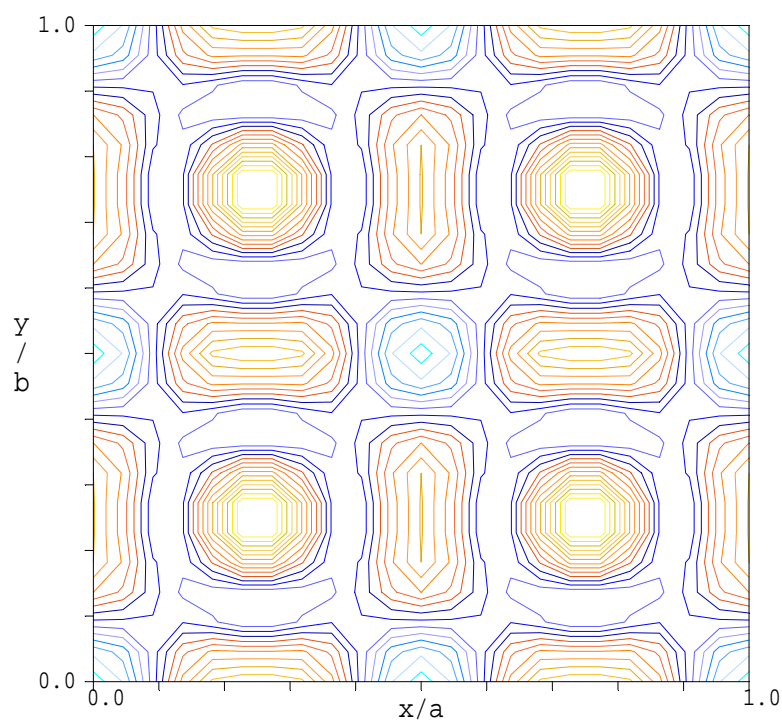


Materiales con estructura tipo K_2NiF_4 como cátodos para Pilas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia



Ainara Aguadero Garín

Madrid, 2006



Materiales con estructura tipo K_2NiF_4 como cátodos para Pilas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia

Memoria presentada por
Ainara Aguadero Garín
Para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas
Por la Universidad Autónoma de Madrid

Directores: Dra. Loreto Daza Bertrand
Dr. José Antonio Alonso

Madrid, 2006

A mi madre

A Jon

*“There is no science without Nancy and no
art without facts”*

Vladimir Nabokov

*“El día que el hombre se diese cuenta de sus profundas equivocaciones,
habría terminado el progreso de la ciencia”.*

Marie Curie

Agradecimientos

Recorrer el camino que me ha llevado hasta aquí, sólo ha sido posible gracias al apoyo y amistad de mucha gente. Quería plasmarlo en esta Memoria ya que de alguna manera les pertenece también a ellos.

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a mis directores de Tesis, Loreto Daza y José Antonio Alonso, por sus enseñanzas y apoyo a lo largo de estos años.

Por otro lado, aunque no directores oficiales, esta Tesis no podría haber arrancado sin tener a mi lado a Marta Pérez, amiga y guía en los momentos difíciles que son el inicio de una investigación y, sin duda, no podría haber terminado sin la inestimable ayuda de María José Escudero, que ha dedicado mucho tiempo y esfuerzo para que esto fuera posible.

A todos mis compañeros del Ciemat por su apoyo, ayuda y amistad. Jaime, el alma del Ciemat, Carlos, Javi, José Luis, Mayo, Antonio y Tomás, que siempre han estado dispuestos a solucionar los problemas que pudieran surgir; a Paloma, Rita y Araceli por sus consejos y apoyo en estos años y a Rosi, Antonio José, Eduardo y especialmente Angel por su amistad. No me olvido de los compañeros del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, y de todos los técnicos y personal de administración a quienes he vuelto locos con mis dudas y preguntas.

Al grupo del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid que me han hecho sentir como en casa y me han ayudado a salir de incontables apuros: María, María Jesús, María Teresa, Cristina, Horacio y como no, José Antonio: Gracias por vuestro gran corazón.

Quiero agradecer a Stephen Skinner haberme acogido en el Imperial College y a María Teresa Fernández y Vodoglia por su ayuda en la realización de las medidas de difracción de neutrones.

A mis amigos de hace ya mucho tiempo, Marta, Piña, Ruleta y Burbein por demostrarme su amistad, confianza y apoyo durante estos años, sin olvidar los grandes momentos que me han proporcionado. Sin ellos, sin su presencia, nada habría sido igual. A mis Arhusinos, que aunque desde hace menos tiempo, son también un pilar importante en mi vida: Mica, Eva, Ale, Mireya, Gianfranco, Manoli, Laurez y sobretodo Marita que es un gran apoyo y mi

mejor maestra de arte. A Camila, Santi, Andrés y Pedrito por ser tan majos y haberme permitido compartir tan buenos momentos con ellos, a Maria José por ser mi madrina espiritual y una guía en muchas ocasiones, y a un montón de gente que han estado presentes a lo largo de estos años y que harían que esta lista de agradecimientos fuera interminable.

A Lourdes que me ha llevado de la mano ayudándome a entender y a ser más feliz

Mi familia es lo más importante que tengo y les agradezco poder contar con ellos y sentirles tan cerca a pesar de estar tan lejos. A mis yayos que son los más majos del mundo, mis primas: Amaia (que pronto va ser mama trayendo el primer varón, desde hace mucho tiempo, a la familia), Nerea y Eukene que más que primas han sido como hermanas en la más tierna infancia y las pequeñas de la familia, Raquel, Maite, Estheruki y Inés. A mis tíos Ignacio (Godotio), José Luis, Mertxe y Esther por saber estar a las duras y a las maduras. A Pedro Muñoz por sus enseñanzas y compañía durante muchos años. A los padres de Jon, Tete, Txema y Maite por haberle parido tan bien y a los Aguadero sin los cuales yo no podría existir.

A mi padre, Montse y Paula que son un trocito de mi corazón y que les quiero muchísimo.

Para concluir, mi mayor agradecimiento es para mi madre, Jon y la Pipa que forman parte de mí casi más que yo, y que son las personas más importantes de este mundo para mí, por lo que no soy capaz de plasmar mi gratitud con sólo unas líneas y espero poder demostrárselo a lo largo de nuestras vidas.

Índice

I. Introducción

I.1. Pilas de Combustible	1
I.1.1. <u>Tipos de pilas de combustible</u>	4
I.2. Pilas de Combustible de Oxido Sólido (SOFC)	6
I.2.1. <u>Funcionamiento y problemática</u>	6
I.2.2. <u>Constituyentes de una SOFC</u>	10
I.2.3. <u>Configuraciones en pilas de combustible de óxido sólido</u>	13
I.3. Materiales catódicos. Conductores mixtos	15
I.4. Materiales con estructura tipo K_2NiF_4	19
I.5. Motivación y objetivos	21

II. Métodos experimentales

INTRODUCCIÓN	23
II.1. Preparación de las muestras	23
II.1.1. <u>Materiales, reactivos y gases</u>	23
II.1.2. <u>Síntesis mediante la ruta nitrato-citrato</u>	24
II.1.3. <u>Tratamiento a alta presión de oxígeno</u>	25
II.2. Caracterización estructural	26
II.2.1. <u>Difracción de rayos X</u>	26
II.2.2. <u>Difracción de neutrones</u>	27
II.2.3. <u>El método de perfiles de Rietveld</u>	34
II.3. Estudio de la composición química	39
II.3.1. <u>Análisis químico</u>	39
II.3.2. <u>Titulación iodométrica</u>	40
II.4. Análisis térmico	41
II.4.1. <u>Termogravimetría y análisis térmico diferencial</u>	41
II.4.2. <u>Calorimetría diferencial de barrido</u>	43
II.5. Análisis dilatométrico	43
II.5.1. <u>Estudio de sinterización</u>	44
II.5.2. <u>Coeficiente de expansión térmica</u>	45
II.6. Análisis morfológico	45
II.6.1. <u>Microscopía electrónica de barrido</u>	46
II.6.2. <u>Análisis granulométrico</u>	47
II.7. Medidas de las propiedades de transporte	47
II.7.1. <u>Conductividad eléctrica: Método de cuatro puntas</u>	47

II.7.2. <u>Coeficiente de difusión y coeficiente de intercambio superficial: Secondary ion mass spectroscopy</u>	49
II.8. Espectroscopia de impedancia	52
II.8.1. <u>Ensayos electroquímicos</u>	54
II.8.2. <u>Modelo propuesto</u>	55
II.8.2. <u>Preparación de las celdas simétricas Cátodo-8YSZ-Cátodo</u>	58
III. El compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	
INTRODUCCIÓN	61
III.1. Síntesis del compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	63
III.2. Caracterización química y morfológica	63
III.3. Análisis térmico	64
III.4. Caracterización estructural	68
III.4.1. <u>Caracterización estructural de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.17}$ a temperatura ambiente</u>	68
III.4.2. <u>Caracterización estructural de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.30}$ a temperatura ambiente</u>	74
III.4.2.1. <i>Estudio del defecto de oxígeno intersticial</i>	78
III.4.3. <u>Evolución de la estructura con la temperatura de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.30}$</u>	83
III.5. Estudio dilatométrico	92
III.5.1. <u>Estudio de sinterización</u>	92
III.5.2. <u>Coeficiente de expansión térmica</u>	93
III.6. Propiedades de transporte	94
III.6.1. <u>Conductividad eléctrica</u>	94
III.7. Análisis mediante espectroscopia de impedancia	97
III.7.1. <u>Resultados experimentales</u>	97
III.7.2. <u>Interpretación de los procesos</u>	109
III.8. Resumen y valoración	112
IV. El sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$	
INTRODUCCIÓN	115
IV.1. Síntesis de la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$	116
IV.2. Caracterización química y morfológica	116
IV.3. Análisis térmico	118
IV.4. Caracterización estructural	120

IV.4.1. <u>Caracterización estructural a temperatura ambiente de la serie</u> <u>$\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$</u>	120
IV.4.2. <u>Estudio evolución de la estructura con la temperatura del compuesto</u> <u>$\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$</u>	132
IV.5. Análisis dilatométrico	141
IV.5.1. <u>Estudio de sinterización</u>	141
IV.5.2. <u>Coefficiente de expansión térmica</u>	142
IV.6. Propiedades de transporte	143
IV.6.1. <u>Conductividad eléctrica</u>	143
V.6.2. <u>Medidas de coeficiente de difusión y constante de intercambio superficial en la muestra $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$</u>	146
IV.7. Análisis mediante espectroscopia de impedancia	150
IV.8. Resumen y valoración	152
V. El sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$	
INTRODUCCIÓN	157
V.1. <u>Síntesis de la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$</u>	158
V.2. <u>Caracterización química y morfológica</u>	158
V.3. <u>Análisis térmico</u>	160
V.4. Caracterización estructural	166
V.4.1. <u>Caracterización estructural a temperatura ambiente de la serie</u> <u>$\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$</u>	166
V.4.2. <u>Estudio evolución de la estructura con la temperatura del compuesto</u> <u>$\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$</u>	176
V.5. Análisis dilatométrico	187
V.5.1. <u>Estudio de sinterización</u>	187
V.5.2. <u>Coefficiente de expansión térmica</u>	187
V.6. Propiedades de transporte	191
V.6.1. <u>Conductividad eléctrica</u>	191
V.7. Análisis mediante impedancia compleja	195
V.8. Resumen y valoración	197
VI. El sistema $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$	
INTRODUCCIÓN	199

VI.1. Síntesis de la serie $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$	200
VI.2. Caracterización química y morfológica	200
VI.3. Caracterización estructural	203
VI.3.1. <u>Caracterización estructural a temperatura ambiente de la serie</u> <u>$\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$</u>	203
VI.4. Análisis dilatométrico	213
VI.4.1. <u>Estudio de sinterización</u>	213
VI.4.2. <u>Coefficiente de expansión térmica</u>	214
VI.5. Propiedades de transporte	215
VI.5.1. <u>Conductividad eléctrica</u>	215
VI.6. Análisis mediante espectroscopia de impedancia	217
VI.7. Resumen y valoración	220
VII. Discusión general	
DISCUSIÓN GENERAL	223
VIII. Conclusiones	
CONCLUSIONES	229
IX. Bibliografía	
BIBLIOGRAFÍA	231
Publicaciones y participaciones a congresos	

Capítulo I- Introducción

I.1. Pilas de Combustible

La demanda energética actual requerida para el sostenimiento de nuestras necesidades diarias y la cada vez más evidente necesidad de proteger el medio ambiente, han promovido el desarrollo de nuevas fuentes de producción, almacenamiento y conversión de la energía.

Por un lado, la crisis energética mundial producida por todos los factores relacionados con los combustibles fósiles, subida espectacular de los precios de crudo, inestabilidad de los mercados, problemas geopolíticos y enormes consumos por parte de los mercados emergentes, inciden de forma especial en Europa que no cuenta con recursos energéticos propios para subsistir, dependiendo necesariamente de terceros países para satisfacer su demanda energética. Para el caso de España, el problema adquiere mayor relevancia. Se encuentra entre los países con mayor dependencia en importación de recursos energéticos (78,3%), siendo tan sólo superada por Portugal (84,2%), Italia (86,7%), Irlanda (89,3%), Luxemburgo (99%), Malta (100%) y Chipre (100,5)¹.

Por otro lado, existe un compromiso por parte de la UE de cumplir el Protocolo de Kyoto (Kyoto Protocol To the United Nations Framework Convention on Climate Change) en un plazo determinado de tiempo². El Protocolo de Kyoto es un convenio sobre cambio climático, auspiciado por la ONU dentro de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC). Adoptado en diciembre de 1997 y ratificado por la UE en abril de 2002, tiene como objetivo que los países industrializados reduzcan sus emisiones de gases con efecto invernadero (dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos y hexafluoruro de azufre) un 5% por debajo de los niveles de 1990. Este objetivo debe alcanzarse en el promedio de las emisiones que se realicen en el periodo 2008-2012. Para ello, la UE se compromete a reducir sus emisiones en un promedio del 8% por debajo de los niveles de 1990, y España se compromete a no aumentar sus emisiones en más de un 15% sobre los niveles de 1990. Para conseguir esto, es necesario el desarrollo de energías renovables que comprendan del 8-12% de la producción energética total en 2010.

