3 Hz, indica que ésta podría ser el resultado del traslape de dos semicírculos. En la esquina superior izquierda se muestra en la misma figura una representación del modelo de circuito equivalente utilizado para realizar los ajustes de los espectros de impedancia. Los resultados de los ajustes corresponden a las líneas continuas sobre los puntos de los datos experimentales.

A valores de frecuencia menores a 1000 Hertz se le asigna la respuesta a los electrodos, la respuesta de fronteras de grano corresponden a valores de frecuencia entre $1000 < \omega < 100000$ Hertz, mientras que a valores > 100000 Hertz se asignó la respuesta a interior de grano.

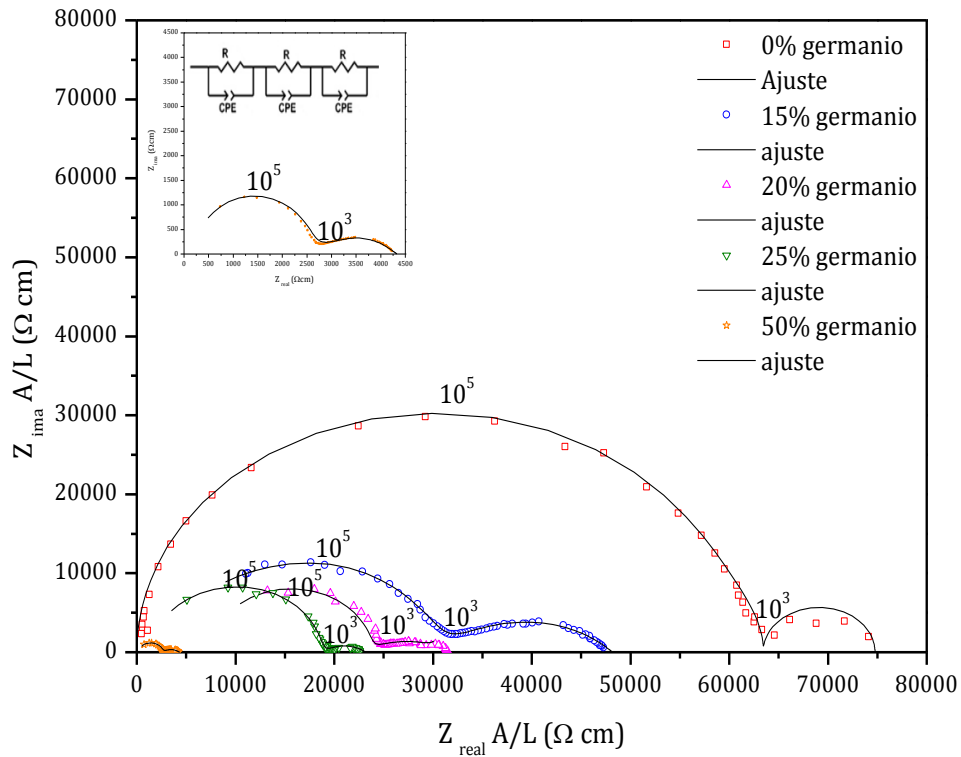


Figura 16. Diagramas de Nyquist de muestras del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$) a 775°C en aire. Nota: sobre los diagramas se indican en notación científica valores de frecuencias en Hz.

Aunque aparentemente se aprecian dos semicírculos para las respuestas de todas las muestras, se observa una irregularidad en el semicírculo a altas frecuencias. Es por ello que se atribuyó la respuesta, tanto de interior como de frontera de grano. El circuito eléctrico que se le asignó a las 3 respuestas (electrodos, interior y frontera de grano) se encuentra en la parte superior izquierda del espectro, el cual consta de 3 arreglos en serie; cada arreglo se compone de un resistor y un elemento de fase constante (Q, notación Boukamp) como capacitor en paralelo (RQ). Se puede apreciar que conforme aumenta el contenido de dopante la resistencia al paso de los iones de oxígeno disminuye, hasta casi un 90 % comparando las respuestas de 0 y 50 % mol de germanio. Las respuestas de las 3 muestras que corresponden a 15, 20 y 25 % mol de germanio, disminuyen gradualmente. La respuesta de los electrodos aumenta un poco y luego disminuye conforme aumentaba

el contenido de germanio. En todas las muestras, conforme aumentaba la temperatura de medición se pierde información a altas frecuencias, es decir, la respuesta de interior de grano. De esta forma disminuye el intervalo de confianza de los valores que arroja el programa comercial Boukamp de R y Q. En cada caso, si el semicírculo presentaba irregularidades, los valores de error que se obtenían eran grandes con respecto a los semicírculos sin irregularidades (quasi-simétricos) o respuesta de semicírculos con bastantes datos experimentales.

Generalmente en muestras a bajas temperaturas se tenían espectros con pocos datos o con dispersión de puntos que no permitían definir los semicírculos; muchas veces no llegaban los datos al eje horizontal (Parte real de la impedancia) especialmente a bajas frecuencias, de esta forma aumentaba el error de los valores arrojados por el programa.

5.2.5. Capacitancias y constante dieléctrica

Con los valores de los CPE y las resistencias, obtenidos de los ajustes de los espectros de impedancia, se estimaron los valores de las capacitancias correspondientes, mediante la ecuación 9¹⁸:

$$C = (R^{1-n}Q)^{1/n} \quad (9)$$

donde C= capacitancia; R= resistencia; Q= elemento de fase constante; n= depende de la forma del semicírculo (€ (0-1)).

Los valores de las capacitancias permiten ajustar una asignación a las respuestas observadas en los espectros de impedancia. En general, en los diagramas de Nyquist de muestras de sólidos policristalinos, la respuesta a valores de frecuencia mayores y que comienzan en el origen se debe al interior de grano, luego a menores frecuencias se presenta la respuesta de las fronteras de grano y después, las de los electrodos. Sin embargo dichas respuestas pueden estar superpuestas, por lo que es necesario analizar los valores de las capacitancias.

En las Figuras 17 - 21 se muestran valores de las capacitancias, en escala logarítmica, en función del inverso de la temperatura. Con base en la ecuación 11, la cual

describe la estructura de un material policristalino, y de la capacitancia de un capacitor de placas paralelas, indica que la razón matemática de las capacitancias del interior y de las fronteras de grano es igual al cociente del tamaño entre el espesor de las fronteras de grano, para muestras microcristalinas, bajo la condición de que $\epsilon_{GB} \sim \epsilon_B$.

$$\frac{C_B}{C_{GB}} \approx \frac{L_B}{\delta_{GB}} \quad (11)$$

Donde C = Capacitancia; L_B = tamaño de grano y δ_{GB} = espesor de una frontera de grano.

Así, la coincidencia de la diferencia en órdenes de magnitud de los valores de capacitancia asignadas al interior y a las fronteras de grano (en las gráficas de la Figura 17) con la diferencia en órdenes de magnitud entre los tamaños de grano estimados de las imágenes de SEM y el valor del espesor de la frontera de grano (~ 1 nm), sirve de base para justificar la asignación de la respuesta a las fronteras de grano.

De manera análoga, la diferencia en órdenes de magnitud de la capacitancia de las fronteras de grano con la de los electrodos está relacionada con la diferencia de órdenes de magnitud entre el espesor de frontera de grano y el espesor de la doble capa de los electrodos ($\sim 50 \text{ \AA}$, ecuación 12)²⁵.

$$\frac{C_{GB}}{C_{Electrodos}} = \frac{2\delta_{capa}}{\delta_{GB} * \#_{GB}} \quad (12)$$

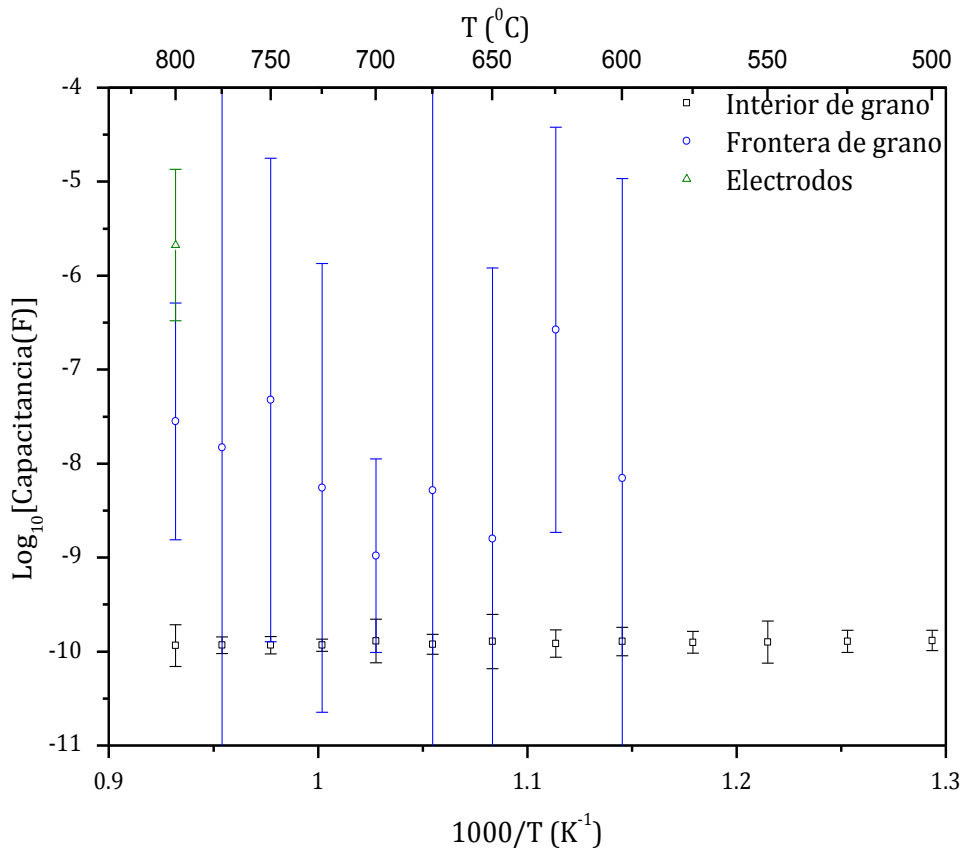


Figura 17. Gráfica de capacitancia del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ en función de la temperatura.

En la gráfica de la figura 17 se muestran los valores de capacitancia de la muestra libre de dopante. A bajas temperaturas solo se obtuvo en el espectro de impedancia la respuesta de interior de grano. Conforme aumentó la temperatura, los demás semicírculos se presentaron, hasta obtener información de los electrodos en la zona de bajas frecuencias. Por ello, no se tienen valores de todas las capacitancias en el intervalo de temperatura en que se realizaron las mediciones. Las incertidumbres de las capacitancias son relativamente grandes y provienen principalmente de una dispersión significativa de puntos en los espectros de impedancia o a no contar con suficientes puntos para describir adecuadamente un semicírculo. Los valores centrales de la capacitancia de interior de grano se encuentran cercanos a 10^{-10} F, mientras que los valores de capacitancia de frontera de grano oscilan entre 10^{-9} y 10^{-7} F. Retomando la ecuación 11 y con los valores de tamaño promedio de granos, y el espesor de frontera de grano, el valor de los cocientes es $\sim 2 \times 10^3$, lo cual se encuentra cercano a la diferencia de

órdenes de magnitud entre los valores de capacitancia de interior y de frontera de grano, considerando sus incertidumbres.

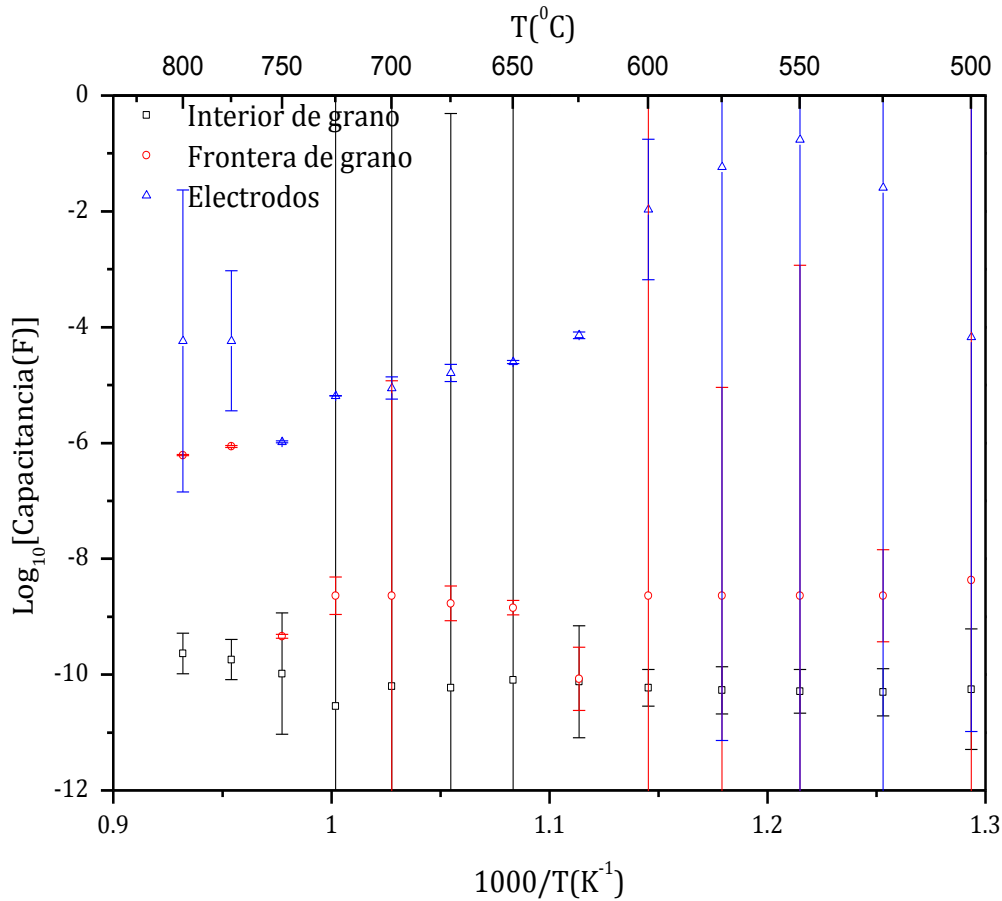


Figura 18. Gráfica de capacitancia del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{1.85}\text{Ge}_{0.15}\text{O}_{7.075}\square_{0.925})\text{O}_2$ en función de la temperatura.

En la Figura 18, para la muestra con 15 % mol de Ge, conforme aumenta la temperatura se mantienen constantes los intervalos de error de las respuestas de interior de grano, pero aumenta los errores de los electrodos. Los valores centrales de las capacitancias de interior de grano se encuentran también alrededor de 10^{-10} F, mientras que los de la capacitancia de frontera de grano oscilan entre $\sim 10^{-8}$ y 10^{-6} . El cociente del tamaño de grano a espesor de las fronteras de grano tiene un valor de $\sim 1.5 \times 10^3$, lo que concuerda adecuadamente con la diferencia de órdenes de magnitud entre las capacitancias de interior y frontera de grano (con barras de error).