El gobierno de España, consciente de la necesidad de fomentar el desarrollo de las energías renovables, aprobó el Plan de Acción 2005-2007 de la Estrategia de Ahorro y Eficiencia Energética (E4) y, el nuevo Plan de Energías Renovables 2005-2010. Con estas actuaciones, se

¹ www.cne.es

² www.unfccc.int

intenta promover un sistema energético diversificado y sostenible para potenciar fuentes de energía autóctonas y prescindir en lo posible de la dependencia de importación de las fuentes convencionales

En este ámbito, las pilas de combustible resultan sumamente interesantes como sistemas de conversión de energía debido a su elevada eficiencia, limpieza de conversión y versatilidad³. Son dispositivos electroquímicos capaces de convertir directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica (corriente continua). Frente a lo que sucede en las máquinas térmicas, estos dispositivos presentan un alto rendimiento, puesto que no están sujetas a las limitaciones del ciclo de Carnot⁴. Ofrecen, por tanto, una gran eficiencia en la conversión energética, independientemente del tamaño y, por tanto, de la potencia de la celda.

La primera pila de combustible fue desarrollada por el jurista inglés Sir Willians R. Grove en 1839⁵, quien demostró que se podía emplear hidrógeno y oxígeno con unos electrodos de platino sumergidos en ácido sulfúrico, formando de este modo una pila de combustible capaz de producir la suficiente energía eléctrica como para descomponer el agua por electrólisis.

Durante aproximadamente un siglo, las pilas de combustible quedaron en el olvido debido fundamentalmente a la dificultad de fabricar electrodos con buenas prestaciones y suficientemente fiables. Por otro lado, en el siglo XX se desarrollaron muy rápidamente otros dispositivos generadores de energía como las máquinas de vapor, los motores de combustión interna y los generadores eléctricos, que lograron imponerse con éxito dada la gran potencia que podían desarrollar y el bajo precio que presentaban. Fue al comienzo de la década de los 30 cuando un inglés, F.T. Bacon, retomó el estudio de las pilas de combustible y realizó el primer modelo de celda de hidrógeno-oxígeno en Cambridge. Estos trabajos, que se vieron interrumpidos durante la Segunda Guerra Mundial, llevaron a la construcción de un generador de 6 kW en 1959⁶. Se descubrió entonces que la pila de combustible era un generador eléctrico silencioso que permitía realizar un proceso de combustión con un rendimiento muy superior al de las máquinas térmicas convencionales y, por otro lado, no existía impedimento teórico ni práctico alguno para que el oxígeno e hidrógeno, inicialmente utilizados por Bacon, pudieran ser sustituidos por aire y por un combustible líquido de precio reducido.

³ 1. G. Acres, J. Power Sources, **100**, 2001, 60

⁴ 2. A. E. Lutz, R. S. Larson, J. O. Keller, Inter. J. of Hydrogen Energy, **27**, 2002, 1103

⁵ L.J.M.J. Blomen, M.N. Mugerwa, Fuel Cell Systems, Plenum Press, New York, 1993

⁶ P. Grimes, Battery Conference on Applications and Advances, 2000, The Fifteenth Annual, 1999, 41-45. "Historical pathways for fuel cells. The new electric century".

En la década de los 60 y los 70, los programas espaciales norteamericanos GEMINI y APOLLO demostraron con éxito la capacidad de las pilas de combustible de tecnología de electrolito polimérica y alcalina, respectivamente. La crisis del petróleo en 1973 aumentó el interés por las pilas de combustible como generadores de potencia eléctrica.

En la última década la investigación en pilas de combustible que operan a alta temperatura ofrece perspectivas muy atractivas para la generación de electricidad en centrales de gran potencia. Más recientemente, ha surgido un interés creciente por las aplicaciones de las pilas de combustible para propulsión, principalmente, en el sector urbano⁷. Las normativas de reducción de emisión de contaminantes cada vez más estrictas que vienen entrando en vigor para las grandes ciudades, orientan el desarrollo de los automóviles hacia vehículos de propulsión eléctrica que presentan emisión nula o casi nula.

Las pilas de combustible, por tanto, presentan un amplio espectro de aplicaciones en campos de gran actividad económica, que explican el interés y la implicación de los sectores industriales, eléctrico y gasista al nivel de investigación, desarrollo y financiación de proyectos de esta tecnología.

Las *ventajas competitivas* que presentan este tipo de dispositivos son fundamentalmente:

- ♦ *Bajo impacto ambiental.* La emisión de gases contaminantes, como óxidos de carbono y nitrógeno, se ve altamente reducida respecto a otros conversores debido a la ausencia de combustión a alta temperatura. Tampoco se producen emisiones de SO_x puesto que el sistema exige y realiza la depuración previa del azufre contenido en el combustible, para evitar la contaminación de los constituyentes y permitir una larga vida a las celdas electroquímicas.
- ♦ *Carácter modular.* Las pilas de combustible están disponibles en módulos independientes (monoceldas) que pueden ser apilados generando stacks de diferentes tamaños y, por tanto, potencias, en función de las necesidades requeridas en cada caso. Esto permite una producción automatizada, lo que da lugar a una construcción más sencilla, rápida y de menor coste.

⁷ B.D. McNicol, D.A.J. Rand, K.R. Williams, J. Power Sources, **100**, 2001, 47

- ♦ *Flexibilidad de operación.* Esta flexibilidad presenta un carácter dual; en cuanto al combustible utilizado y en cuanto al rango de aplicación. Respecto al combustible utilizado (gas natural, biogás, metano, metanol, etanol, gasolina...), la restricción vendrá dada por el tipo de pila de combustible. En lo que se refiere al rango de aplicación, el carácter modular de las pilas de combustible permite obtener gran variedad de potencias para usos tanto estacionarios en plantas industriales o residenciales, como móviles en sistemas de transporte tipo camiones, trenes o aviones.
- ♦ *Rendimiento elevado.* Las pilas de combustible, al no estar sujetas al ciclo de Carnot, son más eficientes que cualquier sistema convencional de generación de energía. Sus rendimientos de conversión de energía eléctrica son próximos al 50%, pero si tenemos en cuenta la energía térmica que generan, podemos encontrar rendimientos totales cercanos al 80%.

Los sistemas de generación de energía basados en pilas de combustible están constituidos por un procesador, una unidad de potencia que es la pila de combustible y un inversor tal y como se muestra en la Figura I.1.

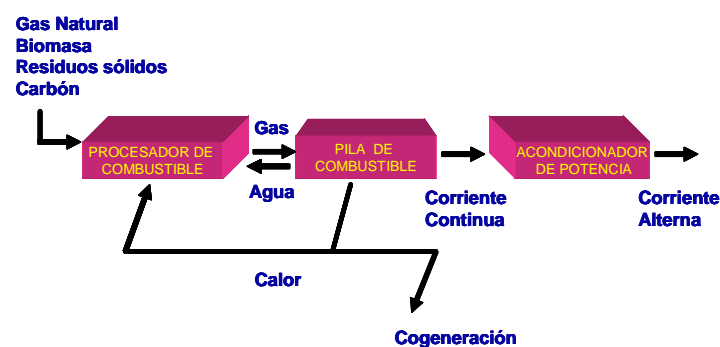


Figura I.1. Esquema de un sistema de generación de energía basado en pilas de combustible

I.1.1. Tipos de pilas de combustible

Las pilas de combustible pueden ser clasificadas por diversas categorías, dependiendo del tipo de combustible y oxidante, si el combustible es procesado fuera (reformado externo) o dentro (reformado interno) de la pila de combustible, del tipo de electrolito, si los reactantes son alimentados a la celda por manifolds internos o externos, etc. Sin embargo, la clasificación más

común se hace en función del tipo de electrolito utilizado en la celda ⁸⁹ y, consecuentemente, en función de la temperatura de operación.

La clasificación según el electrolito utilizado, divide los tipos de pilas de combustibles en los siguientes tipos: pilas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC), pilas de combustible alcalinas (AFC), pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) y pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). La Tabla I.1 muestra un resumen de las principales características de los tipos de pilas más importantes.

En paralelo la clasificación en función del electrolito utilizado da lugar a los siguientes tipos de pilas de combustible: pilas de combustible de metanol directo (DMFC) y pilas de combustible de carbón directo (DCFC):

- ♦ *Pilas de combustible de metanol directo (DMFC)*, que son en realidad pilas de combustible poliméricas en las que en lugar de introducir hidrógeno directamente en la celda, se introduce metanol.

- ♦ *Pilas de combustible de carbón directo (DCFC)*. En este caso el ánodo es alimentado directamente con carbón sólido sin ningún paso intermedio de gasificación. La termodinámica de reacción en estas pilas permite obtener eficiencias de conversión muy elevadas.

⁸ EG&G Services Parsons, Inc., Science Applications International Corporation, "Fuel Cell Handbook (Fifth Edition)", U.S. Department of Energy, USA, 2000

⁹ Pedro L. García-Ybarra et al., 2001. Tecnologías energéticas e impacto ambiental. Capítulo 23: Pilas de combustible. McGraw-Hill, Madrid

Tabla I.1.

Clasificación de las Pilas de Combustible en función del electrolito utilizado

Tipo de pila de combustible	Electrolito	Conductor iónico	Temperatura de operación	Combustible	Rendimiento (%)	Aplicaciones
Electrolito polimérico (PEMFC)	Polímero sólido (Nafion)	H ⁺	60-80 °C	H ₂ puro (tolera CO ₂ , 10 ppm CO)	35-45	Transporte, Portátil, Estacionaria de baja potencia
Metanol directo (DMFC)	Polímero sólido	H ⁺	60-120 °C	Metanol	30-40	Portátil
Alcalina (AFC)	KOH	OH ⁻	50-100 °C	H ₂ puro	40-60	Espacio
Ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico	H ⁺	200-220 °C	H ₂ puro (tolera CO ₂ , 1% CO)	40-45	Estacionaria media potencia
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonato de litio y potasio	CO ₃ ²⁻	600-700 °C	H ₂ , CO, CH ₄ , otros hidrocarburos ("consume" CO ₂ en cátodo)	45-60	Estacionaria de alta potencia
Óxidos Sólidos (SOFC)	Óxido sólido (ZrO ₂ - 8% Y ₂ O ₃)	O ²⁻	800-1000 °C	H ₂ , CO, CH ₄ , otros hidrocarburos (tolera CO ₂)	50-65	Estacionaria de alta potencia Transporte (APU)

I.2. Pilas de combustible de oxido sólido (SOFC)

I.2.1. Funcionamiento y problemática

Las pilas de combustible de óxido sólido son dispositivos productores de energía eléctrica en los que los electrodos se encuentran expuestos a distintas presiones parciales de oxígeno. En la Figura I.2 se muestra su esquema general de funcionamiento. En el cátodo se produce la reacción de reducción de oxígeno, que toma los electrones necesarios del circuito externo. Los iones generados se incorporan al electrolito, a través del cual llegan hasta el ánodo. En el ánodo se produce la oxidación del combustible generando electrones que se conducen al cátodo a través del circuito externo. La reacción de conversión global es:



El producto principal de reacción, en caso de que la alimentemos con H₂, son agua y calor. Una de las ventajas que ofrecen las pilas de combustible de óxido sólido es que, debido a sus altas temperaturas de operación, son capaces de trabajar con una amplia variedad de combustibles como metano, monóxido de carbono, nafta, gasolina, keroseno, biogás o gases de la biomasa, entre otros¹⁰. La alta temperatura de operación permite además una alta eficiencia en la

¹⁰ A. B. Stanbouli, E. Traversa, Renewable and Suitable Energy Reviews, 6, 2002, 433.

conversión energética, reformado interno y un calor residual de alta calidad para cogeneración. De hecho, tanto los sistemas simples como los híbridos de pilas de combustible de óxido sólido presentan las mayores eficiencias energéticas de entre los posibles sistemas de generación de energía (~ 60 %) con mínimas emisiones de contaminantes.

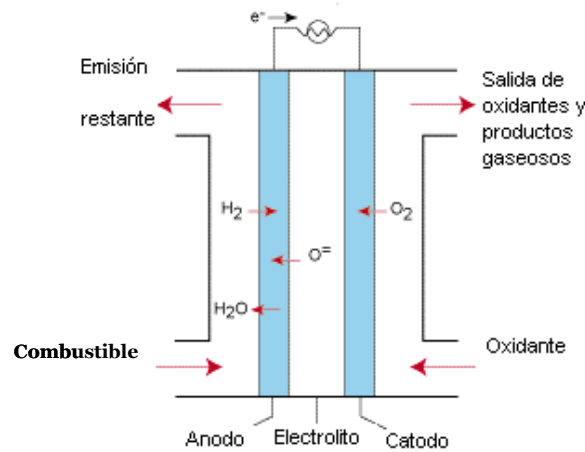


Figura I.2. Diseño general de una monocelda de una pila de combustible de óxido sólido

La ecuación de Nernst proporciona la fuerza electromotriz (fem) que se genera a través de la célula en condiciones de equilibrio y a circuito abierto.

$$E_{fem} = \frac{RT}{4F \ln \left(\frac{P_{O_2}^{cátodo}}{P_{O_2}^{ánodo}} \right)} \quad (I.2)$$

Donde F es la constante de Faraday, R la constante de los gases, T la temperatura y P_{O₂} la presión parcial de oxígeno.

Sin embargo, cuando se hace pasar una corriente a través de la pila de combustible, su potencial disminuye debido a la resistencia interna del dispositivo, la cual es el resultado de la suma de las resistencias óhmicas del electrolito y electrodos y una resistencia interfacial, no óhmica, que ofrecen los electrodos. Teniendo en cuenta estos factores, podemos representar el potencial de una pila de combustible, U(I), mediante la siguiente expresión.

$$U(I) = E_{fem} - (R_E + R_C + R_A)I - \eta_C - \eta_A \quad (I.3)$$

donde $U(I)$ = potencial en función de la intensidad de corriente, R_E = resistencia interna del electrolito, R_A y R_C = resistencia interna del ánodo y cátodo, respectivamente, I = intensidad de corriente, y η_C y η_A = resistencias no óhmicas presentes en los electrodos catódico y anódico, respectivamente.