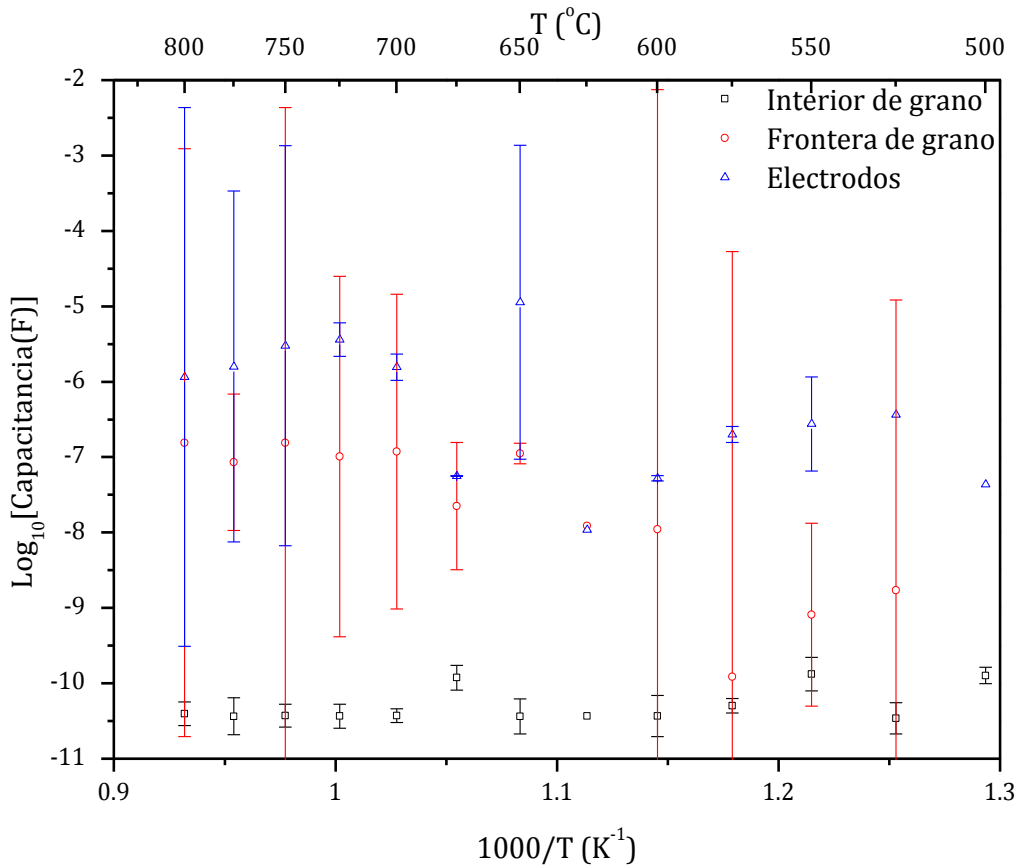


Figura 19. Gráfica de capacitancia del sistema $Nd_4(Ga_{1.8}Ge_{0.20}O_{7.10}\square_{0.90})O_2$ en función de la temperatura.

Los espectros de impedancia de la muestra con 20 % mol de Ge presentaron mayor dispersión de puntos en la zona de bajas frecuencias, lo que provocó que las barras de error fueran grandes. Se tuvieron irregularidades en los semicírculos conforme cambiaba la frecuencia. Se observa en la Figura 19 que conforme aumenta la temperatura las barras de error de las capacitancias de interior de grano son mayores. Esto se debe a que se iba perdiendo información a altas frecuencias (los semicírculos ya no aparecían completos en el diagrama de Nyquist). Los valores centrales de las capacitancias de interior de grano se encuentran alrededor de 10^{-10} F, mientras que los de frontera de grano oscilan entre 10^{-8} y 10^{-9} F. Sustituyendo en la ecuación 10 los valores del tamaño de grano para esta muestra, se obtiene un valor de 2×10^3 , el cual concuerda con la diferencia en órdenes de magnitud entre las capacitancias de interior y frontera de grano (con barras de error y particularmente a bajas temperaturas).

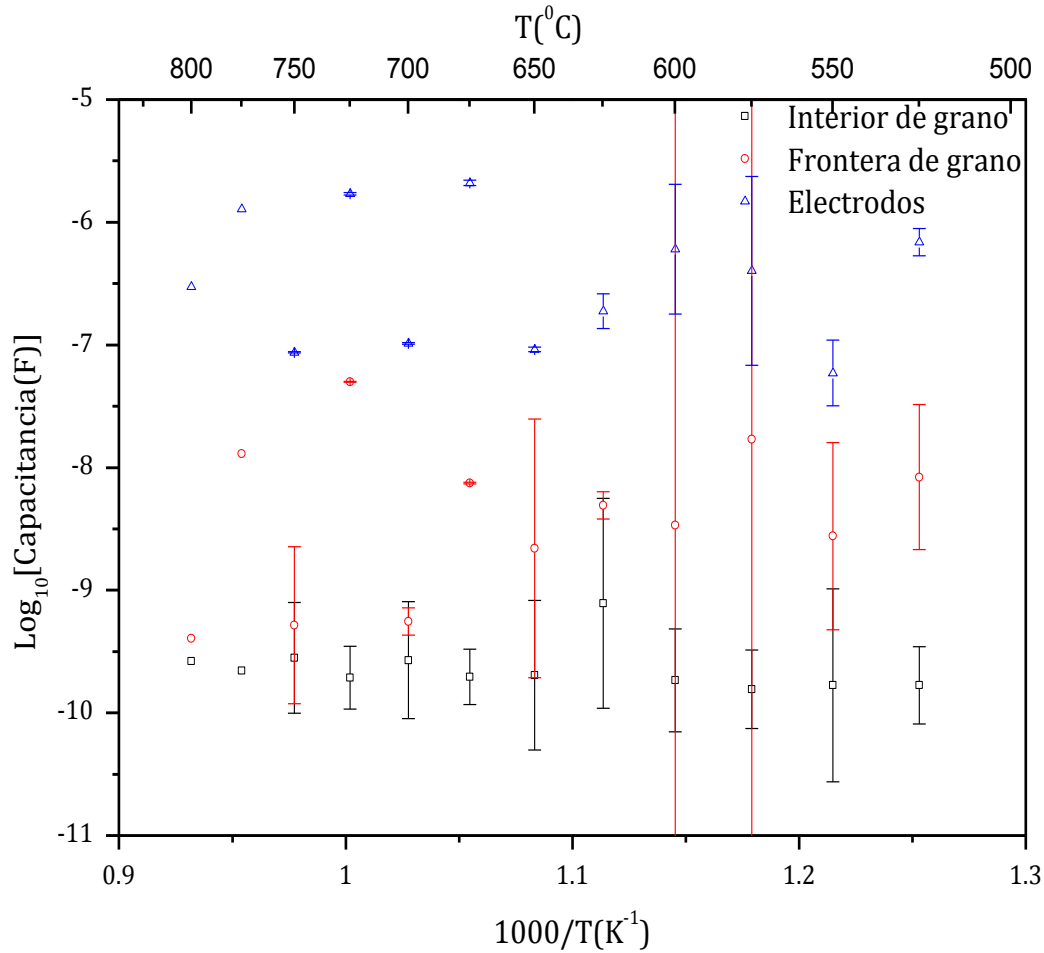


Figura 20. Gráfica de capacitancia del sistema $Nd_4(Ga_{1.75}Ge_{0.25}O_{7.125}\square_{0.875})O_2$ en función de la temperatura.

Para la muestra con 25 % mol de germanio (Figura 20), la capacitancia de frontera de grano presenta barras de error mayores que las de la capacitancia de los electrodos debido a que en los espectros de impedancia a altas temperaturas se pierde información para obtener valores de interior de grano; pero para esta muestra, en todas las mediciones a diferentes temperaturas se logran ver los 2 semicírculos. Sin embargo se obtuvieron irregularidades (falta de simetría) a frecuencias intermedias, ocasionando valores de error grandes para la respuesta de las fronteras de grano, en comparación con las barras de error de los electrodos, donde sí se obtenían bastantes datos experimentales. Los valores de capacitancia de interior de granos oscilan entre $\sim 10^{-11}$ y 10^{-9} F, mientras que los de frontera de grano oscilan entre $\sim 10^{-7}$ y 10^{-9} F. La diferencia en

órdenes de magnitud entre estas capacitancias (con barras de error) encierra al valor de la diferencia en órdenes de magnitud entre el tamaño de los granos y el espesor de las fronteras de grano, de $\sim 1 \times 10^3$.

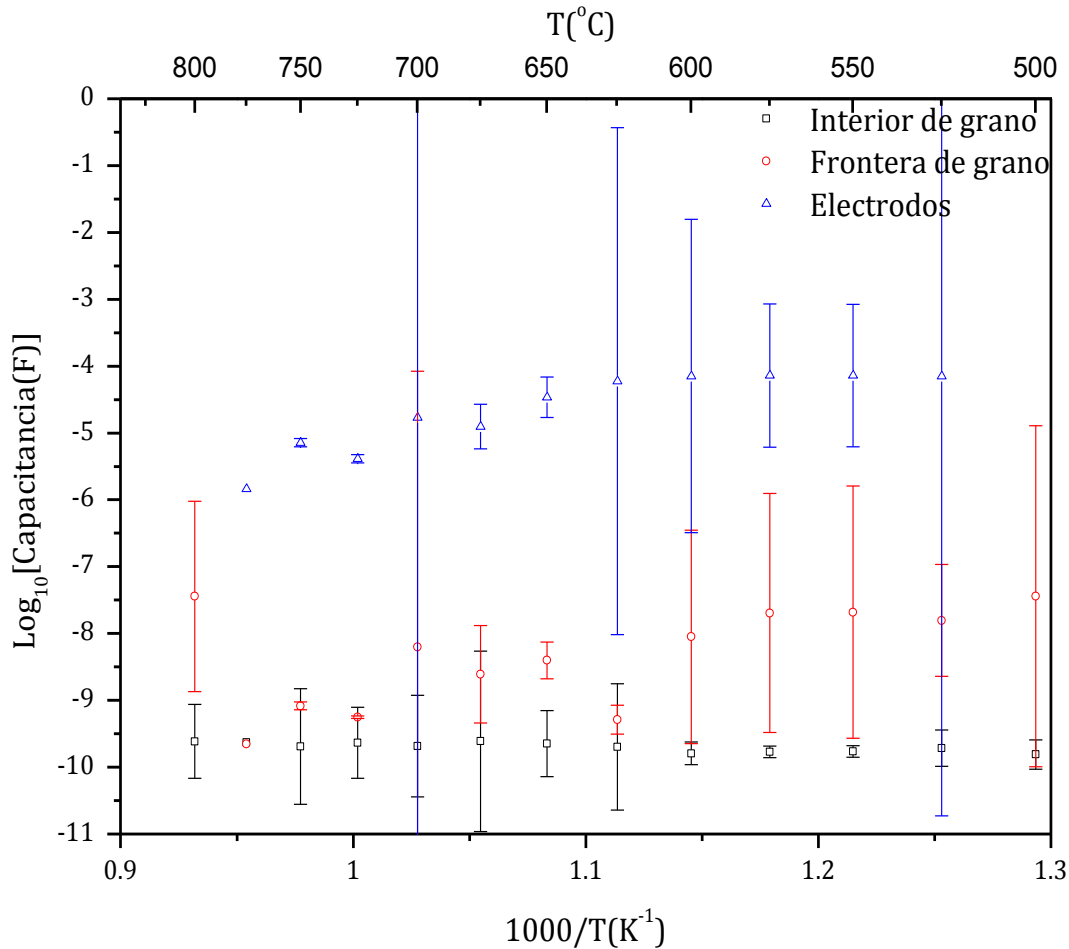


Figura 21. Gráfica de capacitancia del sistema $Nd_4(Ga_{1.5}Ge_{0.5}O_{7.25}\square_{0.75})O_2$ en función de la temperatura.

Los espectros de Nyquist de la muestra con 50 % mol de Ge a bajas frecuencias se tiene más irregularidades en los semicírculos, provocando que las barras de error sean grandes. Se tuvieron irregularidades en los semicírculos a bajas frecuencias y conforme aumentaba la temperatura, aumentaban los valores de error de interior de grano y esto resultó debido a que no se tenían datos experimentales suficientes para hacer un buen ajuste. Los valores para interior de grano oscilan entre 10^{-10} y 10^{-11} en órdenes de magnitud, mientras que los valores para frontera de grano están en un intervalo de

órdenes de magnitud entre 10^{-9} y 10^{-6} . Considerando la ecuación 10 corresponde con la diferencia en órdenes de magnitud entre las respuestas de capacitancia de interior y de frontera de grano (con barras de error), coincide con las imágenes que se obtuvieron de SEM para la muestra con 50 % de dopante, el cual es de 4×10^3 .

Con los valores centrales de las respuestas para capacitancia de interior de grano de los gráficos que se mostraron anteriormente y con la siguiente relación, se obtuvo la constante dieléctrica (ecuación 13).

$$C = \left(\frac{A}{d}\right) \varepsilon \varepsilon_0 \quad (13)$$

de donde C= capacitancia de la muestra; A= área transversal de la muestra; d= distancia entre electrodos; ε_0 es la permitividad del vacío y ε es la constante dieléctrica de la muestra.

A continuación se reportan en la siguiente tabla los valores de todas las muestras.

Tabla 7. Valores de constante dieléctrica del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x})\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$).

Muestra	ε
0 % mol Ge	138.33 ± 0.70
15 % mol Ge	164.61 ± 0.80
20 % mol Ge	33.23 ± 4.30
25 % mol Ge	237.15 ± 4.10
50 % mol Ge	95.77 ± 5.40

Aunque no se encontró en la literatura, donde reportaran valores de la constante dieléctrica para $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x})\text{O}_2$, coinciden con los intervalos reportados por Chávez *et al.*¹⁴, y con los valores para otros óxidos²². Ello justifica que la respuesta a relativamente altos valores de frecuencia se deba al interior de grano.

5.2.6. Conductividad iónica total

La conductividad iónica total se estimó siguiendo las siguientes ecuaciones:

$$\sigma_{Total} = \frac{l}{R_{Tot} * A} \quad (14)$$

$$R_{Tot} = R_{GB} + R_B \quad (15)$$

$$\sigma_B = \frac{l}{R_B * A} \quad (16)$$

$$\rho_{GB} = \left(\frac{\tau_{GB}}{\tau_B} \right) \rho_B \quad (17)$$

$$\tau = RQ \quad (18)$$

$$\sigma_{GB} = \frac{1}{\rho_{GB}} \quad (19)$$

$$\rho_B = R_B \frac{A}{l} \quad (20)$$

de donde σ_{Total} = la conductividad iónica total, ρ = la resistividad, R = la resistencia, A = el área transversal, l = la distancia entre los electrodos, τ = el tiempo de relajación y RQ = producto de la resistencia y CPE .