En la Figura I.3 se puede observar claramente cómo al demandar corriente a una pila de combustible su potencial se va haciendo cada vez más pequeño. Las pérdidas irreversibles de voltaje están asociadas a procesos de transporte de masa, adsorción, reacción química y transferencia de carga¹¹. Las barreras energéticas asociadas a estos procesos reciben el nombre de polarización, y en los dispositivos electroquímicos podemos encontrar tres tipos:

- ♦ *Polarización de activación.* Relacionada con la energía de activación requerida para que tenga lugar la reacción electroquímica. Se encuentra directamente relacionada con la velocidad de las reacciones que tienen lugar en la superficie de los electrodos. Es más patente a bajas demandas de corriente, siendo la responsable de la ligera caída inicial de voltaje.
- ♦ *Polarización óhmica.* Su valor viene determinado por la resistencia que ofrecen los componentes del sistema al paso de electrones en los electrodos y al paso de iones en el electrolito. Es proporcional a la demanda de corriente.
- ♦ *Polarización por concentración.* Viene dada por la barrera energética que establecen los gradientes de concentración que limitan el transporte de masa para que tenga lugar el proceso. Es más significativa a elevadas demandas generando una pronunciada caída final del voltaje.

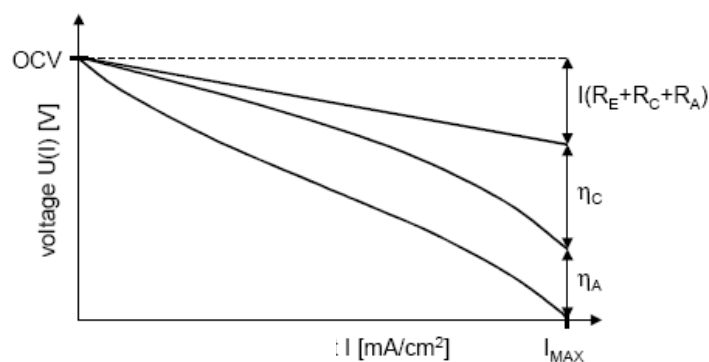


Figura I.3 Curva voltaje-intensidad característico de una pila de combustible de óxido sólido

¹¹ B. C. H. Steele, A. Heinzl, Nature, **414** (2001) 345

Todos estos procesos pueden ser activados térmicamente, por lo que un aumento en la temperatura de operación dará lugar a menores pérdidas por polarización y mayores voltajes (Figura I.4). Por otro lado, si disminuimos la temperatura de operación a 550-650 °C hacemos posible la utilización de materiales menos costosos, favoreciendo una disminución del coste final de la pila de combustible y facilitando, por tanto, su comercialización.

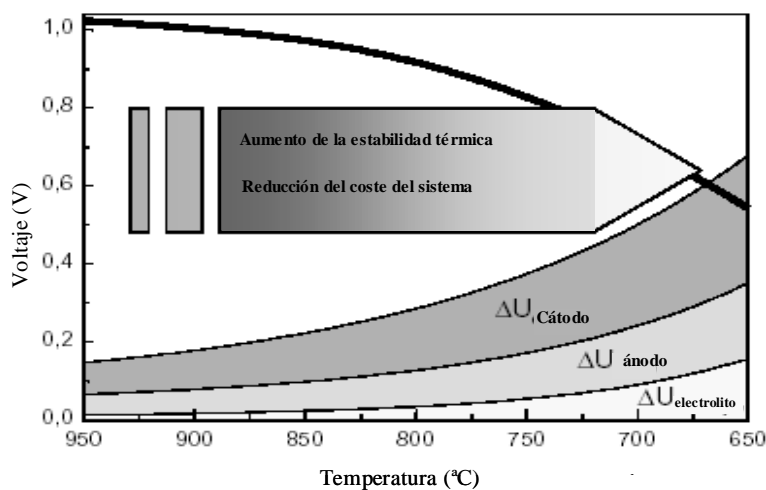


Figura I.4. Compromiso de la temperatura con el voltaje, vida media y costes

Las *ventajas* que presenta la disminución de temperatura del sistema son:

- Mayor compatibilidad térmica con los procesos de reformado y eliminación de sulfuros.
- Menor grado de sinterización y rotura de los materiales durante el proceso.
- Mejora de las propiedades de los materiales, aumentando la vida media y la flexibilidad de uso.
- Aumento de la cantidad de materiales utilizables.
- Menores costes en la construcción de la pila de combustible.
- Menores pérdidas de calor.
- Menores tiempos requeridos para alcanzar la temperatura del proceso.
- Posible desactivación de determinados procesos activados térmicamente como la interdifusión, migración o evaporación de determinados compuestos.

Sin embargo, como consecuencia del descenso de la temperatura, también se produce un inconveniente reseñable: la disminución del voltaje debido a un aumento de las pérdidas por polarización del sistema.

Lo que nos interesa es disminuir la temperatura de operación de estas celdas sin incurrir en una pérdida de la eficiencia de la misma. Para ello es necesario buscar alternativas que permitan disminuir la resistencia interna de la celda a bajas temperaturas.

I.2.2. Constituyentes de una SOFC

La selección de los componentes de una monocelda se basa fundamentalmente en tres propiedades: funcionalidad, compatibilidad y coste. La evolución de los materiales utilizados en pilas combustible de oxido sólido durante los últimos años se muestra en la Tabla I.2

Tabla I.2

Evolución de los componentes de una pila de combustible de óxido sólido

Componente	Hasta 1965	Hasta 1975	Situación actual
Ánodo	Pt poroso	Cermet Ni/Zr ₂ O	Cermet Ni/8YSZ Síntesis vía EVD 12,5x10 ⁻⁶ cm/cm°C 150 μm de espesor 10-40% porosidad
Cátodo	Pt poroso	Zirconia estabilizada impregnada con un óxido de praseodimio y cubierta con ytria dopada con In ₂ O ₃	LSM Extrusión, sinterización 2 mm espesor 11x10 ⁻⁶ cm/cm°C 20-40% porosidad
Electrolito	YSZ 0,5 mm espesor	YSZ	8YSZ (8% ytria) soporte anódico vía EVD 10,5x10 ⁻⁶ cm/cm°C 30-40 μm de espesor
Interconector	Pt	Perovskita de cobalto y cromo dopada con manganeso	Aceros inoxidables (baja temperatura) Perovskita de lantano y cromo dopada (alta temperatura) Plasma spray 10x10 ⁻⁶ cm/cm°C 100μm de espesor

Con los componentes actuales de una pila de combustible de óxido sólido, la disminución de la temperatura de operación genera un aumento de la resistencia interna de la celda disminuyendo su eficacia y dificultando su comercialización. A continuación, se enumeran los requisitos que deben cumplir cada uno de los componentes utilizados en pilas de combustible de óxido sólido.

♦ El electrolito

El electrolito actúa como barrera química para evitar que se mezclen los gases del ánodo y del cátodo y electrónica para evitar que se produzca un cortocircuito. Por otro lado, cierra el circuito de la pila de combustible al transportar los aniones oxígeno creados en del cátodo al ánodo. Por tanto, para cumplir su función en la celda, debe cumplir los siguientes requisitos:

- Conductividad puramente iónica elevada ($\sim 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) a la temperatura de funcionamiento de la pila.
- Estabilidad química a lo largo de un amplio rango de presiones parciales de oxígeno ($1 < P_{\text{O}_2} < 10^{-20} \text{ bar}$).
- Estabilidad química con el resto componentes.
- Adecuadas propiedades térmicas y mecánicas.
- Coeficiente de expansión térmica (CET) similar al de otros componentes de la celda.
- Densidad elevada.

La zirconia estabilizada con itria $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (YSZ) es el material que desde el trabajo de Nernst ha sido utilizado como electrolito en las SOFC dada su adecuada conductividad exclusivamente iónica. Las composiciones más utilizadas son la ZrO_2 estabilizada con un 4-10 % mol Y_2O_3 que presentan su resistencia iónica más baja a 1000 °C. Para disminuir la resistencia a más bajas temperaturas, se está trabajando tanto en la disminución del espesor del electrolito, como en la fabricación de nuevos electrolitos como la ceria (CeO_2) dopada con Gd (CGO) con estructura fluorita^{12,13} y la perovskita de composición $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3,\delta}$ (LSGM)¹⁴.

♦ El ánodo

El ánodo es el electrodo negativo donde tiene lugar la reacción de oxidación de hidrógeno y producción de H_2O . Debe cumplir los siguientes requisitos.

- Conductividad electrónica elevada ($\sim 100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$).
- Conductividad iónica para permitir la oxidación del hidrógeno con los iones O^{2-} en la superficie del catalizador.
- Estabilidad química a bajas presiones parciales de oxígeno (10^{-20} bar) y con el resto de componentes de la celda.
- Elevada actividad catalítica en la reacción de oxidación de hidrógeno.
- Coeficientes de expansión térmica similares al del resto de componentes.

¹² H. L. Tuller and A. S. Nowick, J. Electrom. Spc., **122**, 1975, 255

¹³ K. Zheng, B. C. H. Steele, M. Sahibzada and I. S. Metcalfe, solid State Ionics, **86**, 1996, 1241

¹⁴ T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, J. Am. Chem. So., **116**, 1994, 3801

- Porosidad interconectada.

Con respecto al ánodo, el material actualmente más utilizado es el cermet Ni-YSZ cuyo principal problema es que se contamina con la utilización directa de hidrocarburos como combustible¹⁵¹⁶. La sustitución del Ni por el Cu y de la YSZ por CeO₂ ha abierto una investigación muy interesante para intentar solucionar este problema^{17,18,19,20}.

♦ *El interconector*

Los materiales de interconexión utilizados a altas temperaturas de operación son perovskitas derivadas de la cromita de lantano (LaCrO₃)^{21,22}. El problema de estos materiales es que su procesamiento encarece enormemente el valor del producto final. La utilización de temperaturas intermedias de operación permitiría la utilización de aceros como materiales de interconexión. Los requisitos que debe cumplir un material para actuar de interconector son:

- Elevada conductividad electrónica.
- Nula conductividad iónica.
- Estabilidad térmica.
- Estabilidad química con el resto de componentes de la red.
- Coeficiente de expansión térmica similar a la del resto de constituyentes de la celda.

♦ *El cátodo*

En el cátodo tiene lugar la reacción de reducción de oxígeno para producir los aniones O²⁻ que serán transportados hasta el ánodo a través del electrolito. Debe cumplir los siguientes requisitos:

- Conductividad electrónica elevada (~ 100 S·cm⁻¹).
- Conductividad iónica.
- Estabilidad química en aire y con el resto de componentes de la celda.
- Elevada actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno.
- Coeficientes de expansión térmica similares al del resto de componentes.
- Porosidad interconectada.

¹⁵ K. V. Jense, R. Wallerberg, I. Chorkendorff, M. Mogensen, *Solid State Ionics*, **160**, 2003, 27

¹⁶ H. He, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *J. Power Sources* **144**, 2005, 135.

¹⁷ A. Martínez-Arias, D. Gamera, M. Fernández-García, X. Q. Wang, J. C. Hanson, J. A. Rodríguez, *J. Catálisis*, **240**, 2006, 1

¹⁸ A. Gayen, K. R. Priolkar, A. K. Shukla, N. Ravishankar, M. S. Hegde, *Mat. Res. Bull.*, **40**, 2005, 421

¹⁹ J. C. Ruiz-Morales, P. Nuñez, R. Puchanan, J. T. S. Irving, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 2003, 8

²⁰ O. Costa-Nunes, R. J. Gorte, J. M. Vohs, *J. Power Sources*, **141**, 2005, 241

²¹ W. Z. Zhu, S. C. Deevi, *Mat. Sci. Eng. A.*, **348**, 2003, 227

²² K. Hilpert, R. W. Steinbrech, F. Meschke, A. Zuev, O. Teller, H. Nickel, L. Singheiser, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 2003, 3009

En este trabajo nos vamos a centrar fundamentalmente en el cátodo, por eso, el apartado I.3 se dedica a conocer los problemas que presentan y las posibles soluciones a tener en cuenta.

I.2.3. Configuraciones en pilas de combustible de óxido sólido

En pilas de combustible de óxido sólido existen principalmente tres tipos de configuraciones: las planares, las tubulares y las circulares, tal y como se describe a continuación:

♦ *Planares*

En las celdas planares, las celdas de combustible laminares se apilan unas sobre otras separándose entre sí mediante un interconector (Figura I.5). En este caso, el interconector presenta las siguientes funciones: Suministrar contacto eléctrico entre las celdas, actuar como barrera física para evitar la mezcla de combustible y agente oxidante y distribuir los gases de reacción a toda la superficie del electrodo.

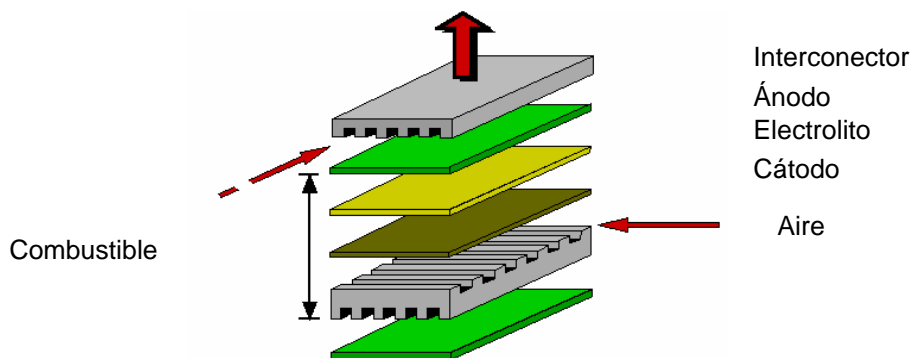


Figura I.5. Configuración planar de una celda de combustible

Esta configuración fue desarrollada por la Ceramic Fuel Cell Technology Ltd en 1992. Gracias a un consorcio entre el sector público y privado australiano generaron un stack constituido de 240 celdas laminares de 25 kW de potencia trabajando a 850 °C a presión atmosférica y utilizando gas natural como combustible. En 2003 esta misma compañía ha logrado un stack de 400 kW. La Global Thermoelectric Inc. junto a Delphi Automotive System y BMW crearon en 2001 una unidad de 5 kW de potencia utilizada para alimentar el sistema periférico de un vehículo. Por otro lado, Tokio Gas creó en 1998 un stack de 48 celdas que funcionan con gas natural a 1000 °C dando una potencia de 1,7 kW. Actualmente Tokio Gas está trabajando en la reducción de la

temperatura de operación habiendo conseguido hasta la fecha una celda capaz de funcionar a 750 °C con una densidad de potencia de $0,65 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

♦ *Tubulares*

Los stack en este caso están constituidos por celdas tubulares. En la celda creada por Siemens Westinghouse (Figura I.6) la corriente se conduce tangencialmente alrededor de la celda de combustible tubular que se pueden conectar en serie y en paralelo. Toto, en Japón ha seguido un diseño muy similar a éste. También se han usado celdas microtubulares en las que la corriente se conduce axialmente a lo largo del tubo y segmentadas en series en las que el área activa de la celda se encuentra segmentada y conectada en serie Mitsubishi Heavy Industries ha desarrollado pilas de combustible con este diseño obteniendo densidades de potencia de en torno a $140 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^{23,24}.