Los valores de resistencia y CPE se conocían de los valores que se obtuvieron al ajustar los espectros de Nyquist mediante el programa Boukamp. Primero se calcularon las resistividades de interior de grano (ecuación 20) y los tiempos de relajación (ecuación 18), después se calcularon las resistividades específicas de fronteras de grano (ecuación 17), es decir, para una sola frontera de grano y por último se hizo el cálculo de la conductividad iónica total (ecuación 14). Estos valores están en función de la temperatura como se muestra en la Figura 18.

En la siguiente figura se muestran el gráfico tipo Arrhenius de las conductividades iónicas totales de las muestras del sistema $Nd_4(Ga_{2(1-x)}Ge_{2x}O_{7+x}\square_{1-x})O_2$ ($x \in 0-0.25$).

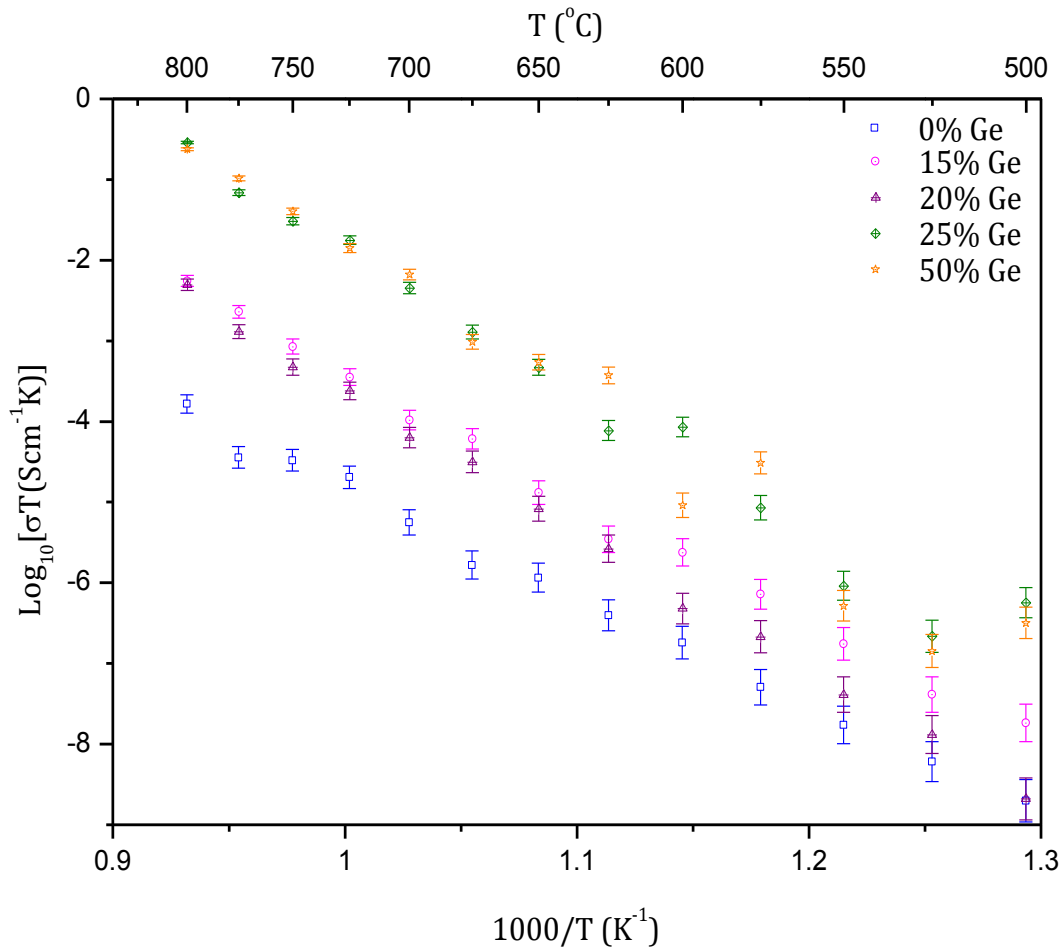


Figura 22. Gráfica de conductividad iónica total del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$).

De acuerdo con la definición de conductividad (ecuación 14), es de esperarse que conforme aumenta el contenido de dopante y con ello, la concentración de intersticios en las muestras, la conductividad iónica se incrementa. En la Figura 22 se observa dicha tendencia, aunque las conductividades a altas temperaturas de las muestras con 15 y 20 % mol de germanio y de 25 y 50 % mol de germanio son muy similares. A temperaturas menores se observa que los datos de conductividad iónica total están dispersos para las muestras con 25 y 50 % mol de germanio pero se encuentran dentro de la tendencia al linealizar los datos. Para la muestra con 15 % mol de germanio la pendiente aumenta ligeramente, mientras que para el resto de las muestras, la pendiente se mantiene

relativamente constante. La muestra con mayor valor de conductividad iónica total corresponde a la muestra con 50 % mol de germanio.

A continuación se muestra una tabla con los valores de las conductividades iónicas totales de las muestras.

Tabla 8. Valores de conductividad iónica total del sistema $\text{Nd}_4 (\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x})_{1-x} \text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$).

Muestra	Conductividad $\times 10^5$ (Scm^{-1}) @800 °C
0 % mol Ge	0.016 ± 0.189
15 % mol Ge	6.163 ± 0.160
20 % mol Ge	4.962 ± 0.115
25 % mol Ge	288.186 ± 0.027
50 % mol Ge	383.124 ± 0.031

Con la Tabla 7 se comprueba que las muestras con mayor conductividad iónica total son las muestras con 25 y 50 % mol de Ge a 800 °C.

Para el mismo sistema, Joubert *et al.*⁸, reportan la presencia de un máximo para la conductividad iónica total en función del contenido de germanio, alrededor de 20 % mol de Ge por mol de compuesto; el valor de conductividad total es de $0.32 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 800 °C. Se puede concluir, que el material preparado en este trabajo de investigación, es ~ 2 órdenes de magnitud menor que el reportado anteriormente. Podría ser que en el método de complejación de ion citrato se originó mayor densidad de fronteras de grano que en la síntesis mediante reacción en estado sólido. O quizá, la distribución de los defectos sea distinta.

5.2.7. **Energía de activación de la conductividad iónica total**

Los valores de energía de activación de la conductividad total, estimados a partir de la linealización de las gráficas tipo Arrhenius correspondientes a cada muestra se representan en la Figura 23.

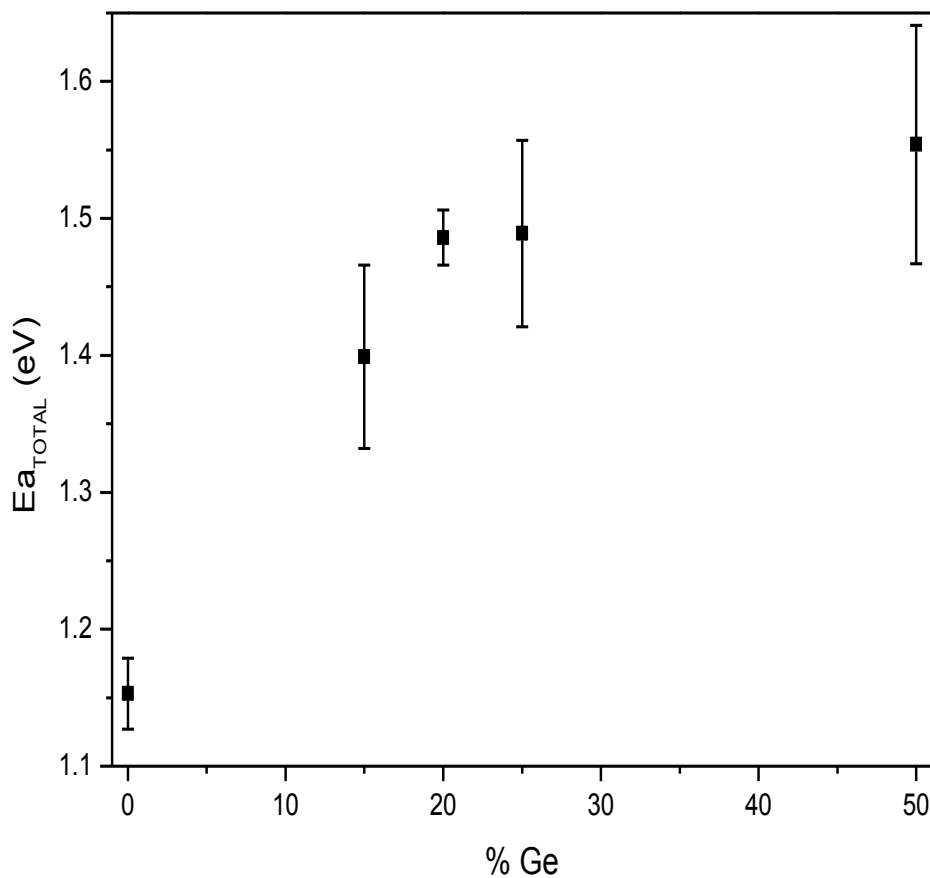


Figura 23. Energía de activación de la conductividad iónica total en función del contenido de germanio.

Los valores de energía de activación de la conductividad total, estimados a partir de los ajustes de las gráficas tipo Arrhenius en función del contenido de Ge se muestran en la Figura 23. Se observa que conforme aumenta el contenido de germanio, aumenta también la energía de activación. Se encontró un valor máximo de la energía de activación de 1.55 ± 0.09 eV para la muestra con 50 % mol de germanio.

Los valores de energía de activación son similares a los encontrados en la literatura y en el intervalo indicado para un mecanismo de conducción vía intersticios (> 1.19 eV)^{8,10-13}. Dichos intersticios se generan para conservar la electroneutralidad en el material al doparlo⁶ con Ge.

5.2.8. Conductividades de interior y frontera de grano

Hasta el momento no se ha discutido la contribución del interior y de las fronteras de grano a la conductividad total. A continuación se muestran los gráficos tipo Arrhenius de las conductividades de interior y frontera de grano de las muestras del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$.

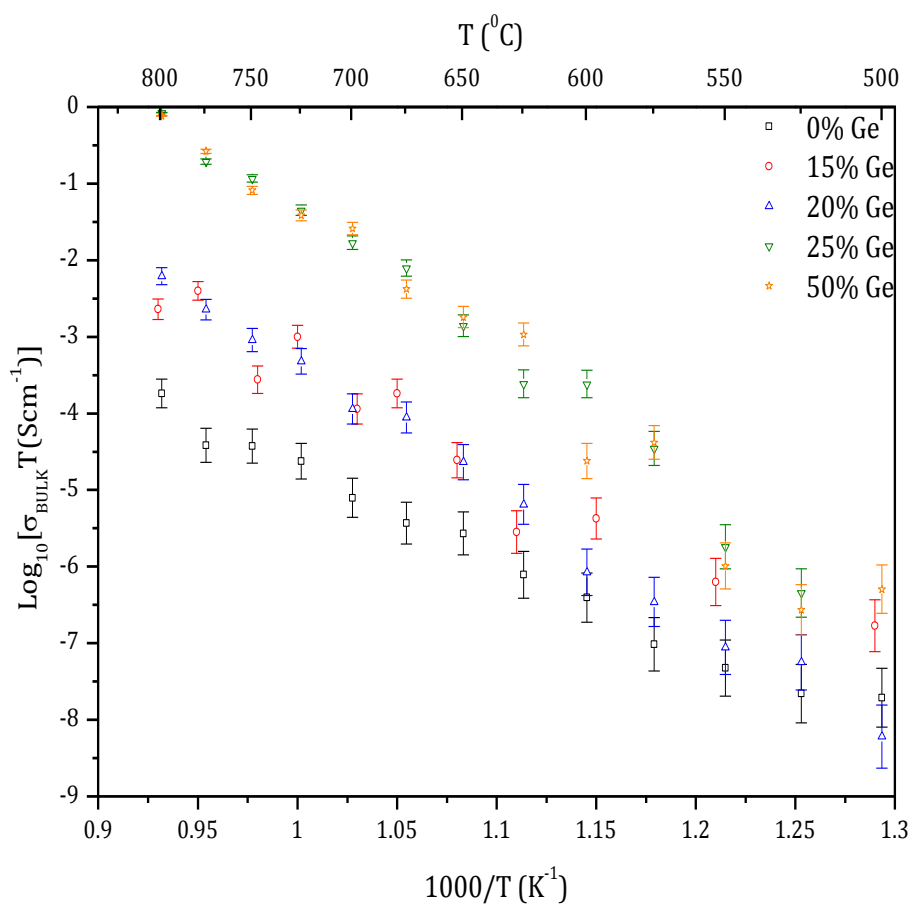
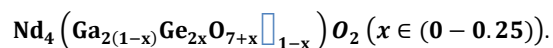


Figura 24. Gráfico tipo Arrhenius de la conductividad de interior de grano del sistema



En la Figura 24 se puede observar conforme se incrementa el contenido de germanio, aumentó la conductividad de interior de grano, aunque las conductividades de las muestras con 15, 20, 25 y 50 % mol de Ge son similares, especialmente a altas temperaturas. Es probable que esta tendencia provoque una similar en las conductividades totales en función del contenido de dopante. El comportamiento

encontrado concuerda con el hecho de que conforme aumenta el contenido de dopante y por ende, de la concentración de oxígeno intersticial, entonces se incrementa la conductividad iónica.

En la Figura 25 se muestran las gráficas de Arrhenius de la conductividad específica de frontera de grano. Al comparar las conductividades de interior y de frontera de grano de cada muestra, se observa que a las menores concentraciones de dopante, la conductividad de frontera de grano es mucho menor, pero dicha diferencia disminuye conforme el contenido de Ge se incrementa y también a mayor temperatura. Así, por ejemplo, para la muestra libre de dopante, la conductividad de frontera de grano es aproximadamente 5 órdenes de magnitud menor que la conductividad de interior a 800 °C y la diferencia es más pronunciada a 500 °C, aproximadamente 9 órdenes de magnitud. Para la muestra con 50 % mol de Ge, a 800 °C las conductividades de interior y de frontera de grano presentan valores similares, pero a 500 °C la conductividad de frontera de grano es aproximadamente 3 órdenes de magnitud menor que la de interior de grano. En general, la conductividad de frontera de grano es menor que la de interior de grano, lo que implica que las fronteras de grano presentan un carácter resistivo a la conducción de iones de oxígeno, en el sistema estudiado.

La conductividad específica de frontera de grano en función del contenido de dopante presenta un comportamiento complejo. Al igual que la conductividad de interior de grano, se esperaría que la conductividad de frontera de grano aumentara al incrementar el contenido de dopante. Dicha tendencia se observa en la Figura 25, con la excepción de la conductividad de la muestra con 15 % mol de Ge, cuyos valores son similares a los de la muestra con 25 % mol de Ge. Esto podría deberse a efectos de la distribución del tamaño de grano de las muestras, de manera que aquellas muestras con mayor superficie de las interfaces sólido-sólido, presentarían un efecto de dilución de defectos puntuales que afectan la conductividad de frontera de grano o causan el efecto de bloqueo a la conducción de iones de oxígeno. Desafortunadamente no fue posible

determinar las distribuciones de tamaño de grano de las muestras, lo que dificulta la interpretación de estos resultados.