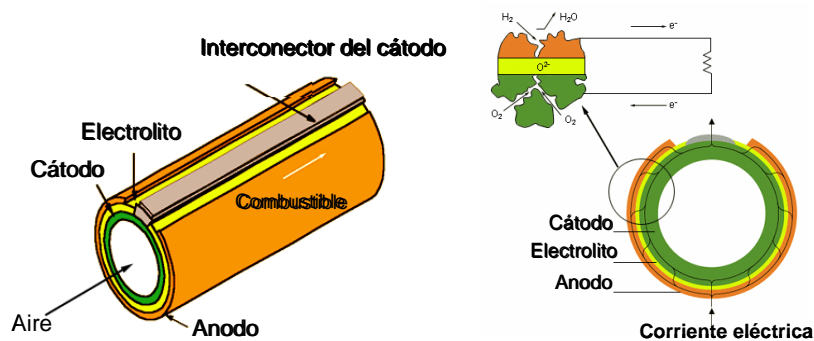


Figura I.6. Configuración tubular de una pila de combustible

♦ *Circulares*

El diseño circular es un diseño mixto entre la configuración planar y la tubular y fue desarrollado por Sulzer-Hexis en 1990 (Figura I.7). De concepción planar (apilamiento cátodo/electrolito/ánodo/interconector) el conjunto está hueco por el centro para permitir el flujo del combustible (gas natural), mientras que el aire se alimenta desde el exterior del tubo.

²³ H. Mori, N. Hisatome, K. Ikeda, K. Tomida, in Solid Oxide Fuel Cells VI (SOFC - VI) (M.D. S. C. Singhal, ed.), The Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, 1999, 52

²⁴ J. Iritani, N. Komiyama, K. Nagata, K. Ikeda, K. Tomida, in Solid Oxide Fuel Cells VII (SOFC - VII) (S. C. S. H. Yokokawa, ed.), The Electrochemical Society, Tsukuba, Japan, 2001, 63

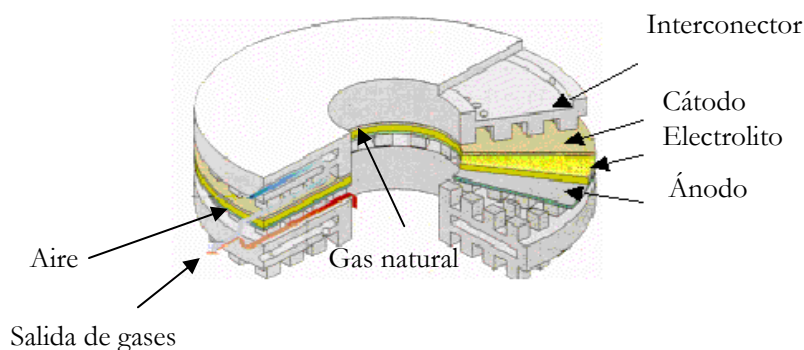


Figura I.7. Configuración tubular para una pila de combustible de óxido sólido Silzer-Hexis

I.3. Materiales catódicos. Conductores mixtos

El cátodo es el responsable de una significativa caída del potencial durante el funcionamiento de la pila de combustible como muestran los datos facilitados por la pila de combustible diseñada por Brown Boveri²⁵ (Tabla I.3) y por la diseñada por la Westinghouse²⁶ (Tabla I.4). En la pila de combustible de Brow Boveri, la principal fuente de pérdidas es la polarización de los electrodos debido a una cinética de reacción lenta, mientras que la mayor contribución óhmica proviene del electrolito. Esto ha hecho que muchos esfuerzos se hayan dirigido a reducir el espesor del electrolito.

Por otro lado, en la pila de combustible tubular de Westnghouse, el espesor del electrolito es 10 veces inferior que en la de Brown, lo que da lugar a que las mayores pérdidas óhmicas se den en el cátodo. Esto demuestra que la naturaleza y diseño del electrodo positivo son de una gran importancia para el adecuado funcionamiento de una celda SOFC. La selección de un material catódico adecuado que, trabajando a temperaturas intermedias (550-850 °C), minimice la resistencia interna global, es de vital importancia con vistas a la posible comercialización de estos sistemas

²⁵ S. Majumdar, 1986 Fuel Cell Seminar, Courtes y Associates Inc., Washington, 1986, 60-63

²⁶ B. C. H. Steel, High-Tech, Ceramics Ed. P. Vincenzini, Elsevier Publishers, Amsterdam, 1987, 105-119

Tabla I.3.

Pérdidas de potencial asociadas a los componentes de una pila de combustible de óxido sólido según Brown Boveri

Factores de pérdidas	Pérdidas óhmicas	Pérdidas totales
Polarización ánodo/cátodo	-	39 (%)
Resistencia electrolito	47 (%)	26 (%)
Resistencia cátodo	29 (%)	16 (%)
Resistencia interconexión	18 (%)	10 (%)
Desviación voltaje c. abierto	-	6 (%)
Resistencia ánodo	6 (%)	2 (%)
Total	100 (%)	100 (%)

Tabla I.4.

Pérdidas asociadas a los distintos componentes de una pila de combustible de óxido sólido según Westinghouse

Material	R 1000 °C ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Espesor (mm)	Pérdidas óhmicas
Cátodo	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,70	65 (%)
Ánodo	$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,10	25 (%)
Electrolito	$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,04	9 (%)
Interconexión	$5,0 \cdot 10^{-1}$	0,04	1 (%)

En el cátodo tiene lugar la reducción del oxígeno. En un cátodo conductor puramente electrónico, la reacción que tiene lugar se expresa en la siguiente ecuación con la nomenclatura de Kröger Vink²⁷.



donde $V^{\bullet\bullet}$ y O^{\times} representan, respectivamente, una vacante oxígeno y un ión oxígeno generados en el electrolito; y h^{\bullet} , los huecos electrónicos creados en la red cristalina del cátodo. La reacción tiene lugar a través de varios pasos:

- Difusión de oxígeno hasta el electrodo.
- Adsorción del oxígeno en la superficie del electrodo.
- Disociación molecular.
- Migración de los oxígenos a la zona de reacción (punto triple).
- Transferencia de carga.
- Incorporación de los iones oxígeno a la red del electrolito.

²⁷ F. A. Kröger, H. J. Vink, Solid State Phys., **3**, 1956, 307

Para que la reacción tenga lugar es necesaria la presencia de oxígeno y electrones, así como generación de iones oxígeno que puedan ser transportados al electrolito. En el caso en el que el cátodo sea puramente electrónico, esta situación se da en las vecindades del punto triple, zona de unión entre el aire, el electrolito y el electrodo (Figura I.8a). Sin embargo, si el cátodo es conductor mixto (presenta conductividad iónica y electrónica), los iones oxígeno se pueden generar en su superficie y ser transportados a su través hasta el electrolito (Figura I.8b). De este modo, se amplía enormemente la zona de reacción a la zona de contacto entre el conductor mixto y el aire²⁸. En este tipo de materiales es fundamental que el cátodo presente una porosidad adecuada e interconectada que facilite la difusión del oxígeno gas²⁹.

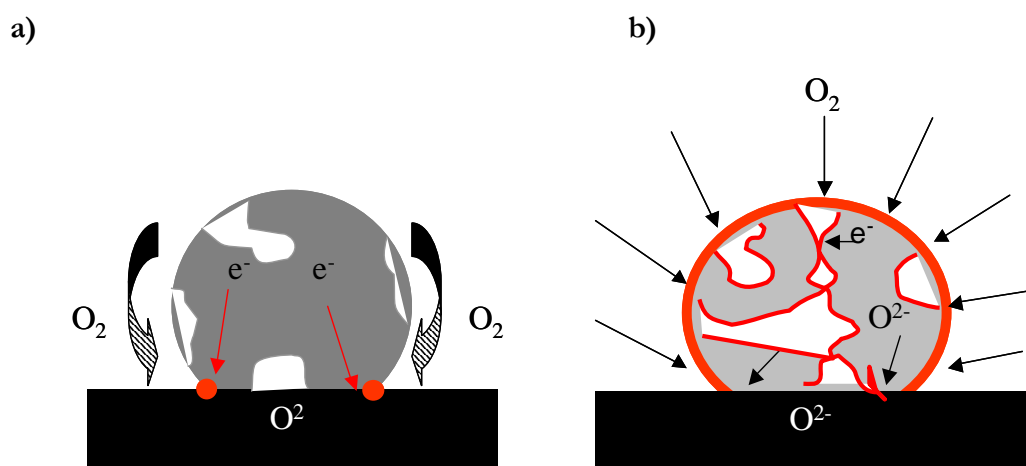


Figura I.8. Representación de las zonas activas de reducción de un cátodo (rojo), en función de su carácter a) puramente electrónico o b) conductor mixto (iónico y electrónico)

Por lo tanto, para que un material pueda ser considerado un buen candidato para ser utilizada como cátodo, debe presentar las siguientes características:

- Elevada conductividad electrónica ($100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
- Elevada conductividad iónica ($10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), que corresponde a un valor del coeficiente de difusión de oxígeno (D^*) del orden de $10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ a la temperatura de trabajo
- Buena actividad electrocatalítica, cuantificada por coeficiente de intercambio superficial de oxígeno (k). En este caso son deseables valores superiores a $10^{-6} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$
- Coeficiente de dilatación térmica del mismo orden que el de los electrolitos habitualmente utilizados ($\approx 10,5\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para YSZ, $12\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para CGO y $10,1\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para LSGM³⁰)
- Elevada estabilidad química con los electrolitos utilizados

²⁸ J. Fleig, J. Maier, J. of Eur. Ceramic Soc. **24**, 2004, 1343

²⁹ S. B. Adler, J. of Electrochem. Soc. **143**, 1996, 3554

³⁰ K. Kordesch and G. Simader, Fuel Cells and their applications, Weinheim, Cambridge, VCH, 1996

En la actualidad, el cátodo de referencia es la manganita de lantano dopada con estroncio, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, $0,1 \leq x \leq 0,2$ (LSM). Sin embargo, la conductividad iónica es muy baja, $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 900°C ³¹, lo que hace que la mayor parte del cátodo sea inactivo, centrándose la reacción en el punto triple antes señalado. Esto conlleva la operación a temperaturas elevadas ($900\text{-}1000^\circ\text{C}$), que con el tiempo favorecen la formación de fases aislantes en la interfase electrodo-electrolito³².

Se han estudiado también otros óxidos con estructura tipo perovskita y diferentes composiciones. El $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) ha resultado ser el que mejor propiedades electrocatalíticas presenta; sin embargo, muestra gran reactividad con el electrolito utilizado habitualmente, 8YSZ. Además, el coeficiente de expansión térmica presentado por estos materiales es sumamente elevado ($\approx 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), lo cual genera problemas de incompatibilidades con el resto de componentes de la pila de combustible³³. Se ha realizado gran variedad de estudios en torno a esta fase, como sustituir el La por otras tierras raras para disminuir el coeficiente de expansión térmica^{34,35}. En general, se observa una disminución del CET asociado a una disminución del radio iónico de la tierra rara; el efecto más claro se ha observado en la sustitución del La por Pr o Nd³⁶. Por otro lado, también se ha estudiado la sustitución del Co por otro metal de transición. Una de las composiciones más optimizadas en el sistema Fe-Co es $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFC)^{37,38,39} que posee buenas propiedades electrocatalíticas; es conductor mixto y presenta un coeficiente de dilatación térmica más bajo que el de LSC, pero todavía demasiado elevado con respecto al de los electrolitos antes mencionados.

Estos resultados muestran que, los óxidos estudiados con estructura tipo perovskita, no satisfacen los requerimientos para utilizarse como cátodos en pilas de combustible de óxido sólido que operen a temperaturas intermedias (IT-SOFC) ($550\text{-}800^\circ\text{C}$).

La mejora del funcionamiento de una IT-SOFC está, por tanto, centrada en la obtención de nuevos materiales catódicos conductores mixtos compatibles con el resto de los componentes.

³¹ I. Yasuda, K. Ogasawara, M. Hishinuma, T. Kawada, M. Dokiya, *Solid State Ionics* **86**, 1996, 1197

³² S. P. Jiang, J. G. Love, J. P. Zhang, M. Hoang, Y. Ramprakash, A. E. Hughes, S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics* **121**, 1999, 1

³³ J. Skinner, *Inter. J. of Inor. Mater.* **3**, 2001, 113

³⁴ I. C. Fullartom, J. A. Kilner, B. C. H. Steele, P. H. Middleton, *Proc. 1st Symp. Ionic and Mixed Conducting Ceramics, NJ (USA)*, 1994, 9

³⁵ G. Ch. Kostogloudis, N. Vasilakos, Ch. Ftikos, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 1997, 1523

³⁶ F. Tietz, *Ionics*, **5**, 1999, 129

³⁷ L. Qiu, T. Ichiara, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, *Solid State Ionics* **158**, 2003, 55

³⁸ M. Katsuki, S. Wang, M. Dokiya, T. Hashimoto, *Solid State Ionics*, **156**, 2003, 453

³⁹ S.P. Scott, D. Mantzavinos, A. Hartley, M. Sahibzada, I. S. Metcalf, *Solid State Ionics*, **152**, 2002, 777

En este ámbito, los óxidos mixtos con estructura tipo K_2NiF_4 resultan muy prometedores debido a sus óptimas propiedades de transporte y a que presentan coeficientes de expansión térmica similares a los electrolitos $Ce(Gd)O_{2-\delta}$ (GDC) y $La(Sr)Ga(Mg)O_{3-\delta}$ (LSGM), habituales a temperaturas intermedias⁴⁰.