En general, la conductividad total de las muestras es menor respecto a la conductividad de interior de grano en aproximadamente medio orden de magnitud. Ello puede deberse a que como ya se ha mencionado, las fronteras de grano del sistema estudiado presentan un carácter resistivo a la conducción de iones de oxígeno.

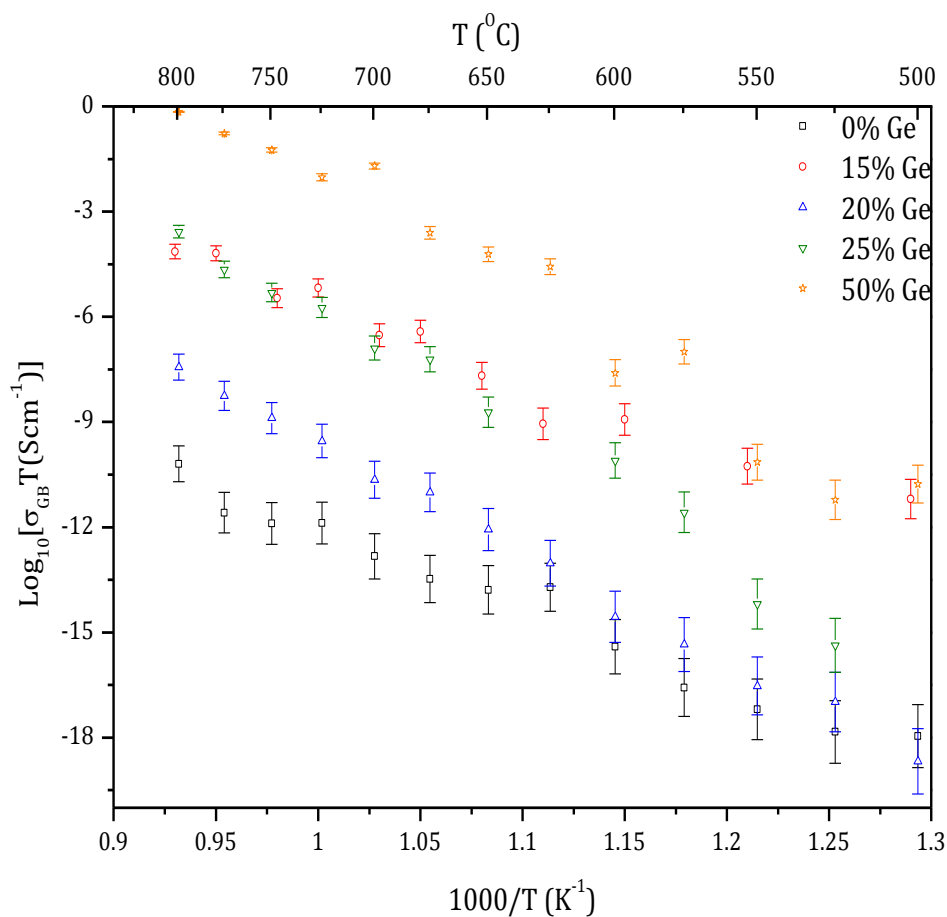


Figura 25. Gráficos tipo Arrhenius de la conductividad de frontera de grano del sistema $Nd_4(Ga_{2(1-x)}Ge_{2x}O_{7+x}\square_{1-x})O_2$ ($x \in (0 - 0.25)$).

Los valores de energías de activación de las conductividades de interior y frontera de grano en función del contenido de germanio se muestran en las Figuras 26 y 27.

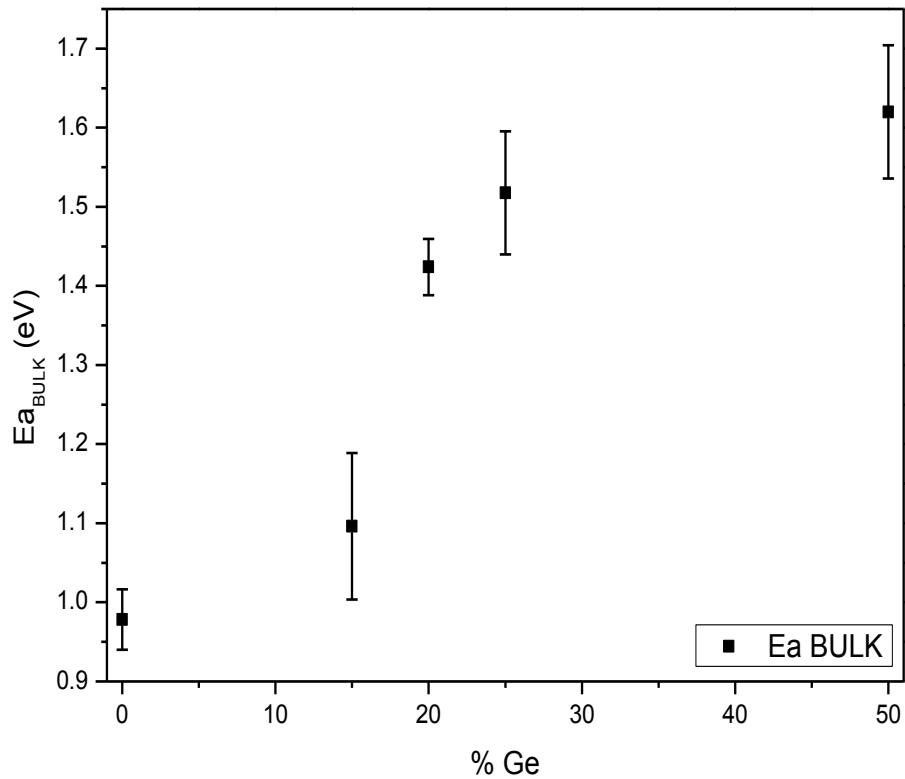
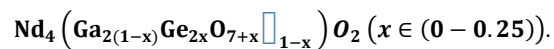


Figura 26. Energías de activación de las conductividades de interior de grano para el sistema



Se observa que a mayor contenido de germanio, mayores son los valores de las energías de activación. Las energías de activación de la conductividad de frontera de grano son mayores que las del interior de grano, en concordancia con lo observado respecto a los valores de conductividades y con la implicación de que las fronteras de grano tienen un carácter resistivo. En las Figuras 26 y 27 parece que los puntos de la muestra con 15 % mol de Ge no sigue la tendencia descrita por el resto de los puntos. De alguna manera podría deberse a efectos de la distribución en el tamaño de grano de las muestras. Por ejemplo, bajo la suposición de que la muestra con 15 % mol de Ge tuviera un área de las interfases llamadas fronteras de grano significativamente mayor, ello podría tener un efecto de dilución de los defectos puntuales (por ejemplo, asociados o

complejos de dopante y oxígenos intersticiales) que pueden impedir o dificultar la conducción de iones de oxígeno en la zona de las fronteras de grano. A demás podría haber también un efecto de segregación de esos defectos de la zona del interior de grano a las fronteras de grano, de manera que la conducción de iones de oxígeno se facilitaría hasta cierto punto y por eso, las energías de activación de las conductividades de interior y de frontera de grano son menores respecto a la tendencia esperada. Además este escenario estaría acorde con el resultado de conductividad de interior de grano si ésta aumenta hasta valores similares con los de la muestra con 20 % mol de Ge y en el caso de las conductividad de frontera de grano, también aumenta hasta valores cercanos a los de la muestra con 25 % mol de Ge.

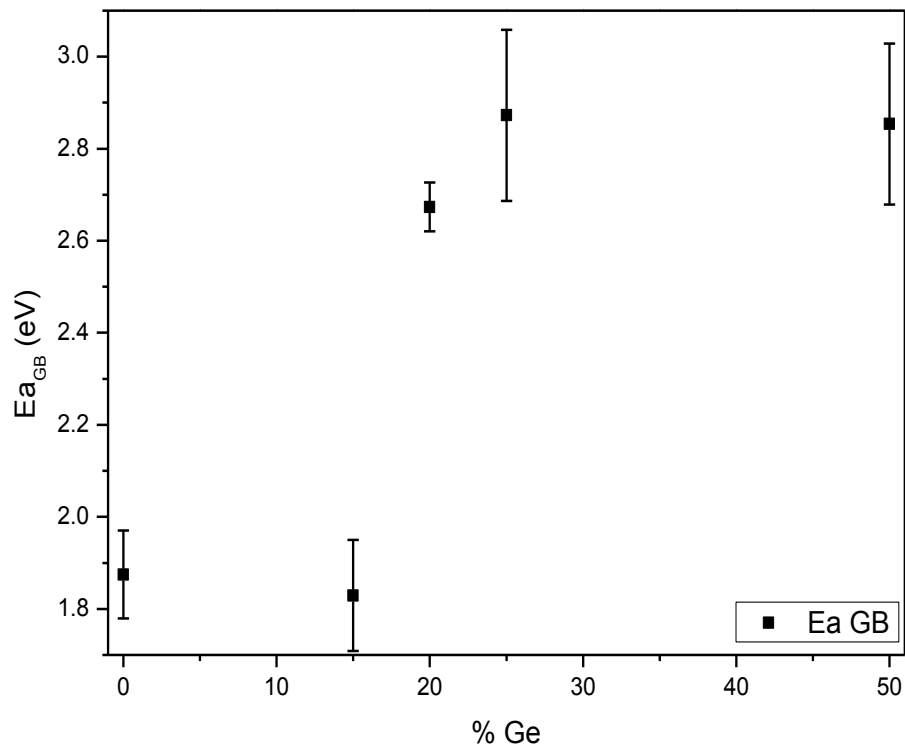


Figura 27. Energías de activación de las conductividades de frontera de grano para el sistema $Nd_4(Ga_{2(1-x)}Ge_{2x}O_{7+x}\square_{1-x})O_2$ ($x \in (0 - 0.25)$).

Los valores de energía de activación de la conductividad de interior de grano indican que el mecanismo predominante de conducción de iones de oxígeno es vía intersticios, los cuales se generaron mediante la temperatura para conservar la electroneutralidad en el material al doparlo⁷ con Ge.

5.2. Conductores de Iones de Oxígeno Basados en Soluciones Solidas de La y Ga.

En la Tabla 8 se muestran los valores de las dimensiones y densidad relativa de la muestra de $La_4(Ga_2O_7 \square)O_2$.

Tabla 9. Dimensiones, volumen y densidad de la muestra $La_4(Ga_2O_7 \square)O_2$.

Muestra	Diámetro (mm)	Espesor (mm)	Volumen (mm ³)	Densidad relativa (%)
$La_4Ga_2O_9$	10.144 ± 0.020	0.782 ± 0.003	63.199 ± 0.131	81.202 ± 0.568

La muestra $La_4(Ga_2O_7 \square)O_2$ presentó una densidad relativa por arriba del 80%.

5.2.1. Difracción de Rayos X

En la Figura 28 se muestra el difractograma de rayos X para la muestra en forma de pastilla sinterizada de $La_4(Ga_2O_7 \square)O_2$. Se verificó que la muestra presentó una fase, asociada a la estructura oxi-cuspidina, al comparar el patrón con el reportado por Martín-Sedeño *et al.*⁴.

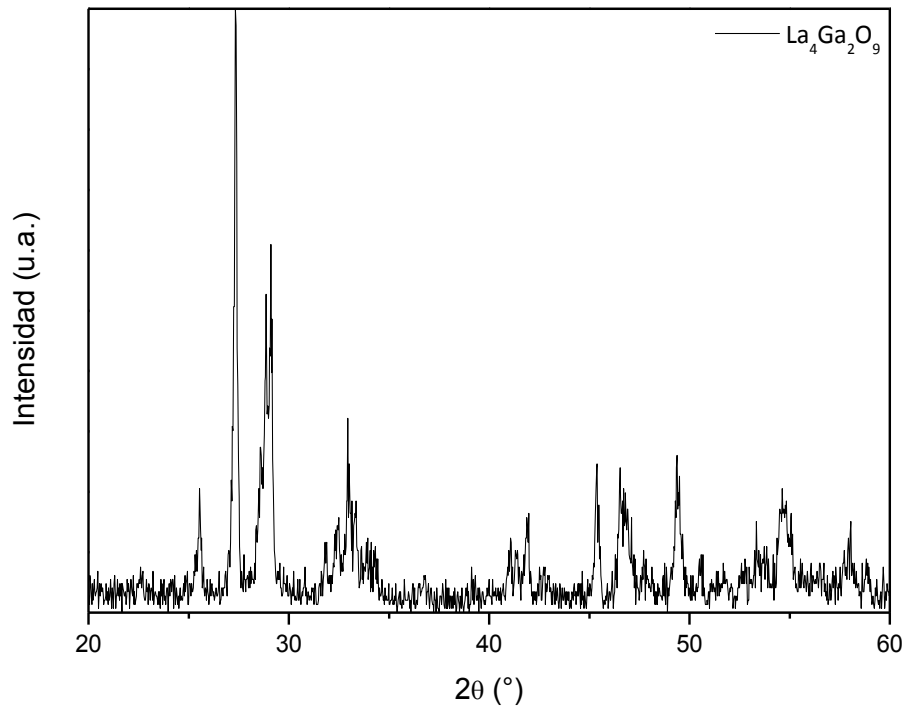


Figura 28. Patrón de difracción de rayos-X de la muestra $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$.

5.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido

En la Figura 29 se presentan imágenes de microscopía electrónica de barrido representativas de la superficie desbastada de la muestra de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$.

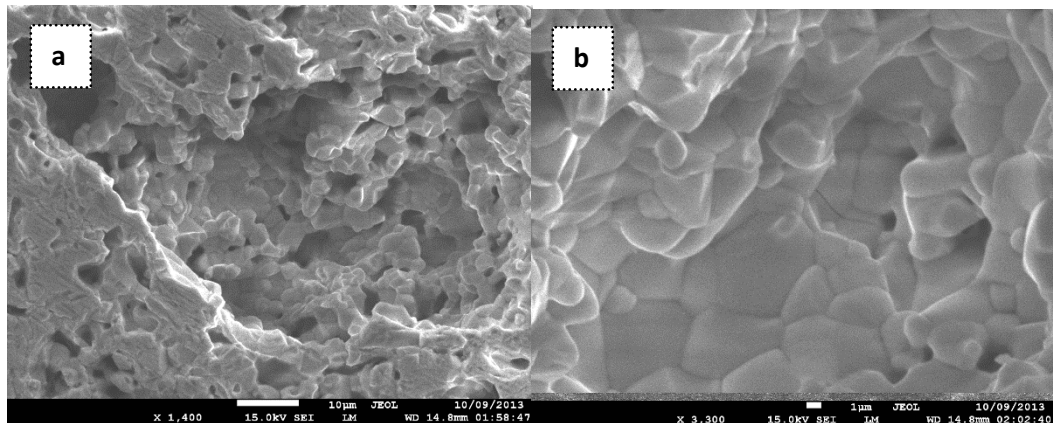


Figura 29. Imágenes de SEM de la superficie desbastada de la muestra de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ sinterizada a 1400 °C durante 48 horas, a) x1,400 y b) x3,500.

En la Figura 29 **a** se pueden observar además de los granos, pequeños huecos. En la imagen **b** se aprecian mejor los granos, con un tamaño alrededor de 2 μm .

5.2.3. EDS

Se realizó un análisis de composición química por EDS de la muestra de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ con la finalidad de corroborar los elementos presentes en la muestra y su estequiometría. Se realizó un mapeo en un área aproximada 0.035 mm^2 (Figura 30).

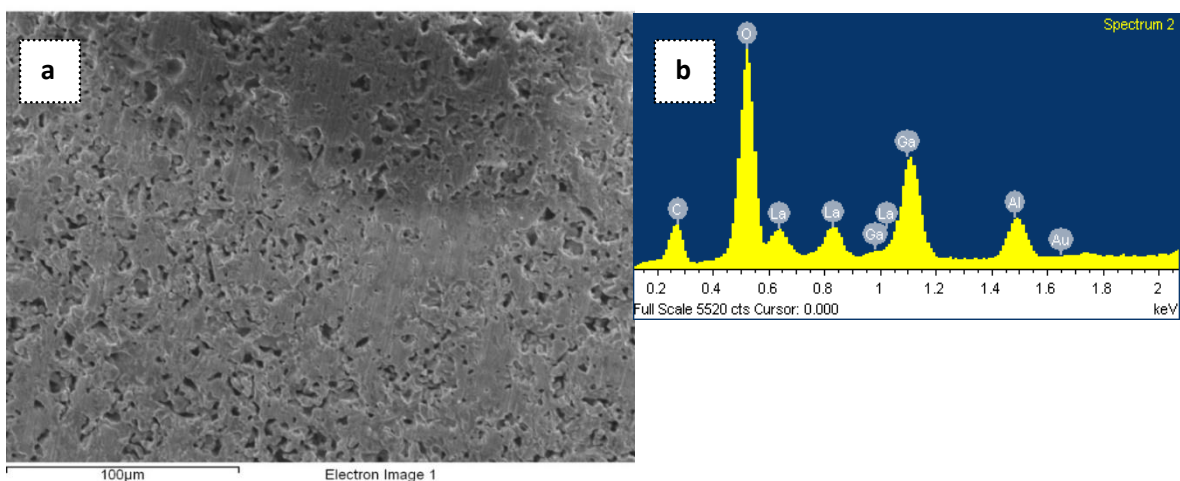


Figura 30. a) Imagen de SEM de la superficie desbastada de la muestra $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ de donde se obtuvo el análisis de EDS. b) Espectro de EDS de la muestra de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$.

Tabla 10. Resultados del análisis químico por EDS de la muestra de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$.

Elemento	% Peso	% atómico
Oxígeno	33.21 ± 0.27	78.70 ± 0.27
Galio	11.26 ± 0.15	6.13 ± 0.15
Lantano	55.53 ± 0.29	15.16 ± 0.29

En la Figura 30 se muestra el espectro de EDS obtenido. A partir de las intensidades relativas del espectro se estimó la composición de la muestra (Tabla 9). La respuesta del carbono es la respuesta de la resina epóxica en la que se montó la muestra para el análisis SEM, mientras que la respuesta del aluminio se debe al portamuestras.

5.2.4. Espectroscopía de Impedancia

En la Figura 31 se muestran diagramas de Nyquist representativos de las muestras de $La_4Ge_2O_9$ y $Nd_4Ga_2O_9$. En la parte superior izquierdo se muestra el circuito equivalente utilizado para realizar el ajuste de la mayor parte de los espectros de impedancia, por cada semicírculo resuelto o superpuesto se utilizó un resistor con un elemento de fase constante en paralelo. Los semicírculos presentan sus máximos y mínimos en valores de frecuencias similares, lo que indica que las respuestas asociadas a los fenómenos de transporte de iones de oxígeno en las zonas de interior de grano, fronteras de grano y electrodos ocurren a tiempos de relajación similares (los tiempos de relajación son inversamente proporcionales a la frecuencia).

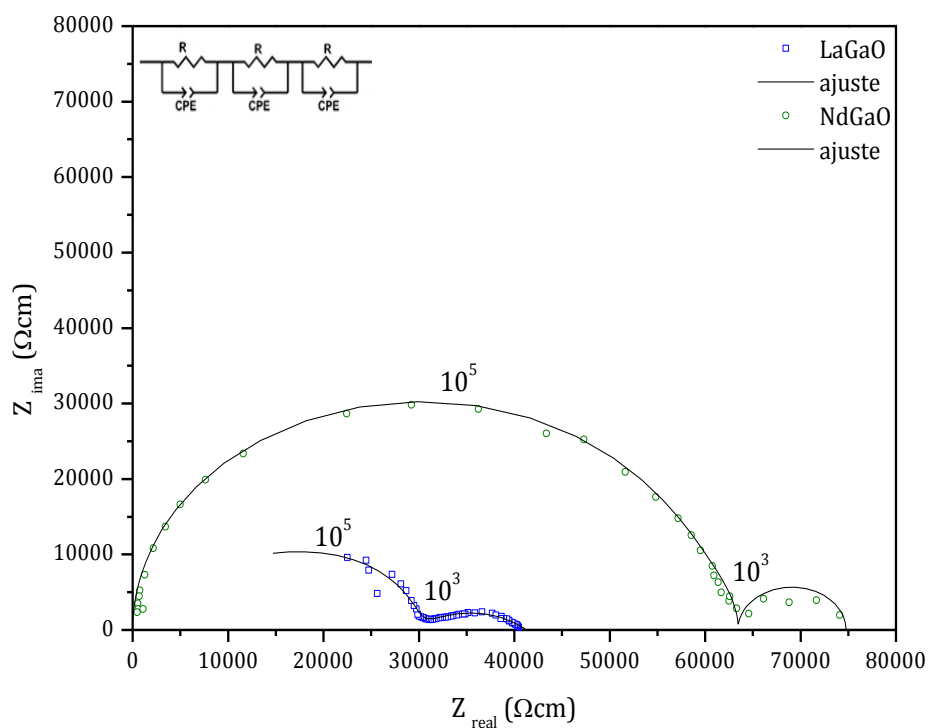


Figura 31. Espectros de Nyquist de las muestras $La_4(Ga_2O_7)O_2$ y $Nd_4(Ga_2O_7)O_2$ a 775 °C.

La impedancia total de la muestra de $La_4(Ga_2O_7)O_2$ es menor, casi la mitad, que la de la muestra de $Nd_4(Ga_2O_7)O_2$. En base al análisis de los valores de capacitancias (mostrado en la siguiente sección) estimados a partir de los valores de los elementos de

fase constante y las resistencias, se realizó la asignación de las respuestas del espectro respecto al interior de grano ($\omega > \sim 10^5$ Hz), fronteras de grano (10^3 Hz $< \omega < 10^5$ Hz) y electrodos ($\omega < \sim 10^3$ Hz).

5.2.5. Capacitancias y constante dieléctrica

En la Figura 32 se muestra una gráfica de las capacitancias en función del inverso de la temperatura. La capacitancia de la respuesta a mayores valores de frecuencia presenta valores cercanos a 10^{-10} F; coincide con los valores de capacitancia de interior de grano del sistema $Nd_4(Ga_2O_7)O_2$. Con los valores centrales se estimó la constante dieléctrica; se obtuvo un valor de 18.93 ± 1.11 . Las capacitancias de la respuesta a valores de frecuencia intermedios son aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que la capacitancia de interior de grano, lo que concuerda con la relación de tamaño de grano a espesor de frontera de grano (ecuación 10). Así la respuesta de esta capacitancia se asignó a las fronteras de grano. Finalmente la tercera capacitancia se asignó a los electrodos, con base en la relación indicada en la ecuación 18.

$$\frac{C_{GB}}{C_E} = \frac{2\delta_{capa}}{\delta_{GB} * \#_{GB}} \quad (18)$$

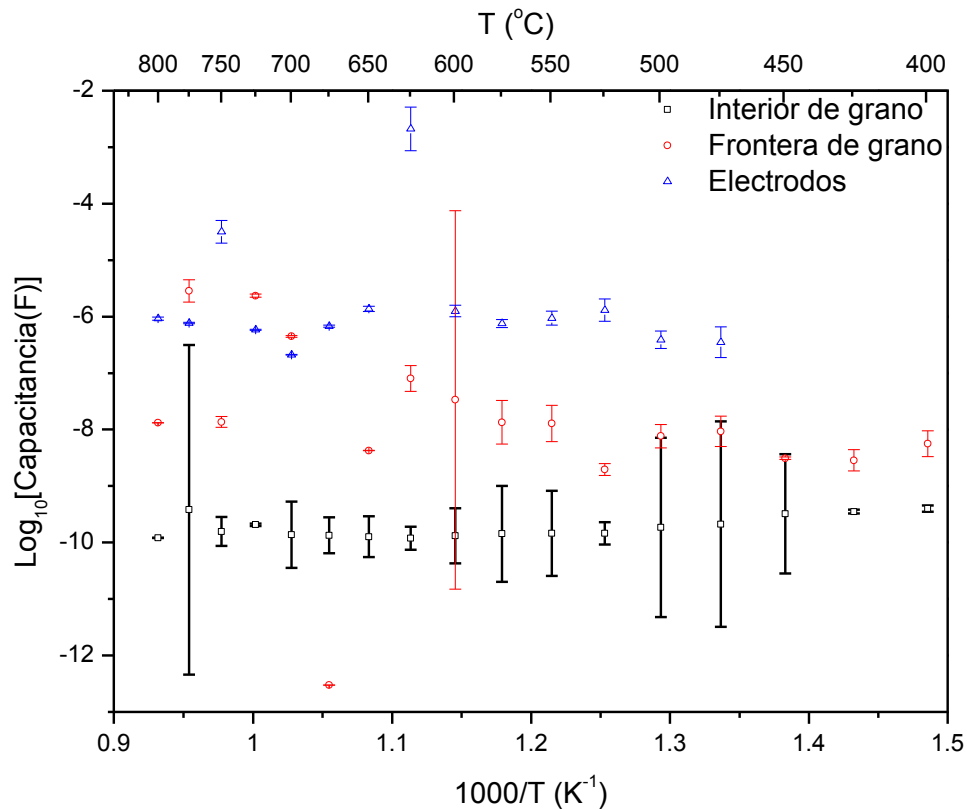


Figura 32. Gráfica de capacitancia del sistema $La_4Ga_2O_9$ en función de la temperatura.

A bajas temperaturas (< 450 °C) los espectros de impedancia no mostraron las respuestas de los electrodos en el intervalo de frecuencias de las mediciones. Por ello no se muestran las capacitancias correspondientes. Los mayores valores de incertidumbres generalmente se deben a una dispersión significativa de puntos en los espectros de impedancia.

5.2.6. Conductividad iónica total

En la Figura 33 se muestran las gráficas de Arrhenius de las conductividades iónicas totales de las muestras de $La_4(Ga_2O_7)\square O_2$ y $Nd_4(Ga_2O_7)\square O_2$. La conductividad iónica total de la muestra de $La_4(Ga_2O_7)\square O_2$ es mayor que la de $Nd_4(Ga_2O_7)\square O_2$, en aproximadamente dos órdenes de magnitud, a bajas temperaturas y en un orden a altas temperaturas, dado que se observa un cambio en pendiente aproximadamente a 600 °C. Es importante indicar que las mediciones se realizaron en dos ciclos respecto a la temperatura, para asegurar que el cambio de pendiente observado no fuera debido a algún problema de medición de la temperatura, por ejemplo. Cabe destacar que el

tamaño de grano de las dos muestras es aparentemente similar, con base en las imágenes de microscopía de barrido. Lo descrito difiere de lo reportado por Chesnaud *et al.*¹³, quienes publicaron que ambos sistemas tenían aproximadamente la misma conductividad iónica total, y que el valor máximo de conductividad se encontraba en $x=0.4$ ($\sigma_{La_4(Ga_2O_7)\square}O_2 = 7.403 \times 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$). Cabe mencionar, que no se reportan tamaños de grano para este sistema.

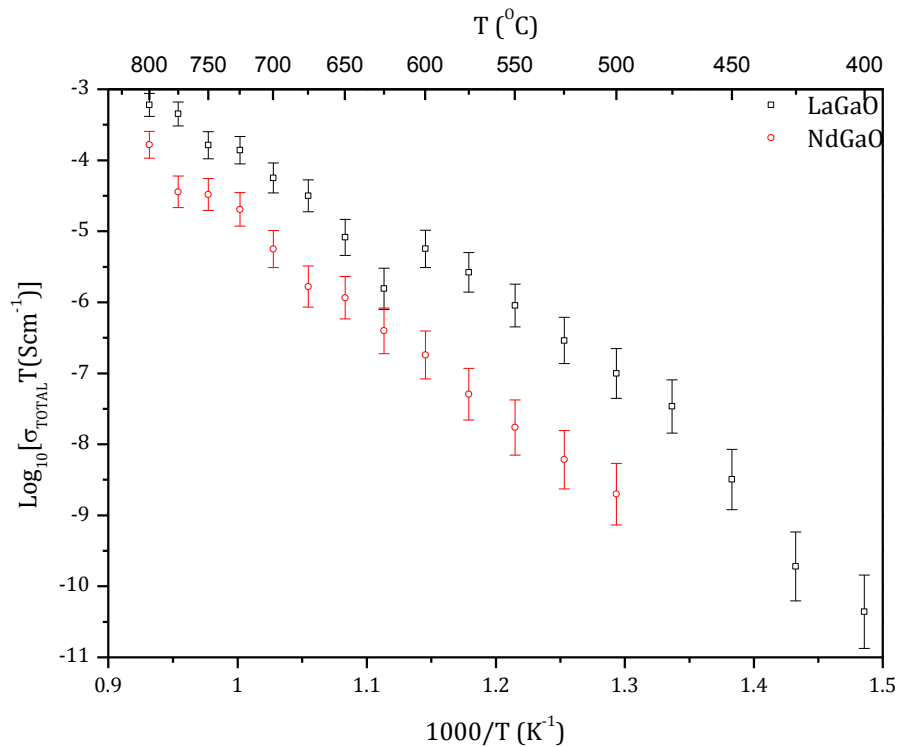


Figura 33. Gráfica de conductividad total de los sistemas $La_4(Ga_2O_7\square)O_2$ y $Nd_4(Ga_2O_7\square)O_2$ en función de la temperatura.

En la Figura 33 se compararon las muestras ($La_4(Ga_2O_7\square)O_2$ y $Nd_4(Ga_2O_7\square)O_2$) y se observa que la muestra con neodimio tiene menor conductividad iónica total. La muestra con lantano es mayor por ~ 2 órdenes de magnitud a bajas temperaturas, mientras que a altas temperaturas la diferencia disminuye a ~ 1 orden de magnitud.