I.4. Materiales con estructura tipo K_2NiF_4

Los compuestos con estructura tipo K_2NiF_4 son materiales laminares pertenecientes a la serie de Ruddlesden-Popper $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, con $n = 1$ ⁴¹. La estructura se construye mediante el apilamiento de láminas con estructura tipo NaCl y láminas con estructura tipo perovskita, alternativamente (Figura I.9).

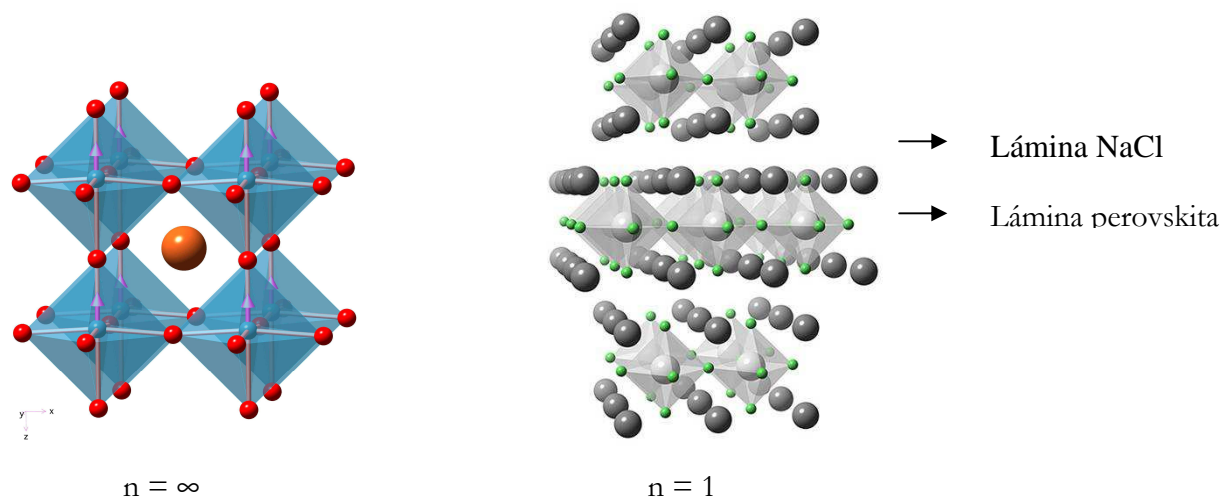


Figura I.9. Esquema de la celdilla unidad característica de un compuesto con estructura tipo perovskita ($n = \infty$) y con estructura tipo K_2NiF_4 ($n = 1$)

La estabilidad de este tipo estructural viene dado por el factor de Goldschmidt (t), definido originalmente para los compuestos con estructura tipo perovskita⁴².

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_M + r_O)} \quad (I.5)$$

donde r_A , r_O y r_M representan, respectivamente, los radios iónicos del catión A en coordinación 9, del anión oxígeno y del catión M en coordinación 6. Para $t < 0,87$, la estructura tipo K_2NiF_4 no se

⁴⁰ B. C. H. Steel, *Solid State Ionics* **134**, 2000, 3

⁴¹ S. N. Ruddlesden and P. Popper, *Acta Cryst.*, **10**, 1957, 538

⁴² F. S. Glasco, *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds*, Pergamon Press

puede formar; valores de $1 > t > 0,87$ dan lugar a distintas distorsiones de la red tetragonal ideal que se obtiene para $t = 1$.

Estos materiales son capaces de admitir una gran variedad de estequiometrías de oxígeno⁴³, ya que son capaces de albergar una gran cantidad de exceso de oxígeno en la red. Esta característica determina, en gran medida, tanto las propiedades como la estructura estos materiales y su falta de control es la causa por la que los resultados relativos a los mismos presentan claras discrepancias.

La conductividad iónica de estos materiales se lleva a cabo a través de un complejo mecanismo que combina la migración de oxígenos intersticiales en la lámina tipo NaCl y la migración de vacantes en la lámina tipo perovskita. La contribución de la conducción por intersticiales parece ser mayor que la conducción por vacantes, ya que un aumento en la concentración de oxígeno intersticial, se ha asociado con un incremento de la conductividad iónica del sistema^{44,45}.

En estos materiales, las propiedades de transporte y estructurales están muy relacionados con su carácter bidimensional y su dependencia con el grado de oxigenación de la muestra.

El carácter anisotrópico de las propiedades de transporte de estos materiales se ha puesto de manifiesto tanto en medidas de monocristal, como en estudios de simulación. Con respecto a la conducción electrónica, estudios realizados en monocristales de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ muestran que existe una transición semiconductor-metálico que está limitada al plano basal ab ^{46,47}. Por otro lado, respecto a la conducción iónica, Minervini *et al*⁴⁸ predicen para el $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, mediante estudios de simulación energética, una energía de activación superior para el movimiento de intersticiales a lo largo del plano ab que a lo largo de la dirección c . Por otro lado, datos de coeficiente de difusión obtenidos mediante espectrometría de masas de ión secundario (SIMS) en monocristales de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, dan valores de coeficiente de difusión mayores en el plano ab , aunque siguen observando mayores energías de activación en este plano con respecto a la dirección c ⁴⁹.

⁴³ D. J. Buttrey, P. Ganguly, J. M. Honig, C. N. R. Rao, R. R. Schartman, G. N. Subbana, J. Solid State Chem., **74**, 1988, 233

⁴⁴ M. A. Daroukh, V. V. Vashook, H. Ullmann, F. Tietz, I. A. Raj, Solid State Ionics, **158**, 2003, 141

⁴⁵ V. V. Kharton, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques, J. Mat. Chem., **9**, 1999, 2623

⁴⁶ C. N. R. Rao, D. J. Buttrey, N. Otsura, P. Ganguly, H. R. Harrison, C. J. Sandberg, J. M. Honig, J. Solid State Chem., **51**, 1984, 266

⁴⁷ J. M. Honig, D. J. Buttrey, Localization and Metal Insulator Transitions, H. Fritzche, D. Adler Eds. Plenum, New York, 1985, 409

⁴⁸ L. Minervini, R. W. Grimes, J. a. Kilner and K. E. Sickafus J. Mater. Chem., **10**, 2000, 2349

⁴⁹ J. M. Bassat, P. Odier, A. Villesuzanne, C. Marin, M. Pouchard, Solid State Ionics **167**, 2004, 341

I.5. Motivación y objetivos

En la actualidad, el principal problema para lograr una comercialización económicamente viable de las pilas de combustible de óxido sólido es disminuir la temperatura de operación. En este sentido, uno de los puntos a resolver es disponer de nuevos materiales conductores mixtos que puedan ser utilizados como cátodos a bajas temperaturas de operación entre 550-800 °C.

Los óxidos mixtos con estructura tipo K_2NiF_4 presentan propiedades prometedoras como cátodos conductores mixtos para pilas de combustible de óxido sólido. Aunque se han realizado diversos trabajos preliminares, se hace necesario un estudio sistemático de determinadas composiciones para las que se puedan optimizar las propiedades de interés. También se hace preciso entender diversas peculiaridades estructurales que guardan estrecha relación con sus propiedades de transporte iónico y electrónico a la temperatura de trabajo de una SOFC.

El objeto de esta Tesis es estudiar la relación entre la estructura-composición y las propiedades (estabilidad térmica y química, conductividad eléctrica, contenido en oxígeno, expansión térmica, etc.) de tres familias de compuestos derivadas de $La_2NiO_{4+\delta}$ que se han seleccionado como posible cátodos en SOFC. El estudio tiene como objetivo final aportar información acerca de la viabilidad estos materiales para la finalidad mencionada.

Para ello se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Síntesis y caracterización de materiales con estructura tipo K_2NiF_4 pertenecientes a los siguientes sistemas: $La_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$), $La_2Ni_{1-x}Co_xO_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) y $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$.
- Análisis morfológico.
- Estudio del contenido de oxígeno intersticial.
- Estudio estructural de todos los materiales obtenidos a temperatura ambiente y en las condiciones de trabajo habituales de un cátodo en pilas de combustible de óxido sólido.
- Estudio de las propiedades de transporte: conductividad eléctrica y parámetros de difusión.
- Estudio mediante espectroscopia de impedancia compleja de la interfase electrodo/electrolito (8YSZ).

Estos objetivos han dado lugar a un estudio exhaustivo de las series de compuestos presentados. Los resultados obtenidos se presentan en diferentes capítulos divididos por familias de compuestos iniciando por el óxido $La_2NiO_{4+\delta}$ sin dopar. Al finalizar cada capítulo se expone un

breve resumen y valoración de los resultados obtenidos en el mismo. La discusión general en la que se relacionan las distintas series se realiza en un capítulo a parte así como las conclusiones, que se presentan en el último capítulo de esta Tesis. Las referencias bibliográficas se adjuntan como pie de página a cada hoja para facilitar su localización; luego, al final de la Memoria, se presenta un capítulo de Bibliografía donde se recopilan todas las referencias utilizadas organizadas por capítulos.

Capítulo II- Métodos experimentales

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se va a llevar a cabo la descripción de los métodos usados para preparar y caracterizar los materiales estudiados en esta Tesis. La preparación y gran parte de las técnicas utilizadas para la caracterización de dichas muestras se llevaron a cabo tanto en el Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) de Madrid como en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Sin embargo, la caracterización mediante métodos más específicos, requirió la utilización de otras instalaciones europeas. Así, las medidas de difracción de neutrones se realizaron en el Instituto Laue-Langevin (ILL) en Grenoble (Francia) y en el Instituto Paul Scherrer (PSI) en Villigen (Suiza), y las medidas de coeficiente de difusión y constante de intercambio superficial en el Departamento de Materiales de la Facultad de Ingeniería del Imperial College en Londres (Reino Unido).

II.1. Preparación de las muestras

En este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de los siguientes sistemas: $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ y $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ para $(0 \leq x \leq 1)$ y $(0 \leq y \leq 0)$ mediante la ruta nitrato citrato.

II.1.1. Materiales, reactivos y gases

Para la síntesis de los óxidos mixtos indicados se utilizaron los siguientes reactivos: La_2O_3 (98,5%), CuO (97%), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, ácido cítrico (>99%) y HNO_3 (60%), todos ellos suministrados por Panreac, a excepción del ácido cítrico que fue suministrado por Merck.

Como electrolito se utilizó polvo de ZrO_2 dopada un 8 % con Y_2O_3 suministrado por Pi-Kem.

Los gases utilizados han sido: N_2 (99,95% de pureza), H_2 (99,95% de pureza) y Formingas (5% H_2 -95% N_2 con un 99% de pureza). Todos fueron suministrados por la compañía Air Liquide España S.A.

II.1.2. Síntesis mediante la ruta nitrato-citrato

El método Pechini¹, ha sido amplia y satisfactoriamente utilizado para la obtención de óxidos mixtos. Este método conduce a la formación de una estructura polimérica amorfa que atrapa entre sus cadenas todos los iones metálicos distribuidos de manera altamente homogénea.

El precursor polimérico se obtiene a partir de una solución de sales, en nuestro caso nitratos, y de un ácido orgánico polifuncional que contiene varios grupos alcohol y carboxílicos, en nuestro caso ácido cítrico, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$. La solución se deshidrata formándose un quelato con una textura similar a la de una resina polimérica. La pirólisis de esta resina da lugar a la formación de precursores altamente reactivos, finamente divididos y muy homogéneos, cuyo calcinado proporciona el óxido cristalino a temperaturas y tiempos muy inferiores a los habitualmente utilizados en la síntesis mediante el método cerámico convencional. La Figura II.1 ilustra el esquema de reacción propuesto por Lessing².

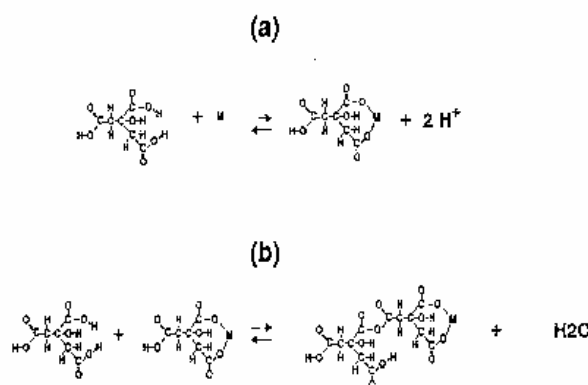


Figura II.1.2.1. Esquema de la formación del quelato a partir de ácido cítrico: (a) formación del quelato y (b) polimerización con ácido cítrico³

Inicialmente las cantidades estequiométricas requeridas de cada reactivo se disolvieron en la cantidad mínima necesaria de HNO_3 8M (~ 50ml). Posteriormente, se añadió ácido acético en una proporción 3.3:1 respecto al producto final. Esta disolución de citratos y nitratos se evapora lentamente hasta la formación de una resina orgánica. Seguidamente, la cápsula se coloca en una estufa durante unas 3 h a 150 °C para completar la eliminación del disolvente para, después, descomponer el producto obtenido a 600 °C durante 4h en una mufla, eliminando la materia orgánica por combustión. Esta temperatura se alcanzó a una rampa de calentamiento de 5

¹ M. Pechini, U. S. Pat. No. 3 330 697, July 11, 1967

² P. A. Lessing, Ceram. Bull., **68**, 1989, 1002

³ Tesis Doctoral Jesus Palma del Val, Universidad Autónoma de Madrid 1994

$^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. El producto de combustión se molió en un mortero de ágata y, posteriormente, se calcinó a $950 - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 8–12 h. La velocidad de calentamiento fue de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Finalmente, las muestras calcinadas se enfriaron a temperatura ambiente en el interior de la mufla a una velocidad aproximada de $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, permitiéndose así que su estequiometría de oxígeno alcanzase los valores de equilibrio.