A continuación se muestra una tabla con los valores de las conductividades iónicas totales de ambas muestras.

Tabla 11. Valores de conductividad iónica total de los sistemas $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ y $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$.

Muestra	Conductividad @800 °C	Conductividad @800 °C reportada	
NdGaO	1.654×10^{-4}	3.548×10^{-5}	Joubert <i>et al</i> , (2002) ⁸
LaGaO	1.30×10^{-3}	6.1×10^{-6}	Martin-Sedeño <i>et al</i> , (2006) ⁴

Las muestras de Martín-Sedeño *et al.*⁴ y Joubert *et al.*⁸, fueron preparadas vía un método de síntesis convencional de reacción en estado sólido, mientras que las muestras reportadas en este trabajo se sinterizaron mediante un método de complejación de citratos. En ambas comparaciones los resultados de las muestras reportadas en este trabajo mostraron mayor conductividad, con una diferencia de un orden de magnitud entre ellas; lo mismo pasó en las muestras reportadas por Martín-Sedeño *et al.*⁴.

Los valores de energía de activación de la conductividad total de ambos sistemas, estimados a partir de los ajustes de las gráficas tipo Arrhenius correspondientes se muestran en la Tabla 11.

Tabla 12. Energías de activación de las muestras $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ y $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$.

Muestra	Ea (eV)	Ea (eV) reportada ⁴
NdGaO	1.153 ± 0.026	1.10
LaGaO	1.050 ± 0.048	1.01

Se tiene un valor mayor para la muestra con neodimio aún para los valores reportados por Martín-Sedeño *et al.*⁴. Estos valores son similares a los encontrados en la literatura y dado el intervalo indicado para un mecanismo de vacancias de oxígeno (< 1.19 eV)^{4,5,8-11} sugiere que el mecanismo de conducción para ambas muestras es vía vacancias de oxígeno.

5.2.7. Conductividad de interior y frontera de grano

En las Figuras 34 y 35 se muestran las gráficas de Arrhenius de las conductividades de interior y de frontera de grano de las muestras de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ y $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$. Ambos tipos de conductividades son menores para la muestra $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$, respecto a $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$. Sin embargo, la diferencia más pronunciada se encuentra en la conductividad específica de frontera de grano.

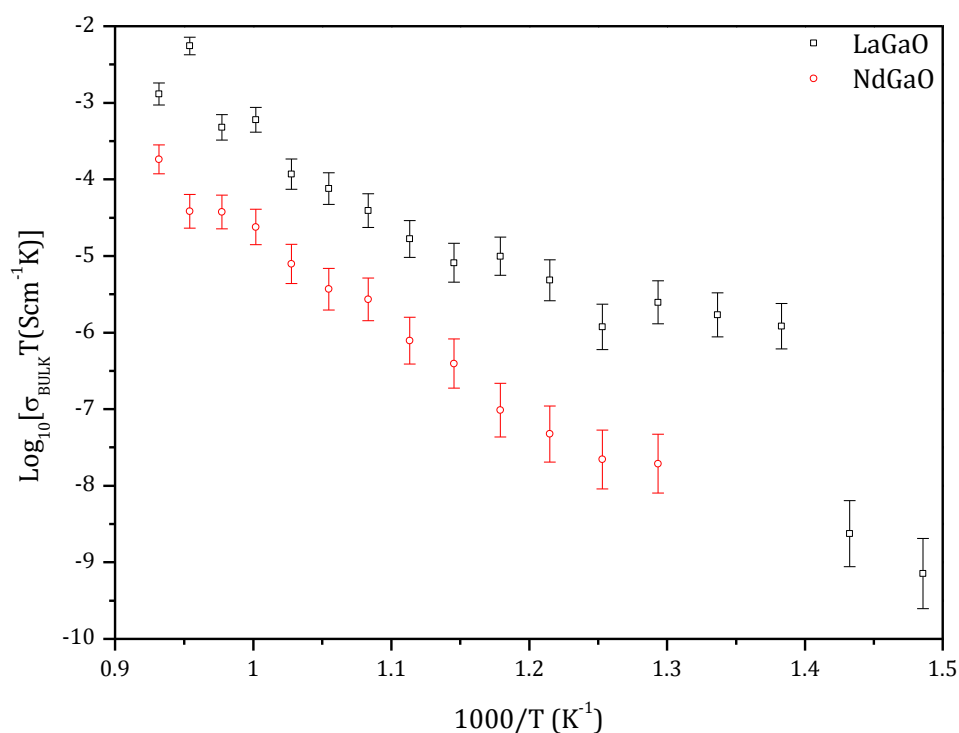


Figura 34. Gráficos tipo Arrhenius de las conductividades de interior de grano para ambos sistemas $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ y $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$.

La muestra $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ presentó una conductividad de frontera de grano mayor que $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$, en aproximadamente ocho órdenes de magnitud. La desviación de la tendencia lineal en la gráfica de Arrhenius de la muestra de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ no se debe a errores en las mediciones de temperatura, dado que éstas se realizaron de manera cíclica, más bien, habría que estudiar posibles cambios estructurales en función de la temperatura alrededor de los 500 °C.

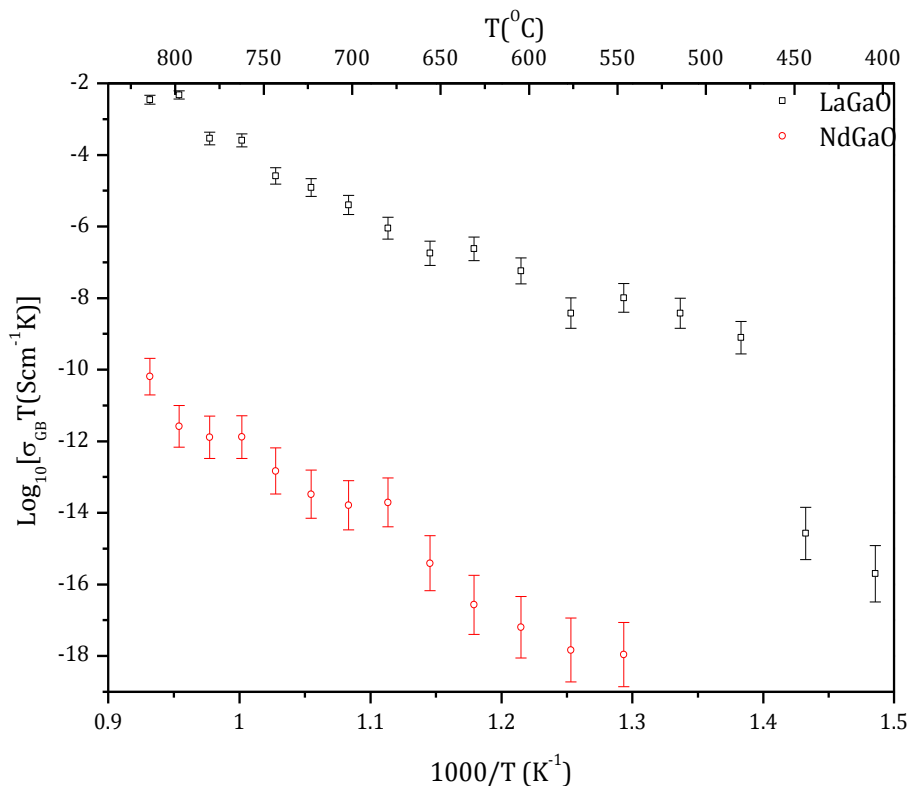


Figura 35. Gráficos tipo Arrhenius de las conductividades de frontera de grano para ambos sistemas $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ y $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$.

En ambos gráficos se observa que son menores las conductividades específicas, tanto de interior y de frontera de grano. La Figura 34 corresponde a la respuesta de la conductividad de interior de grano de la cual se observa, que $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ es ~ 1 orden de magnitud mayor que $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ a altas temperaturas; mientras que a bajas temperaturas la diferencia aumenta ~ 2 órdenes de magnitud. La Figura 35 corresponde a la respuesta de la conductividad de frontera de grano, en la cual se aprecia una notable diferencia entre las conductividades de ambos sistemas, es decir, a bajas temperaturas hay una diferencia de ~ 10 órdenes de magnitud, mientras que a altas temperaturas la diferencia disminuye ~ 8 órdenes de magnitud.

En la Figura 36 se muestran las gráficas de Arrhenius de las conductividades total, de interior y frontera de grano de la muestra de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$. La diferencia entre las conductividades de interior y frontera de grano es menor que la mostrada en la muestra

de $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$. La conductividad de frontera de grano es menor que la de interior de grano, lo que indica que las fronteras de grano también presentan un carácter resistivo, pero este efecto se minimiza al aumentar la temperatura, especialmente a temperaturas mayores a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Dado que la conductividad de frontera de grano no es tan baja, relativa a la de interior de grano, la conductividad total es cercana a la de interior de grano, hay un orden de magnitud de diferencia a temperaturas alrededor de los $400\text{ }^\circ\text{C}$ y disminuye esa diferencia hasta ser casi nula, al aumenta la temperatura.

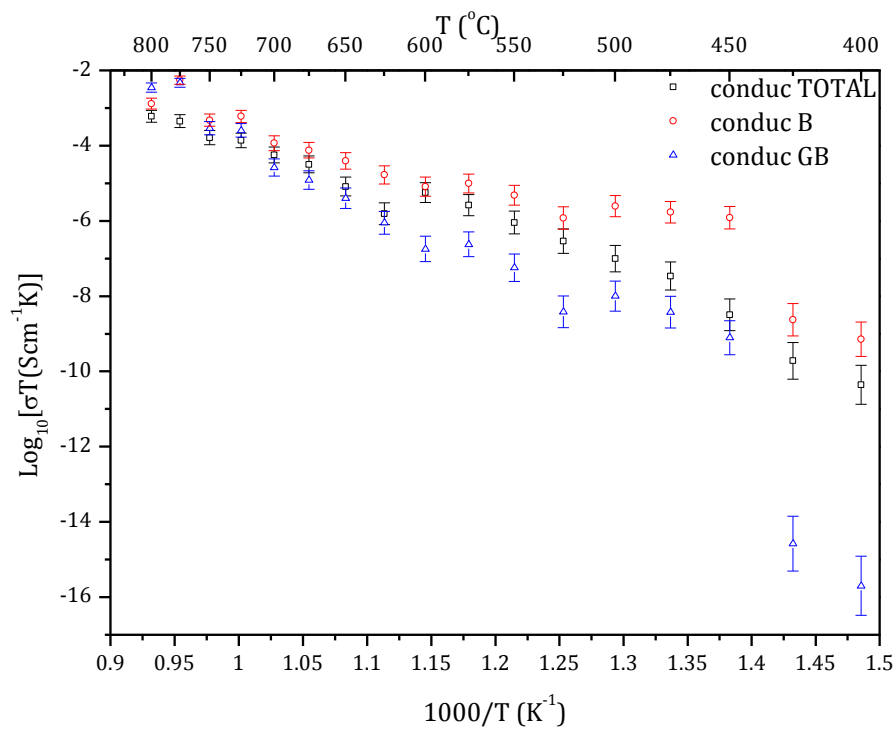


Figura 36. Gráfico tipo Arrhenius de las conductividades total, de interior y de frontera de grano de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$.

En la Tabla 13 se muestran los valores de las energías de activación de las conductividades de interior y de frontera de grano de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$.

Tabla 13. Valores de energías de activación de las conductividades de interior y frontera de grano de los sistemas $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ y $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$.

Sistema	E_{a_B} (eV)	$E_{a_{GB}}$ (eV)
$\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$	0.978 ± 0.038	1.875 ± 0.095
$\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$	0.859 ± 0.076	1.577 ± 0.041

Se observa que las energías de activación de la muestra $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ son menores que las de la muestra de $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$. Los valores de las energías de activación de la conductividad de interior de grano indican que el mecanismo de conducción predominante es vía vacancias, ya que, al no dopar el sistema $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$, no se generan intersticios. Estas vacancias se generan para conservar la electroneutralidad debido a que el sistema no es simétrico¹⁶.

6. CONCLUSIONES

En el sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ la conductividad iónica total de oxígeno aumentó conforme se incrementaba el contenido de germanio, mostrando una diferencia de ~ 4 órdenes de magnitud mayor para la muestra con 50 % mol de germanio respecto a la muestra sin dopante.

El análisis de la conductividad de frontera de grano del sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ ($x \in (0 - 0.25)$) mostró que existe un carácter resistivo o de bloqueo al transporte iónico en las fronteras de grano.

La conductividad de interior de grano de la muestra $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ fue ~ 1 orden de magnitud mayor a la total, sin embargo la conductividad de frontera de grano, especialmente a bajas temperaturas, fue ~ 7 órdenes de magnitud menor que la conductividad de interior de grano.

A diferencia con el hecho reportado en la literatura, de que la conductividad total presenta un máximo en función del contenido de Ge alrededor de 20% mol de Ge, la conductividad total de las muestras analizadas se incrementó conforme el contenido de Ge aumentó.

El sistema de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$ presentó mayor conductividad iónica con respecto al sistema $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$, aún cuando las dos muestras fueron sinterizadas a las mismas condiciones.

Por el efecto del método de síntesis, comparando con lo reportado en la literatura para el sistema $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$ se obtuvo un orden de magnitud mayor, siendo la muestra preparada por el método de complejación del ion citrato con el valor más alto de conductividad.

Para la aplicación de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ y $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ como electrolitos en SOFC's se recomienda que el tamaño de grano sea lo más grande posible, ya que de esta forma, disminuye la densidad de las fronteras de grano y aumenta la conductividad iónica total.

7. ANEXOS

7.1. Tipos de celdas de combustibles

7.1.1. Celdas de Combustible Alcalinas (AFC)

Estas celdas han sido utilizadas por la NASA desde 1960 en proyectos como Apolo. Además de energía eléctrica, suministraban agua potable a los tripulantes de la nave. La eficiencia de estas celdas alcanza hasta un 70 % convirtiéndolas en las más eficientes. El hidróxido de potasio funge como electrolito, el cual se encuentra en una matriz porosa estabilizada. La temperatura de la celda se encuentre entre 70 – 120 °C. Se envenenan fácilmente por carbono por lo que requieren suministros de combustible y oxígenos puros o limpios, lo que permite una rápida fuente de potencia y alta eficiencia del combustible⁴.

7.1.2. Celdas de Combustible de Membrana Polimérica (PEMFC)

Son mejor conocidas como celdas de combustible de protones de membranas poliméricas. El material comúnmente utilizado como electrolito es Nafion®, el cual, es una fibra de polibenzimidazol. La membrana está cubierta con una capa de platino (Pt) o de platino/rutenio (Pt/Ru) como catalizador, intercalada con capas de difusión de cátodo y ánodo construidos de grafito. El intervalo de temperatura de estas celdas está entre 60 – 100 °C con una eficiencia del 70 %. El oxígeno o aire son utilizados como oxidantes y como combustible utilizan hidrógeno o metanol, su principal aplicación es residencial⁵.

7.1.3. Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC)

Estos dispositivos utilizan ácido fosfórico como electrolito en una matriz de carburo de silicio y teflón como aglomerante de las partículas catalizadoras. La estructura porosa de esta matriz hace que el ácido quede retenido por capilaridad. Como cátodo y ánodo se usan electrodos de carbono poroso con platino como catalizador. Estas celdas operan a temperaturas cercanas a los 463 K. La densidad de potencia de este tipo de celdas es cercana a los 0.18 Wcm⁻². El combustible empleado es hidrógeno y el oxidante es oxígeno puro o del aire. La eficiencia que se obtiene de estas celdas es de ~ 50 %⁵.

7.1.4. Celdas de combustible de Carbonato Fundido (MCFC)

Este dispositivo utiliza como electrolito una mezcla de carbonato de sal fundida, la cual se encuentra dispersa en una matriz cerámica porosa inerte de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ como base. El cátodo está formado de Ag o Li revestido de NiO, ánodos de Ni o Ni con 10 % en peso de Cr. Esta celda funciona a altas temperaturas y el combustible, en este caso metano, es internamente convertido en hidrógeno, ya que la celda es altamente insensible a las impurezas en el combustible. La eficiencia de estas celdas se encuentra del 55-65% con turbinas de vapor en cogeneración; se han construido sistemas de hasta 100 MW¹. El uso de platino como catalizador ocasiona que el costo sea más elevado de estas celdas⁵.

7.2. Estructura de Algunos Conductores Cerámicos para su Aplicación en Celdas de Combustible tipo Oxido Sólido.

7.2.1. Estructura Fluorita

Actualmente los electrolitos con mayor investigación están compuestos de Zirconia estabilizada. Ésta tiene una estructura tipo fluorita la cual se estabiliza con itria o escandia (YSZ o ScSZ). La estructura puede describirse como un arreglo cúbico centrado en las caras (FCC) de los cationes (Zr^{4+} y Y^{3+}), y con el 100 % de los huecos tetraédricos ocupados por los aniones O^{2-} y con el 100% de los huecos octaédricos vacíos. La menor valencia del Y^{3+} comparada con la del Zr^{4+} genera vacancias de oxígeno en la red cristalina, que junto con la presencia de los huecos octaédricos vacíos permiten el transporte de iones O^{2-} vía vacancias o intersticios.

Zirconia estabilizada con itria (YSZ) muestra una conductividad iónica entre 0.16 y 1 S/cm a una temperatura de 1000°C, con un contenido de Y^{3+} entre 0.08 – 0.11 por mol de compuesto. En comparación, zirconia estabilizada con escandia (ScSZ) tiene una conductividad de 0.32-1 S*cm⁻¹ a 1000 °C para un contenido de Sc^{3+} entre 0.09 – 0.11 por mol de compuesto. Hay investigaciones que se desarrollan con la finalidad de encontrar compuestos basados en óxido de zirconio modificando diferente tipo de sustituciones⁴.

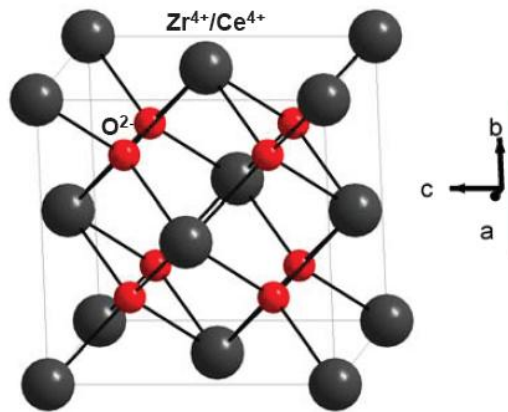


Figura 37. Estructura tipo fluorita³.

7.2.2. Estructura Perovskita

Como ya se mencionó anteriormente, los cátodos más adecuados para la operación de celdas con electrolitos de YSZ son las manganitas de lantano y estroncio (LSM, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, con $0.1 \leq x \leq 0.5$). El LSM presenta una estructura tipo perovskita de $LaMnO_3$, en la cual se sustituye parcialmente el lantano (catión trivalente) por estroncio (catión divalente) y con el fin de mantener la electroneutralidad se generan vacancias en la red aniónica que permite la conducción de aniones O^{2-} . Estos materiales son conductores mixtos, ya que posee la capacidad de conducir iones y electrones simultáneamente⁴.

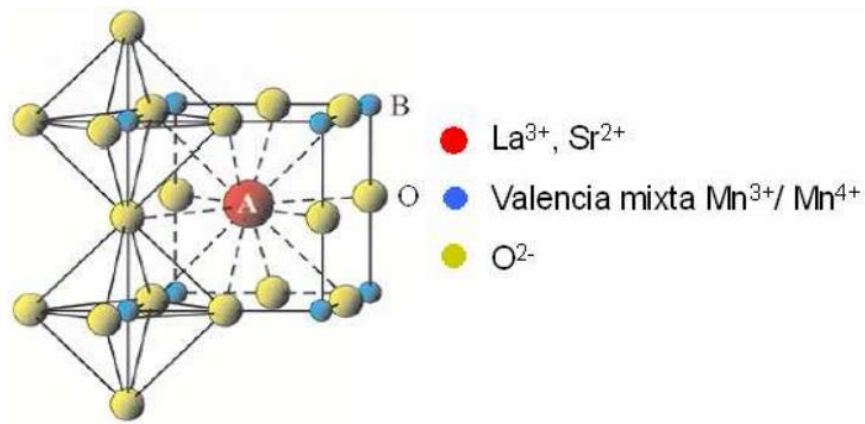


Figura 38. Estructura tipo Perovskita¹⁹.

7.2.3. Estructura $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_4\text{V}_4\text{O}_{11}$.

Este polimorfo presenta alta conductividad de iones óxido que se estabilizan a bajas temperaturas por sustitución parcial del Bi por elementos como Ca, Sr y Ba o lantánidos. Los mayores valores de conductividad de ion óxido se obtienen con la menor cantidad de dopante que se requiere para estabilizar la fase δ . Este comportamiento se obtiene para los sistemas que contienen Y y Er, $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.5}$ ($x=0.23-0.25$) y $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{1.5}$ ($x\approx 0.20$). La desventaja que presentan estos materiales es que son metaestables por debajo de 770-780- K sufriendo una lenta transformación de fase con la concomitante disminución de la conductividad. Esta transformación se puede evitar parcialmente incorporando cationes de alta valencia tales como Zr^{4+} , Ce^{4+} , Nd^{5+} o W^{6+} . Sin embargo presentan ciertos inconvenientes como la volatilización del Bi_2O_3 a temperaturas intermedias, corrosión e inadecuadas propiedades mecánicas⁴.

7.2.4. Estructura $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LAMO_X)

Estos materiales presentan dos polimorfos: $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ por debajo de 853 K y $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ por arriba de la misma temperatura. Éste último presenta una estructura cúbica (grupo espacial $\text{P2}_1/3$) isoestructural con $\beta\text{-SnWO}_4$. Su estructura está formada por octaedros distorsionados aislados por el centro ocupado de forma alterna por cationes La^{3+} y Mo^{6+} , formando capas de poliedros paralelas al eje c. La pérdida de oxígeno es muy pequeña en condiciones ligeramente reductoras produciéndose la descomposición del material por debajo de 10-12 atm (1273 K). Estas propiedades son inadecuadas para su uso en SOFCs, sin embargo, podría tener aplicaciones por debajo de esa temperatura, en donde el rango de estabilidad de presión de oxígeno es más amplio⁴.

7.3. Fundamentos de Difracción de Rayos X

Los rayos-X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los rayos-X es el angstrom (Å), igual a 10^{-10} m y los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5 – 2.5 Å mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000 Å. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz

se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentran en el trayecto. Pero, el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de la difracción y subsiguiente interferencia de la radiación. La difracción ocurre cuando existe una disposición ordenada de átomos y se cumplen la condición de la ley de Bragg (ecuación 19).

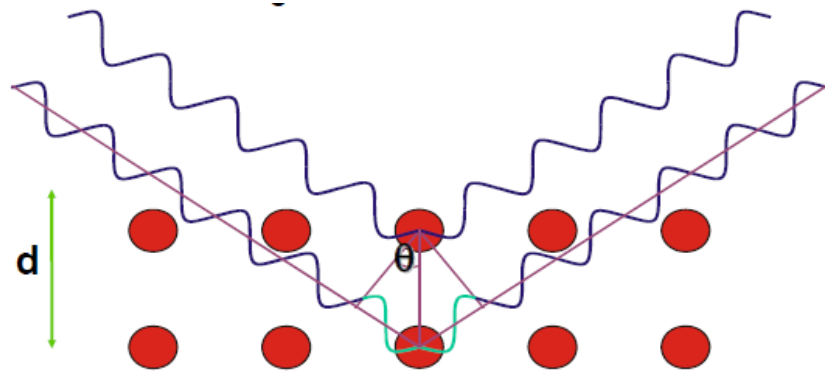


Figura 39. Difracción de rayos X por los planos atómicos de un cristal⁴.

La Figura 33 es una representación en dos dimensiones de un cristal con dos planos de átomos que tienen los mismos índices de Miller (hkl) y están separados por una distancia interplanar d_{hkl} . La radiación de rayos X incidente de longitud de onda λ , paralela y monocromática, es dispersada por los planos de átomos con un ángulo de incidencia igual al ángulo de reflexión. Para que la interferencia de los rayos X dispersados sea constructiva, las ondas dispersadas por los átomos de uno de los planos deben viajar una distancia $2(d_{hkl}\text{sen}\theta)$ mayor que las dispersadas por los átomos del otro plano. Existe una interferencia constructiva de los rayos dispersados siempre que las diferencias de recorrido entre los mismos sea un número entero n de longitud de onda, la cual es representada por la ecuación 12.

$$n\lambda = 2(d_{hkl}\text{sen}\theta), n = 1,2,3, \dots \quad (19)$$

A esta ecuación se le conoce como la Ley de Bragg y relaciona la longitud de onda de los rayos X con la distancia interatómica del ángulo de incidencia del haz difractado.

La distancia interplanar d_{hkl} es función de los índices de Miller (h, k y l) y de los parámetro de red. La función matemática que relaciona dichos parámetros es más compleja conforme lo es el sistema cristalino y dependen tanto de las dimensiones de las tres aristas (a, b y c), como de los ángulos entre las mismas (α, β y γ)⁴.

La energía de los rayos X difractados que cumplen con la ley de Bragg es convertida mediante detectores, los cuales se encuentran localizados en los equipos de difracción en una corriente eléctrica.

La información que se obtiene de un espectrómetro es la geometría de las direcciones de difracción de donde se obtiene información sobre el sistema cristalino. También se obtiene la intensidad de los rayos difractados, que están relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red.

7.4. Fundamentos de Microscopía Electrónica de Barrido

En esta técnica se utiliza un haz de electrones procedentes de un filamento. El haz es acelerado y focalizado mediante y una serie de lentes electromagnéticas hacia la muestra (Figura 40). Estos electrones interactúan con la muestra generando una serie de señales que convenientemente recogidas y amplificadas permiten obtener información de la muestra, desde un punto de vista morfológico como de su composición química, creando imágenes que reflejan las características de dicha muestra.

El haz electrónico que barre la superficie de la muestra está sincronizado con el haz electrónico de un tubo de rayos catódicos que barre la pantalla de observación, es decir, existe una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra barrida y la del tubo de rayos catódicos¹⁹.

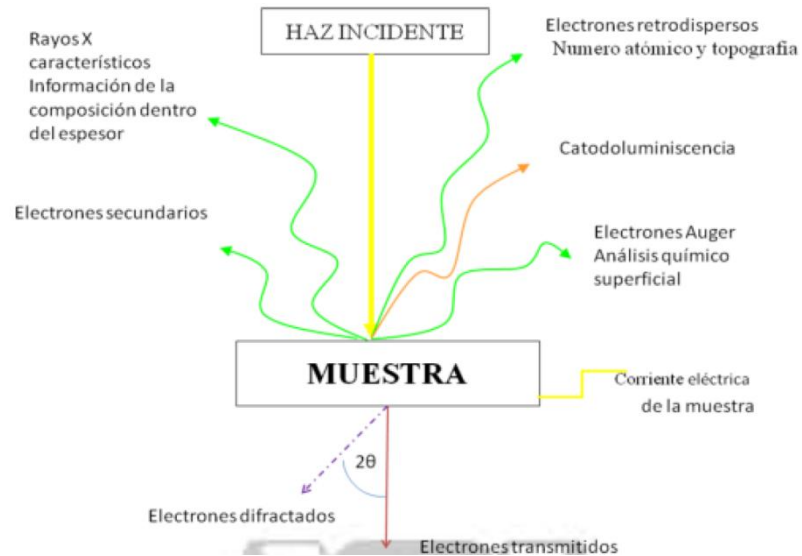


Figura 40. Esquema de las radiaciones, que son producto de diversas interacciones de un haz de electrones con una muestra sólida²¹.

Algunas características para SEM son²²:

- Necesidad de alto vacío en la cámara
- Haz electrónica móvil
- Haz electrónico puntual
- Muestras íntegras
- Ausencia de lente proyectora
- Resolución de hasta 10 nm
- Aumentos hasta de 140,000x

El equipo que se utilizó, se encuentra ubicado en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (UAM-I). Una imagen del equipo se muestra a continuación (Figura 41).



Figura 41. Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del laboratorio central de la UAM-I.

7.5. Fundamentos de Espectroscopía de Impedancia

La técnica de espectroscopia de impedancia permite obtener información acerca de las propiedades eléctricas de un material. En esta técnica se aplica una señal sinusoidal de voltaje ($V(t) = V_m \text{sen}(\omega t + \varphi_v)$) y como respuesta se obtiene una señal sinusoidal de corriente ($I(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \varphi_i)$), ambas dependientes del tiempo.

Donde V es el voltaje, I es la corriente, ω es la frecuencia angular, t es el tiempo, φ_v y φ_i son diferencias de fases de ángulo. La relación del voltaje y corriente da como resultado la impedancia.

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_m \text{sen}(\omega t + \varphi_v)}{I_m \text{sen}(\omega t + \varphi_i)} = |Z| \cos(\theta) + j|Z| \text{sen}(\theta) \quad (13)$$

La ecuación anterior es parecida a la ley de Ohm para la resistencia en mediciones de corriente directa, pero en el caso de la impedancia, esta última incorpora la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente. La diferencia de fases para un resistor puro es 0, -90° para un capacitor puro y 90° para un inductor puro. La siguiente figura muestra el voltaje de entrada y la corriente de respuesta en función del producto para un capacitor.