II.1.3. Tratamiento a alta presión de oxígeno

Los materiales obtenidos se trataron a alta presión de oxígeno en un horno de la firma VAS como el que se muestra en la Figura II.2. Con el objeto de introducir un mayor contenido de oxígeno intersticial lábil en la estructura que dé lugar a un aumento de la conductividad iónica de los sistemas en estudio. Para ello, los polvos se introdujeron en una cápsula de oro capaz de soportar las condiciones oxidantes del tratamiento. La cápsula se introdujo entonces en el interior de un reactor de Inconel capaz de aguantar las condiciones de presión y temperatura ($200\text{ bar}/1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). El reactor es un tubo metálico con diámetro interior de $1,5\text{ cm}$ que se introduce en un horno tubular con resistencias de Kantal. La temperatura se regula con un controlador Eurotherm 2404 y la presión se monitoriza *in situ* con un transductor piezoeléctrico acoplado a un visor Eurotherm 2116. Se introduce la presión inicial estimando que la presión final será incrementada en función de la temperatura de trabajo de acuerdo con un ábaco obtenido experimentalmente. Como medida de seguridad el horno está blindado exteriormente y dispone de una válvula de seguridad que libera el oxígeno en caso de sobrepresión.



Figura II.2. Horno VAS utilizado para los tratamientos térmicos a alta presión de oxígeno

II.2. Caracterización estructural

II.2.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se utilizó para realizar un análisis estructural preliminar de las muestras. Esta técnica nos sirve para comprobar el grado de cristalinidad de las muestras preparadas y evaluar la pureza de las fases.

Los rayos X se generan en un tubo sellado de vacío acelerando electrones a través de una diferencia de potencial de unos 40 kV, creando una corriente aproximada de 30 mA. De forma simple, la difracción de rayos X se puede observar cuando un rayo colimado de rayos X incide sobre un material cristalino. Los planos atómicos hkl existentes en la red cristalina reflejan los rayos X. Debido a la naturaleza ondulatoria de los rayos X, se producen interferencias constructivas cuando la diferencia de la longitud del camino total de los rayos X reflejados por planos vecinos es igual a un múltiplo entero de la longitud de onda. En la Figura II.3 se muestra esquemáticamente cómo el ángulo de difracción θ_{hkl} viene dado por la conocida condición de Bragg: $2 d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda$, siendo d_{hkl} la distancia entre los planos de índices hkl.

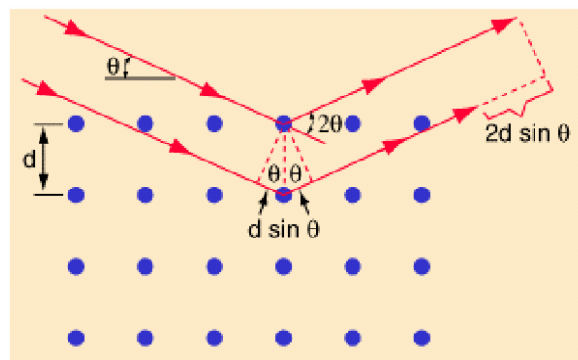


Figura II.3. Configuración de la difracción de Bragg

Los difractómetros utilizados fueron un PHILIPS “X”Pert-MPD” y un Broker-axs controlado por un software DIFFRACT^{plus} con radiación $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ del Cu en configuración Bragg-Brentano (Figura II.4), por lo que los resultados se presentan en función de 2θ de la manera habitual. Los difractogramas se realizaron entre $2\theta_{inicial} = 2 - 10^\circ$ y $2\theta_{final} = 80 - 100^\circ$ con pasos de $0,05 - 0,04^\circ$ y con tiempos de contaje de 4s-2s por paso. La cantidad de muestra para la

realización de las medidas fue de en torno a los 50 mg y se colocó bien molida en un portamuestras de vidrio. Los datos se recogen a través de un ordenador acoplado al difractómetro.

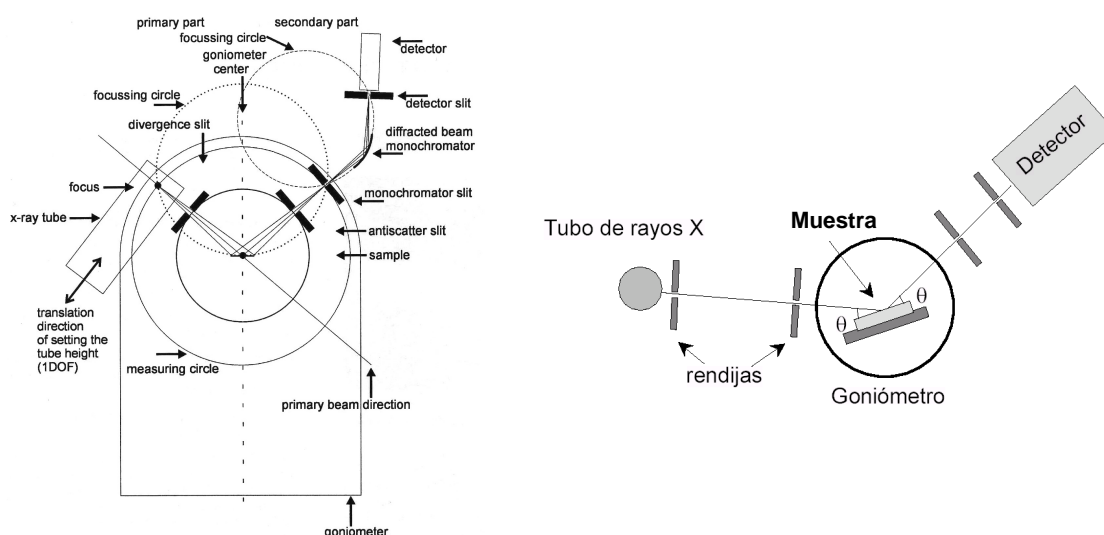


Figura II.4. Esquema del difractómetro utilizado para la difracción de rayos X, Bruker-axS

Para obtener una información más precisa del diagrama de rayos X, en algunos casos se ha utilizado el ajuste mediante el método de Rietveld, que veremos a continuación. De esta forma se puede obtener no sólo un análisis cuantitativo de los parámetros de celda y posiciones atómicas (excepto para los átomos ligeros, en nuestro caso el oxígeno), sino también del porcentaje de impurezas, cuando las haya.

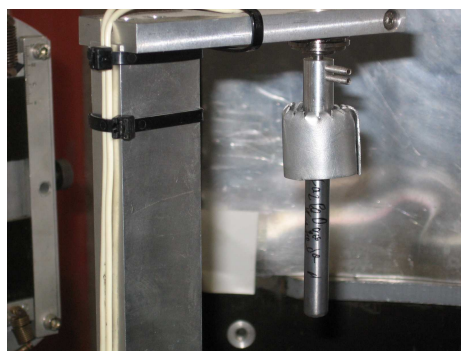
II.2.2. Difracción de neutrones

La naturaleza de la interacción de los rayos X y de los neutrones con la materia es muy diferente, lo que hace que ambas técnicas de difracción sean complementarias en el estudio de los sólidos cristalinos.

Las medidas de difracción de neutrones se llevaron a cabo en difractómetros de alta resolución, el D2B y D1A del Instituto Laue-Langevin de Grenoble y el HRPT de la fuente de espalación SINQ del Instituto Paul Scherrer de Suiza. En ambos equipos se utilizaron neutrones térmicos. Éstos se caracterizan por tener una energía de entre 5-100 meV, una temperatura entre -213-727°C y una longitud de onda entre 1-4 Å. En concreto, la longitud de onda utilizada fue de 1,594 Å, en el D2B, 1,91 Å en D1A y de 1,494 Å, en el HRPT. En ambos casos se utilizó el modo de

alto flujo invirtiéndose aproximadamente 2-3 h de haz por 2 g de muestra, empleando un portamuestras de vanadio para las muestras medidas a temperatura ambiente y uno de cuarzo para las muestras medidas en función de la temperatura en aire. En general, es aconsejable utilizar portamuestras de vanadio, debido a que este elemento tiene una longitud de scattering promedio cero. Esto le hace ser transparente a la radiación de neutrones no dando lugar a reflexiones extra en el diagrama de difracción. Sin embargo, para las muestras medidas en función de la temperatura en aire fue necesario utilizar un portamuestras de cuarzo, abierto a la atmósfera por un extremo, para evitar la oxidación del vanadio a altas temperaturas en aire (Figura II.5).

a)



b)



Figura II.5. Portamuestras utilizados: a) portamuestras de vanadio y b) portamuestras de cuarzo

El portamuestras de cuarzo se introdujo en un horno de resistencias de vanadio. Las resistencias de vanadio se protegieron del aire en el interior de un recinto en alto vacío. Este horno, capaz de alcanzar temperaturas de hasta 1000 °C se muestra en la Figura II.6.



Figura II.6. Horno utilizado para llevar a cabo las medidas de difracción de neutrones a alta temperatura

Los neutrones térmicos constituyen una herramienta útil y versátil para el estudio de numerosas propiedades de la materia condensada. Su utilidad se debe a las características particulares que presentan los neutrones. El neutrón es una partícula subatómica sin carga, de masa $m=1,0087$

una ($1,675 \times 10^{-27}$ kg). Al no poseer carga, el neutrón es capaz de atravesar la materia sin ser afectado por la interacción coulombiana, e interaccionar directamente con el núcleo atómico. Como se muestra en la Tabla II.1, las longitudes de onda del neutrón, dadas por la ecuación de De Broglie, son adecuadas para explorar periodicidades estructurales en la materia condensada. Estos valores de energía también corresponden típicamente a las energías de las vibraciones de la red y de las excitaciones de espín, por lo que cuando un neutrón es dispersado inelásticamente por la creación o aniquilación de una excitación, el cambio en su energía es una fracción relativamente elevada de su energía inicial. De esta manera, una medida de la energía del neutrón proporciona información sobre las energías de las excitaciones y, por tanto, de las fuerzas interatómicas. Los neutrones también poseen espín $\frac{1}{2}$ y momento magnético de $\mu_n = -1,9132$ magnetones nucleares. Gracias a esta propiedad, el neutrón también interacciona con los electrones desapareados de los átomos magnéticos permitiendo estudiar problemas de magnetismo microscópico.

Tabla II.1

Orden de los valores para el rango de energía, temperatura y longitud de onda para tres tipos de fuente en un reactor⁴

Fuente	Energía (meV)	Temperatura (K)	Longitud de onda (Å)
Fría	0.1-10	1-120	30-3
Térmica	5-100	60-1000	4-1
Caliente	100-500	1000-6000	1-0,4

Como ya hemos dicho, los neutrones penetran profundamente en la materia e interaccionan con los núcleos. La sección eficaz de scattering de los neutrones con los átomos depende de un factor llamado longitud de scattering, b , propiedad exclusiva de cada núcleo que varía en signo y magnitud de unos núcleos a otros (Figura II.7) y que depende a su vez de la estabilidad del complejo neutrón-núcleo independientemente de Z . Esto nos permite no sólo obtener información de las posiciones de los átomos, incluso del O, difícilmente visible por su baja sección eficaz de scattering para los rayos X, sino también distinguir átomos muy próximos en la tabla periódica, que por difracción de rayos X resultan indistinguibles. En la Tabla II.2 se resumen las longitudes de scattering de los elementos estudiados en esta tesis.

⁴ G. L. Squires, "Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering". Cambridge: Cambridge University Press, 1978

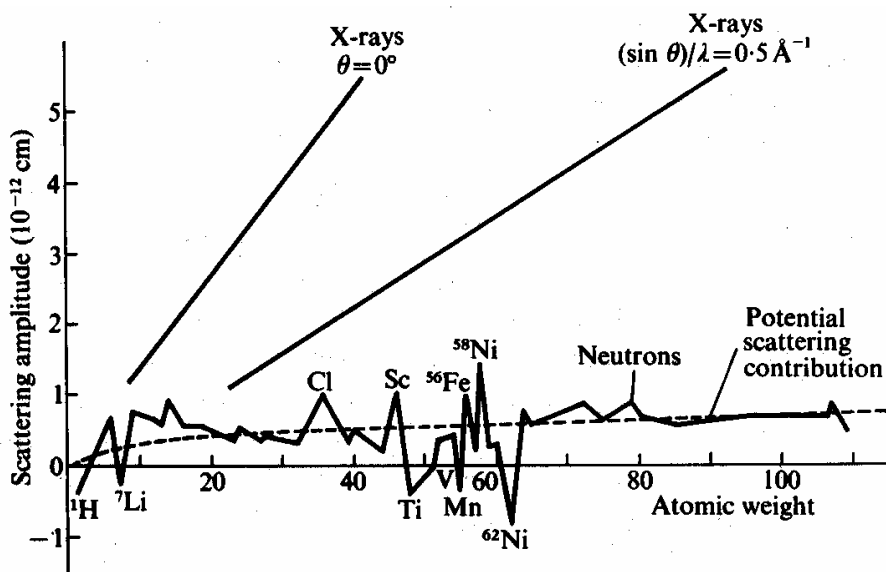


Figura.II.7. Evolución de la amplitud de scattering de neutrones en función del peso atómico de los elementos de la tabla periódica⁵

Tabla II.2.

Longitud de scattering coherente para los elementos de este estudio

Elemento	La	Sr	Ni	Co	Cu	O
b (fm)	8,24	7,02	10,3	2,49	7,718	5,803

A continuación se describen brevemente los instrumentos utilizados para la difracción de neutrones.

♦ *Difractómetro de alta resolución D2B*

D2B es un difractómetro de polvo de muy alta resolución y alto flujo de neutrones. Este instrumento se encuentra en el recinto del reactor del ILL, en una de las salidas de la fuente térmica H11. Posee un monocromador de germanio con seis reflexiones utilizables y que proporcionan longitudes de onda desde 1,051 hasta 3,152 Å, siendo $\lambda=1,594$ Å la óptima por su mayor flujo e idónea longitud de onda. Una de las principales características de este instrumento es el gran ángulo formado por el haz difractado del monocromador con la dirección del haz de neutrones incidentes (“take-off angle” = 135 °). Ésta es una de las causas de su alta resolución ($\Delta d/d \sim 5 \cdot 10^{-4}$) junto con los colimadores de tipo Soller que se encuentran entre el reactor y el monocromador (α_1), y entre la muestra y el detector (α_3). Estos colimadores son un conjunto de láminas paralelas entre sí de materiales altamente absorbentes de neutrones, que atrapan todos los

⁵ G.E. Bacon, “Neutron Diffraction”, Clarendon Press, Oxford 1975

neutrones que divergen con un ángulo mayor a la geometría permitida. La detección de los neutrones difundidos se produce gracias a un banco de 64 detectores separados entre ellos $2,5^\circ$. Cubre un rango angular de 160° ; desplazando el banco 50 veces a pasos de $0,05^\circ$ se obtiene un difractograma completo. La Figura II.8 muestra esquemáticamente las partes importantes de este difractor.

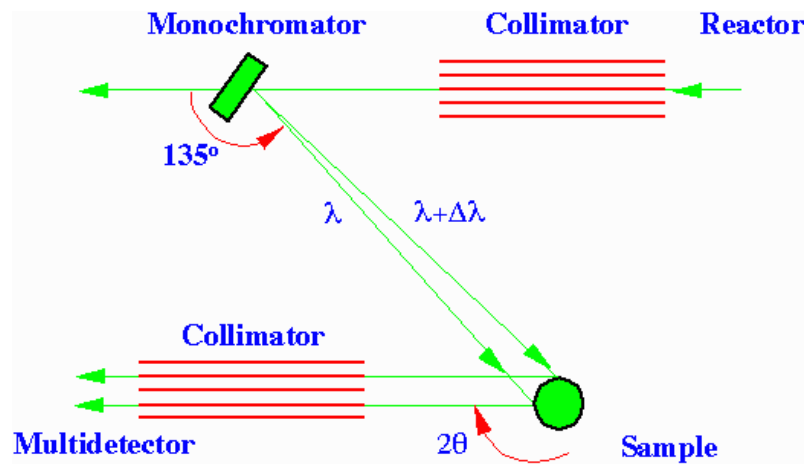


Figura II.8. Esquema del difractor D2B

El aspecto exterior del difractor se muestra en la Figura II.9.



Figura II.9. Vista exterior del Difractor D2B

♦ *Diffractómetro D1A*

El diffractómetro D1A se encuentra en el hall de guías del ILL y presenta, por tanto, menor flujo de neutrones que D2B. D1A da excelentes resultados con el método Rietveld, ya que da picos de forma gaussiana casi perfecta en el rango $30\text{-}150^\circ$ de 2θ . Posee un monocromador de germanio que permite enfocar un haz de 250 mm en uno de 30 mm y una banana de 25 detectores de ^3He a 5 atm . La Figura II.10 muestra un esquema de las partes constituyentes de este diffractómetro.

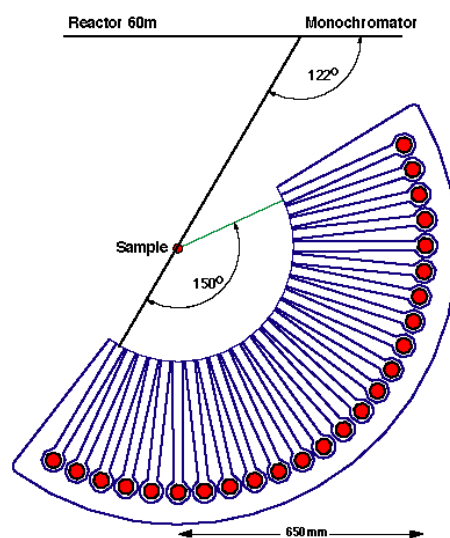


Figura II.10. Esquema del diffractómetro D1A

En la Figura II.11 se muestra la apariencia exterior del diffractómetro D1A

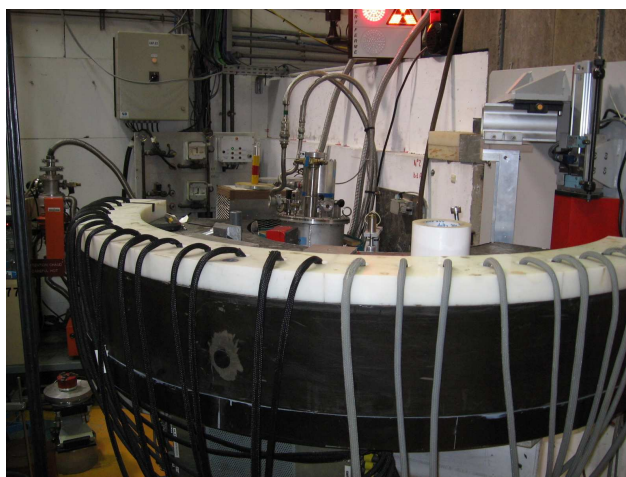


Figura II.11. Vista exterior del diffractómetro D1A

♦ *Difractómetro de alta resolución HRPT*

HRPT se encuentra en el hall del SINQ. Es un difractómetro de alta resolución ($\Delta d/d = 10^{-3}$) con 1600 detectores de ^3He con una separación angular de $0,1^\circ$ capaz de barrer un ángulo 2θ de $0-160^\circ$. Posee un monocromador de Ge que permite seleccionar longitudes de onda de entre $0,94$ y $2,96 \text{ \AA}$ y un millar de colimadores radiales de GdO_2 oscilante que permite eliminar reflexiones de Bragg del entorno de la muestra, así como del horno o del criostato en el caso en que se utilicen. La Figura II.12 muestra esquemáticamente las partes más importantes de este difractómetro.

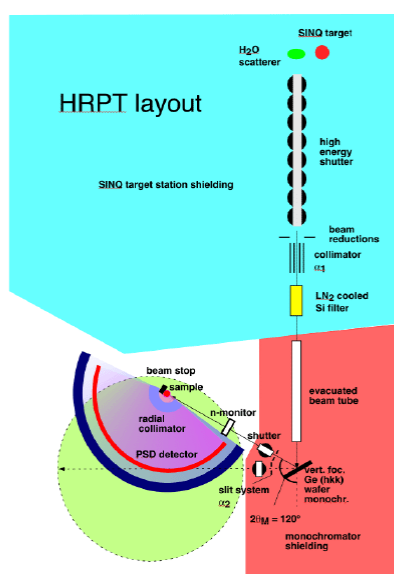


Figura II.12. Esquema del difractómetro HRPT

En la Figura II.13 se muestra una vista exterior del difractómetro HRPT.



Figura II.13. Vista exterior del difractómetro HRPT

II.2.3. El método de perfiles de Rietveld

Hasta los años sesenta, la única posibilidad de extraer información estructural de un diagrama de polvo consistía en la integración individual de las reflexiones observadas y el tratamiento del paquete de intensidades integradas como si se tratara de datos de monocristal. Esto no era posible en muestras de gran complejidad, con celdillas grandes o baja simetría, debido al frecuente solapamiento de las reflexiones observadas. En respuesta a la necesidad de desarrollar mejores procedimientos para obtener información estructural de las muestras de polvo, a finales de los años sesenta, Rietveld^{6,7} propuso un método para analizar los diagramas de difracción más complejos, tanto por difracción de neutrones como de rayos X. Este procedimiento trata de minimizar, mediante el refinamiento por mínimos cuadrados, la diferencia entre el perfil completo de difracción en polvo observado y el calculado, más allá de las reflexiones individuales. Los parámetros refinables se pueden dividir en dos grupos: *parámetros de perfil*, que dan cuenta de las características instrumentales y de la muestra (fondo y anchura de picos) y *parámetros estructurales*, que determinan las posiciones y las intensidades de las reflexiones de Bragg. Además de los parámetros convencionales (i.e. factor de escala, coordenadas posicionales y factores térmicos), se requieren parámetros adicionales: los parámetros de red (que determinan la posición de las reflexiones), un punto de descalaje cero del detector y tres parámetros que describen la variación de la anchura de los picos difractados con el ángulo de scattering.

Para generar la forma de los picos de difracción hemos utilizado una función pseudo-Voigt. El método de Rietveld asume que la intensidad medida en cada paso, i , es la suma de las contribuciones de varias reflexiones de Bragg. Las intensidades medidas se comparan con las intensidades calculadas a partir de un modelo que incluye todas las reflexiones de Bragg que pueden contribuir a las intensidades observadas. Por este motivo, es importante que el modelo inicial, incluyendo la forma de los picos, dimensiones de la celda unidad y parámetros estructurales, sea lo más próximo a la realidad posible. A través del refinamiento por mínimos cuadrados del perfil calculado (basado en los modelos de las estructuras cristalina y magnética, así como los factores instrumentales) con respecto a todos los parámetros, estructurales y de perfil, se obtiene un ajuste para el perfil observado. El fondo se describe normalmente por medio de un polinomio con parámetros ajustables. La cantidad a minimizar mediante el refinamiento de mínimos cuadrados es:

⁶ H. M. Rietveld, Acta Crystallogr. **22**, 1967, 151

⁷ H. M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. **2**, 1969, 65

$$S_y = \sum_i \frac{(y_{i,obs} - y_{i,calc})^2}{y_{i,obs}} \quad (II.1)$$

donde $y_{i,calc}$ es la intensidad calculada en el punto i -ésimo. La intensidad observada, $y_{i,obs}$, viene dada por la diferencia entre la intensidad total y_i y la intensidad de fondo $y_{i,b}$. La intensidad calculada se determina a partir de los valores del factor de estructura $|F_{hkl}|^2$ calculados con el modelo estructural modulado por los parámetros instrumentales y por el fondo. Aunque hay varios programas que usan este método, nosotros hemos utilizado el programa FULLPROF para el análisis de los datos de difracción en esta Tesis⁸. En dicho programa, la intensidad calculada, $y_{i,calc}$, en el paso i -ésimo en una muestra policristalina se calcula como:

$$y_{i,calc} = s \sum_{\mathbf{h}} I_{\mathbf{h}} \Omega(2\theta_i - 2\theta_{\mathbf{h}}) + y_{i,b} \quad (II.2)$$

donde s es el factor de escala de la fase, \mathbf{h} representa los índices de Miller (h,k,l) para una reflexión de Bragg, Ω es la función del perfil de la reflexión e $y_{i,b}$ es la intensidad del fondo en el paso i -ésimo. La intensidad integrada $I_{\mathbf{h}}$ se calcula como:

$$I_{\mathbf{h}} = L_{\mathbf{h}} A_{\mathbf{h}} T_{\mathbf{h}} P_{\mathbf{h}} C_{\mathbf{h}} |F_{\mathbf{h}}|^2 \quad (II.3)$$

El significado de los diferentes términos, que están explicados en profundidad en la literatura^{9,10}, es: $L_{\mathbf{h}}$ contiene los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad; $A_{\mathbf{h}}$ es la función de asimetría; $T_{\mathbf{h}}$ es el factor de transmisión; $P_{\mathbf{h}}$ es la función de orientación preferencial; Ω es la función del perfil de la reflexión, modelada tanto por los efectos de la muestra como los instrumentales; C da la posibilidad de correcciones definidas por el usuario; $y_{i,b}$ es la intensidad del fondo; y finalmente $F(\mathbf{H})$ es el factor de estructura. Así como por difracción de Rayos X podemos definir un factor de estructura para cada punto de la red recíproca, que depende del potencial de interacción (factor de difusión $f_j(\mathbf{H})$) de la radiación X con los electrones de los átomos:

$$F_{\mathbf{e}}(\mathbf{H}) = \sum_j f_j(\mathbf{H}) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) \cdot \exp(-W_j) \quad (II.4)$$

⁸ J. Rodríguez-Carvajal, Physica B, **192**, 1993, 55

⁹ R.A. Young, ed. The Rietveld Method. New York: International Union of Crystallography, Oxford University Press Inc., 1995.

¹⁰ J. Rodríguez-Carvajal, "FullProf user's guide," 1998

de la misma manera, por difracción de neutrones definimos un factor de estructura para cada reflexión de Bragg en virtud del potencial de interacción ($b_j(\mathbf{H})$) de los neutrones con los núcleos de los átomos:

$$F(\mathbf{H}) = \sum_j b_j(\mathbf{H}) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-W_j) \quad (\text{II.5})$$

donde \mathbf{H} es vector de difusión (vector de la red recíproca), \mathbf{r}_j es el vector de posición del átomo j (vector de la red real) y $W_j = B_j(\sin\theta/\lambda)^2$ es el factor térmico de cada átomo j en la unidad asimétrica de la celdilla, que se puede escribir como:

$$W_j = B_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \right)^2 \quad (\text{II.6})$$

donde B_j da cuenta de la desviación cuadrática media del factor térmico (factor de Debye-Waller) y el desplazamiento estático aleatorio del átomo j -ésimo paralelo al vector de difracción. A una temperatura dada, la intensidad de una línea de difracción disminuye al aumentar el módulo del correspondiente vector de la red recíproca (h, k, l). Una explicación de cómo se calcula el factor de estructura para la difracción de rayos X y neutrones, y de cómo el factor térmico se generaliza para incluir los parámetros térmicos anisotrópicos de los átomos dentro del código del programa Fullprof se puede encontrar en la bibliografía citada¹⁰.