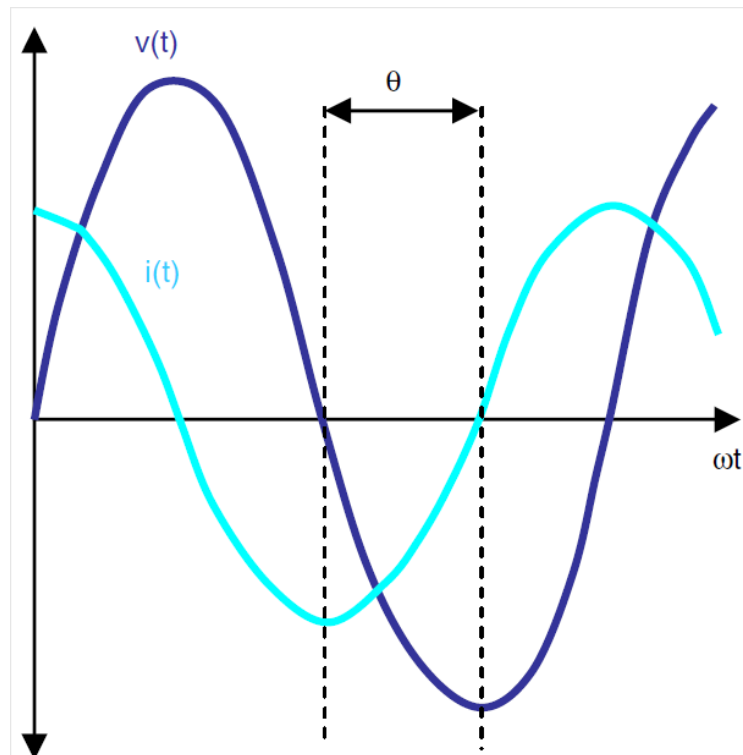


Figura 42. Voltaje de entrada y corriente de respuesta para un capacitor¹⁷.

La impedancia se puede representar como un vector en el plano complejo, con magnitud $|Z|$ que conforma semicírculos en sentido contrario al reloj sobre el eje real de la impedancia por la diferencia de fase θ como se muestra en la siguiente figura.

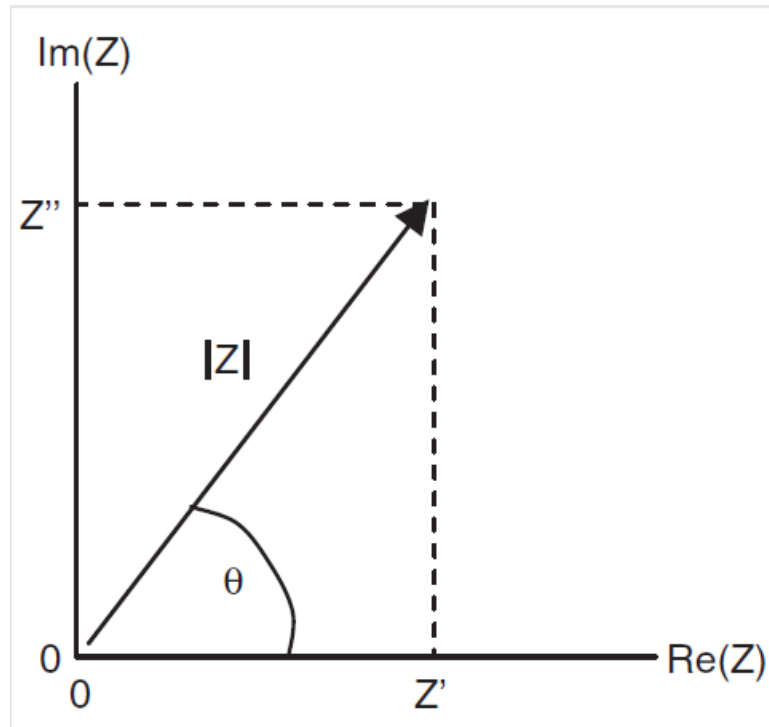


Figura 43. Representación vectorial de los componentes (real e imaginario) de la impedancia¹⁷.

A diferencia de las técnicas de corriente directa, las técnicas de corriente alterna incorporan una frecuencia variable. La impedancia se mide en un intervalo de frecuencia, dibujando un espectro de Nyquist, donde cada punto corresponde a un valor de frecuencia. La impedancia de un resistor y capacitor en paralelo es un arco semicircular, en donde la frecuencia va en aumento de derecha a izquierda y el diámetro del semicírculo corresponde a la resistencia.

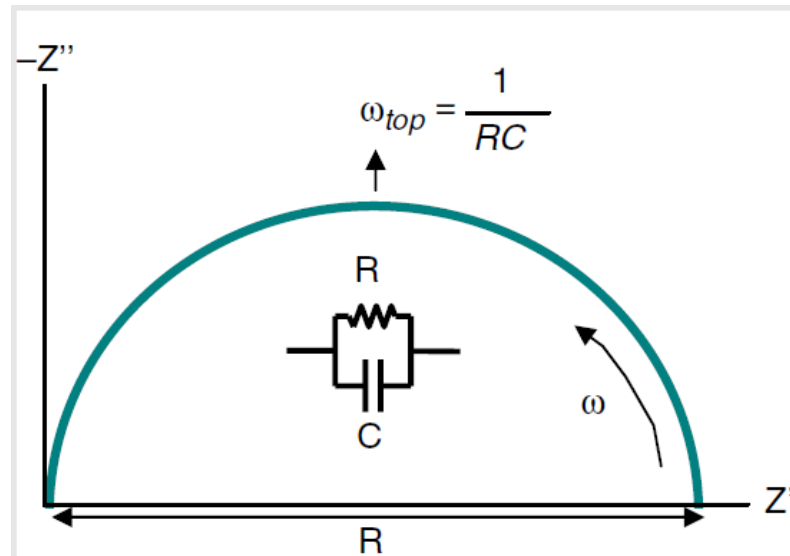


Figura 44. Diagrama de Nyquist de un resistor y un capacitor en paralelo¹⁷.

En la figura anterior se representa un espectro de impedancia. La frecuencia angular en el punto más alto del semicírculo corresponde al inverso del tiempo de relajación $\omega_{top} = 1/\tau = 1/RC$ para el circuito. En el caso en que el semicírculo no es perfecto, el arreglo eléctrico se modifica en el capacitor por un elemento de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés) y su impedancia compleja se muestra con la siguiente ecuación:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(\omega j)^n} \quad (20)$$

Donde n corresponde a valores en un intervalo de 0 a 1. Si n es igual a 1 el CPE corresponde al capacitor puro. Los valores numéricos de R , Q y n , se pueden encontrar haciendo un ajuste (mínimos cuadrados no lineal) de los espectros de impedancia utilizando el circuito equivalente.

Esta técnica permite separar la respuesta de cada proceso (electrodos, interior y frontera de grano), las cuales corresponden a diferentes frecuencias y tiempos de relajación para el caso de materiales policristalinos. Para un cerámico microcristalino real, la conductividad es alta en el interior de grano y es baja en las fronteras de grano y el espectro de Nyquist consiste solo de dos semicírculos, uno asociado a interior de grano (a

altas frecuencias) y otro asociado a frontera de grano (a bajas frecuencias), sin embargo, a veces la respuesta de estos dos procesos se encuentran traslapadas. En la siguiente figura se muestra un espectro de impedancia con ambas respuestas resueltas (interior y frontera de grano)¹⁷.

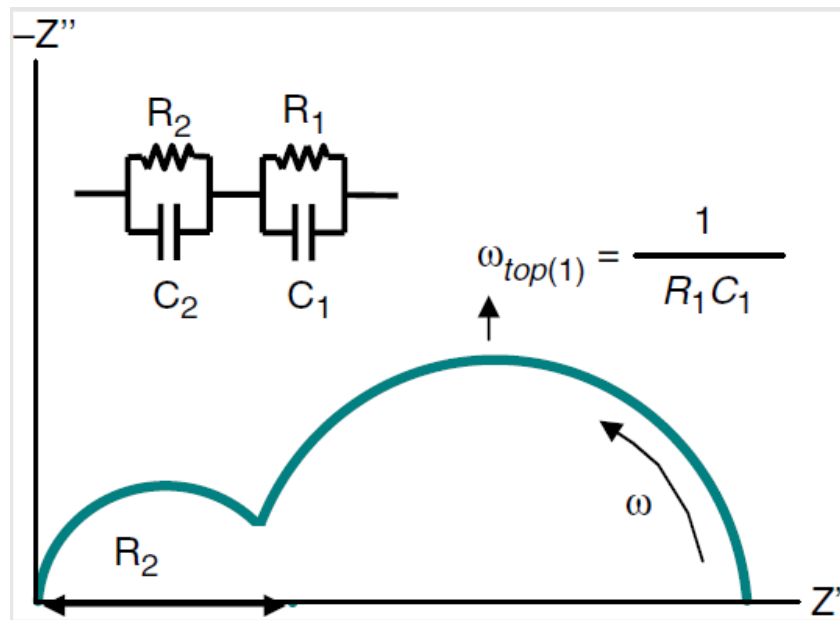


Figura 45. Esquema de un espectro de impedancia con la respuesta de interior (semicírculo izquierdo) y frontera de grano (semicírculo derecho)¹⁷.

REFERENCIAS

- 1.- J. González-Velasco, Energías renovables, Barcelona, Editorial REVERTÉ, 2009.
- 2.- Christian M, El consumo de petróleo alcanza un nuevo máximo mundial, <http://www.bolido.com/2013/08/el-consumo-de-petroleo-alcanza-un-nuevo-maximo-mundial/> 20-09-2013.
- 3.- R. García Monzón, Observatorio de la electricidad de Julio 2012, http://awsassets.wwf.es/downloads/oe_julio_08082012_final.pdf. 11-10-2013.
- 4.- María del Carmen Martín-Sedeño , *Cristaloquímica y Conductividad de ion óxido de Oxocispidinas*, Tesis Doctoral, Dirigida por Sebastian Bruque Gámez, Miguel Ángel García Aranda y Enrique Ramírez Losilla, Universidad de Málaga, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, 2006.
- 5.- Oskar Hasdiner Bin Hassan, *Oxides with polyatomic anions considered as new electrolyte materials for oxide fuel cells (SOFCs)*, Julich Forschungszentrum, Vol. 68, 2010.
- 6.- J. Alvarado-Flores y L. Álvaro Rodríguez, *Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)*, Revista Mexicana de Física 59 (2013) 66-87.
- 7.- W. F. Smith, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, Tercera edición, McGraw-Hill, 1998, 123-124.
- 8.- Olivier Joubert, Arnaud Magrez, Anthony Chesnaud, María Teresa Caldes, Venkataraman Jayaraman, Yves Piffard y Luc Brohan, *Structural and transport properties of a new class of oxide ion conductors*, Journal of Solid State Sciences 4 (2002) 1413-1418.
- 9.- Verónica García, María Teresa Caldes, Olivier Joubert, German Sierra Gallego, Catherine Batiot-Dupeyrat, Yves Piffard y Jorge Andrés Moreno, *Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on the cuspidine-like phase Nd₄Ga₂O₉*, Catalysis Today 133-135 (2008) 231-238.
- 10.- María del Carmen Martín-Sedeño, D. Marrerp-López, E. R. Losilla, S. Bruque, P. Núñez y M. A. G. Aranda, *Stability and oxide ion conductivity in rare-earth aluminum cuspidines*, Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 33445-3455.

- 11.- María del Carmen Martín-Sedeño, E. R. Losilla, L. León-Reina, S. Bruque, D. Marrero-López, P. Núñez y M. A. G. Aranda, *Enhancement of oxide ion conductivity in cuspidine- Type materials*, Chemical Materials 16 (2004) 4960-4968.
- 12.- O.H. Hassan, F. Tietz y D. Stöver, *Electrical Conductivity and thermal expansion of the oxy-cuspidine $Gd_4Al_2O_9$ substituted with Ca and Sr*, Journal of Solid State Ionics, 180 (2009) 831-834.
- 13.- Anthony Chesnaud, Olivier Joubert, María Teresa Caldes, Samrat Ghosh, Yves Piffard y Luc Brohan, *Cuspidine-Like Compounds $Ln_4[Ga_{2(1-x)}Ge_{2x}O_{7+x-1-x}]O_2$ ($Ln = La, Nd, Gd; x \leq 0.4$)*, Chemical Materials (2004), 16, 5372-5379.
- 14.- Hirepan Chávez, Estudio de las propiedades eléctricas de conductores iónicos basados en óxidos de Nd, Ga y Ge, Tesis de Maestría, Dirigida por Hugo Joaquín Ávila Paredes Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, 2012.
- 15.- Jinduo Han, Zhaoyin, Jingchao, Xiaohe, Zhongua Gu, y Yu Liu, *Synthesis and characterization of proton conductive $CaZr_{0.90}In_{0.10}O_{3-\delta}$ by a citric acid complexation method*, Fusion Engineering and Design 85 (2010) 2100-2104.
- 16.- Rodolfo O. Fuentes y Richard T. Baker, *Structural, morphological and electrical properties of $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ prepared by a citrate complexation method*, Journal of Power Sources 186 (2009) 268-277.
- 17.- F. S. Liu, Q. L. Liang, G. B. Song, J. Luo, L. T. Yang, Y. Zhang y G. H. Rao, *Crystal structure and magnetic properties of $Nd_4Ga_2O_9$ and $Sm_2Ga_2O_9$* , Journal of Alloys and compounds, 381 (2004) 26-31.
- 18.- Neil. J. Kidner, Nicola H. Perry y Thomas O. Mason, *The Brick Layer Model Revisited: Introducing the Nano-Grain Composite Model*, Journal of the American Ceramic Society, 91 (2008) 1733-1746.
- 19.- Hugo J. Ávila-Paredes y Sangtae Kim, *The effect of segregated transition metal ion on the grain boundary resistivity of gadolinium doped ceria: Alteration of the space charge potential*, Solid State Ionics 177 (2006) 3075-3080.

- 20.- Stephen J. Skinner y John A. Kilner, *Oxygen ion conductors*, *Materials Today* (2003) 30-37.
- 21.- Gerardo Vázquez Nin y Olga Echeverría, *Introducción a la Microscopía Electrónica aplicada a las ciencias biológicas*, México, UNAM, 2000.
- 22.- Young, K. F. Y Frederikse H. P. R., *Permittivity (constant) of inorganic solid*, *Journal of Physic Chemical*, 2 (1973) 313.
- 23.- Apuntes de Microscopía Electrónica, Laboratorio de Microscopía Electrónica UAM-I. <http://microscopiaelectronicauami.com/sites/default/files/apuntes/uami.pdf>. 13-10-2013.
- 24.- J. Renau-Piqueras y Magdalena Faura, *Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido*, Sección de Microscopía Electrónica. Centro de Investigación. Hospital "La Fé". Avda. Campanar, 21. 46009 VALENCIA.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

Tesis para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

**“Estudio de las propiedades eléctricas de
conductores de iones de oxígeno basados en
Nd₄Ga₂O₉ y en La₄Ga₂O₉”**

Programa en Ingeniería Química

PRESENTA:

ANGÉLICA DEOLARTE CARREÓN

ASESOR:

Dr. HUGO JOAQUÍN ÁVILA PAREDES

2014