El proceso de minimizar por mínimos cuadrados lleva a un sistema de *ecuaciones normales* que involucran derivadas de todas las intensidades calculadas ($y_{i,calc}$) con respecto a cada parámetro ajustable. Este sistema tiene solución a través de la inversión de la *matriz normal* con elementos M_{jk} formalmente dada por:

$$M_{jk} = -\sum_i 2\omega_i \left((y_i - y_{i,calc}) \frac{\partial^2 y_{i,calc}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{i,calc}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{i,calc}}{\partial x_k} \right) \right), \quad (\text{II.7})$$

donde $\omega_i = 1/\sigma^2(y_{i,obs})$, y los parámetros x_j y x_k son parámetros ajustables. Entonces, la solución del problema se basa en la creación e inversión de una matriz $m \times m$, donde m es el número de parámetros refinados. El desplazamiento Δx_k , se define por:

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad (\text{II.8})$$

se aplica a los parámetros iniciales con la intención de mejorar el modelo, y todo el proceso se repite de nuevo. Debido a que la relación entre los parámetros ajustables y las intensidades no es lineal, el modelo inicial debe ser lo suficientemente próximo al modelo correcto o real; en caso contrario, los refinamientos por mínimos cuadrados, no lineales, no conducirán hacia un mínimo global. Por tanto, obtener el mejor ajuste dependerá de la elección adecuada del modelo inicial y de que se alcance un mínimo global y no uno local (falso mínimo). En el método de Rietveld, hay varios factores o criterios (factores de fiabilidad) que nos dan cuenta de la calidad de los refinamientos realizados. A continuación se enumeran los que hemos utilizado en esta tesis:

$$\text{Factor R de Bragg: } R_I = 100 \frac{\sum |I_{h,obs} - I_{h,calc}|}{\sum I_{h,obs}} \quad (\text{II.9})$$

$$\text{Factor R de perfil: } R_p = 100 \frac{\sum |y_{i,obs} - y_{i,calc}|}{\sum y_{i,obs}} \quad (\text{II.10})$$

$$\text{Factor R de perfil pesado: } R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum \omega_i (y_{i,obs} - y_{i,calc})^2}{\sum \omega_i y_{i,obs}^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.11})$$

$$\text{Factor R esperado: } R_e = 100 \left(\frac{N - P + C}{\sum \omega_i y_{i,obs}^2} \right)^{1/2} \quad (\text{II.12})$$

$$\text{Bondad del ajuste: } \chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2 \quad (\text{II.13})$$

donde $I_{h,obs}$ y $I_{h,calc}$ son las intensidades integradas observadas y calculadas respectivamente, para cada reflexión con índices dados por el vector \mathbf{h} (h,k,l). El factor R_I o factor de Bragg es muy útil, dado que no se ve afectado por los picos que pudiera haber en el patrón de difracción que no pertenecen a la(s) fase(s) que está(n) siendo modelada(s). R_{wp} es el factor con mayor significado, ya que contiene en el numerador la cantidad que está siendo minimizada. La “bondad del ajuste”,

χ^2 , es otro criterio numérico muy útil, donde se considera la medida del ajuste y la convergencia. Por otro lado, la cantidad indicada en R_e como $N-P+C$ es el número de grados de libertad, donde N es el número de puntos utilizados en el refinamiento, P es el número de parámetros refinados y C es el número de restricciones. Estos valores de fiabilidad, así como las desviaciones estándares obtenidas, están basados en intensidades de punto, por lo que además de estar afectados por los modelos estructural y magnético y los factores experimentales, dependen también de la estadística de conteo. Hay que subrayar el hecho de que el método de Rietveld, aunque es una excelente herramienta para refinar estructuras, requiere un buen modelo de partida para converger con éxito y no constituye, por sí mismo, un método para la determinación de estructuras.

En el caso de los materiales estudiados en esta memoria, los refinamientos por el método de Rietveld se han realizado como se muestra a continuación. Los parámetros a refinar han sido de forma general: el factor de escala, los coeficientes del polinomio de fondo, el decalaje del punto cero, los parámetros de celda, los parámetros de asimetría para corregir la función pseudo-Voigt, las coordenadas posicionales, los factores térmicos isotrópicos y los factores de ocupación de los oxígenos. Los modelos estructurales utilizados se han descrito en los grupos espaciales $Fmmm$, $Bmab$ y $F4/mmm$.

Las distancias de enlace obtenidas a partir de los datos de difracción de neutrones se obtuvieron utilizando el programa BOND97. Con este programa también se puede determinar la valencia de los iones presentes en la muestra con el método de Brown. El modelo fenomenológico Enlace-Valencia de Brown¹¹ (Bond-Valence Model, BVS) relaciona la distancia de enlace r_i y la valencia s_i de un enlace teniendo en cuenta que la valencia de un átomo (V) viene expresado por la ecuación:

$$V = \sum_i s_i \quad (\text{II.14})$$

y que s_i esta relacionada con la distancia de enlace a través de la ecuación:

$$s_i = \exp\left[\frac{r_0 - r_i}{0,37}\right] \quad (\text{II.15})$$

¹¹ I. D. Brown, in: M. O'Keefe, A. Navrotsky (Eds.), Structure and bonding in crystals, vol. 2, Academic Press, New York, 1981, 1-30

En los materiales estudiados en esta memoria, los valores r_0 utilizados han sido: La-O, Sr-O, Cu-O, Co-O y Ni-O con valores 2,172; 2,118; 1,679; 1,692 y 1,654 respectivamente¹². La presencia de estrés en la estructura cristalina se puede cuantificar con el Índice de Inestabilidad Global, GII (Global Instability Index)¹³ que se define como la raíz de la media de las desviaciones de la valencia para los $j = 1, \dots, N$ átomos en la unidad asimétrica tal y como se describe en la siguiente ecuación:

$$GII = \sqrt{\left(\sum_j \left[\frac{\sum_i s_{ij} - V_j^2}{N} \right] \right)} \quad (\text{II.16})$$

El GII es una manera de determinar si la regla BVS se ha violado al describir la estructura. Generalmente GII mayores que 0,1 implica que la estructura está sometidas a un gran estrés¹⁴.

II.3. Estudio de la composición química

II.3.1. Análisis químico

El análisis químico de una muestra comprende la determinación cualitativa y cuantitativa de los elementos que la constituyen. En esta memoria, el análisis se realizó mediante espectrometría de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). Para ello se utilizó un equipo Jobin Yvon dotado de un espectrómetro simultáneo JY-48 y un espectrómetro secuencial JY-38 con una precisión de 0,1 %.

La espectrometría de emisión atómica se basa en la emisión de radiación por átomos o iones libres en estado excitado¹⁵ de un compuesto previamente sometido a varios procesos consecutivos de disolución, nebulización, ruptura de enlaces para obtener átomos en estado fundamental y excitación de esos átomos. La muestra a analizar se introduce en forma líquida hacia un plasma de argón creado mediante un generador de radiofrecuencia. La energía del plasma permite la excitación de los electrones de todos los elementos constituyentes de la muestra. Tras decaer a su estado fundamental, la energía adicional que poseen los electrones en estado excitado es emitida en forma de radiación electromagnética en la zona ultravioleta/visible

¹² N. E. Brese, M. O'Keefe, Acta Crystallogr. B **47**, 1991, 192

¹³ I. D. Brown, Z. Kristallogr. **199**, 1992, 255.

¹⁴ C. de la Calle, J. A. Alonso, M. García-Hernández, V. Pomjakushin, J. Solid State Chem., **179**, 2006, 1636

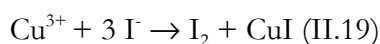
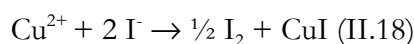
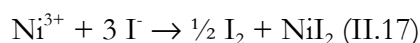
¹⁵ R.E. Whan, "Metal Handbook Ninth Edition, Vol. 10 Materials Characterization" American Society for Metals, 1983

del espectro. Las longitudes de onda de esa radiación son características del elemento cuyos electrones han sido excitados, produciéndose el denominado espectro de emisión. Además, la intensidad de estas radiaciones es directamente proporcional a la concentración del elemento en la muestra, por lo que su medida permite la determinación cuantitativa de la cantidad del elemento, previa calibración del equipo. Dado que todos los elementos presentes en la muestra sufren dicho proceso de excitación electrónica, es preciso llevar a cabo la separación de las distintas radiaciones de los elementos mediante un sistema óptico de alta resolución, basado en una red de difracción denominado monocromador. La instalación de diversos detectores en las posiciones en las que se difractan las radiaciones de los distintos elementos de interés permite la determinación simultánea de varios elementos.

En nuestro caso, el análisis de los elementos: La, Sr, Ni, Cu, y Co se realizó disolviendo 0,1 g de muestra en una disolución de HNO₃, HCl, H₂SO₄, HBF₄ y H₂O₂ en relación 3:1:3:1:1 en volumen. La mezcla así obtenida se introdujo en un horno microondas MILESTONE MLS 1200 MEGA que opera a una potencia de 650 W donde se disgregó completamente.

II.3.2. Titulación iodométrica

La titulación iodométrica es una técnica que se utiliza para determinar por vía química los estados de oxidación de los elementos de transición presentes en una muestra. Esta técnica de análisis se basa en la reducción de los metales de transición presentes por reacción con yoduros. En la reacción redox que tiene lugar se produce I₂ que puede ser cuantificado por valoración con tiosulfato potásico. De este modo se puede obtener el valor exacto de la valencia de los metales de transición y, a partir de ella, la cantidad de oxígeno no estequiométrico presente en la muestra. Las reacciones redox que pueden aparecer en nuestros sistemas son:



La preparación de la muestra para llevar a cabo el análisis se realizó de la siguiente manera:

La muestra se pesa con una precisión de 0,001 g con valores próximos a 0,1 g que se disolvieron en 20 ml de HCl 1M. Posteriormente a la disolución se le añadieron 4 espátulas de KI (~ 4 g) y una de KSCN con agitación suave y 8 gotas de almidón. La valoración se realizó con tiosulfato sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,01 N con burbujeo constante de N_2 desde 10 min antes de la valoración y durante la valoración, para evitar que parte del I^- se oxide a I_2 con el O_2 disuelto en el agua.

II.4. Análisis Térmico

Por análisis térmico se conoce al “grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la variación de temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado”.

En esta Tesis, las técnicas de análisis térmicos utilizadas han sido: Termogravimetría (TG), análisis térmico diferencial (DTA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

II.4.1. Termogravimetría y análisis y térmico diferencial

El análisis térmico gravimétrico (TG) es una de las técnicas de análisis térmico en la que el parámetro medido es la variación de peso en función de la temperatura en una atmósfera determinada.

En nuestro caso, el análisis se llevó a cabo con dos objetos fundamentales:

1. Determinar la cantidad de oxígeno no estequiométrico (δ) en cada uno de los compuestos preparados.

En este caso en torno a 80 mg de muestra se introdujeron en un portamuestras de alúmina. Los ensayos tuvieron lugar en corriente de formigas (H_2/N_2 5%) de $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ desde $25 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $900 \text{ }^\circ\text{C}$, empleándose una velocidad de calentamiento de $5\text{-}10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en función de las necesidades del sistema. El equipo utilizado fue un Mettler TA3000 equipado con un procesador TC10 capaz de trabajar con una exactitud en la medida de $0,25 \text{ }^\circ\text{C}$ en la temperatura y de $0,05 \text{ mg}$ en la medida de peso. Las curvas termogravimétricas se obtuvieron en una unidad TG50. Como

se observa en la Figura II.14, el termograma en atmósfera reductora de este tipo de compuestos presenta fundamentalmente dos pérdidas de masa significativas asociadas a las siguientes reacciones químicas:

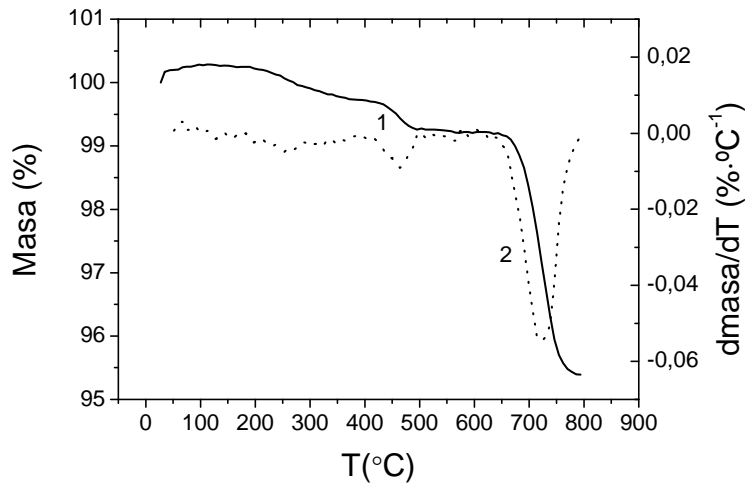
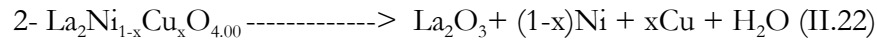
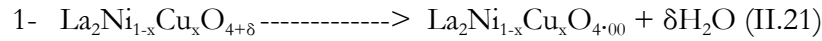


Figura II.14. Diagrama termogravimétrico del $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

2. *Determinar la variación de δ en función de la temperatura en aire estático y nitrógeno.*

Para ello se realizaron varios ciclos de calentamiento-enfriamiento con objeto de estudiar la reversibilidad de estas variaciones. Se utilizaron en torno a 50 mg de muestra en ciclos de 25-900 °C con rampas de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. En este caso el equipo utilizado fue un Stanton STA781 TG/DTA simultáneo.

El análisis térmico diferencial (DTA) consiste en la medida de las temperaturas de la muestra bajo estudio comparada con una muestra patrón (Al_2O_3) que se somete a un régimen de calentamiento similar. Cuando en la muestra se produce algún fenómeno físico o químico que involucra intercambio de calor (fusión, sublimación, transiciones de fase, descomposición, reducción...) la temperatura de la muestra aumenta o disminuye a distinto régimen que la muestra patrón, observándose un pico exotérmico o endotérmico en el diagrama DTA.

II.4.2. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) funciona de manera similar al DTA pero en este caso mide las diferencias entre la cantidad de calor absorbido o desprendido entre una sustancia y una referencia en función de la temperatura cuando ambas son sometidas a un calentamiento generalmente a velocidad constante. Las diferencias en la cantidad de calor absorbido o desprendido de la muestra con respecto a la referencia se deben a los procesos exotérmicos o endotérmicos que tienen lugar en ella.

Los procesos exotérmicos, en los que se desprende calor de la muestra, dan lugar a un máximo en el termograma mientras que los endotérmicos originan un mínimo como consecuencia de la absorción de calor por parte del material de estudio.

El análisis térmico diferencial se llevó a cabo en una unidad DSC30 entre 25 y 900 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ en aire dinámico (80 ml·min⁻¹) y estático.

II.5. **Análisis dilatométrico**

Un dilatómetro mide la expansión y/o dilatación de una muestra en un rango de temperatura programada y en una atmósfera determinada. En la caracterización de posibles cátodos en SOFC, estas medidas son muy importantes ya que, como se ha comentado en el capítulo I, todos los componentes de la celda deben presentar coeficientes de expansión térmica similares. El dilatómetro utilizado ha sido un LINSEIS L75HS1550 con un controlador de temperatura Thyristor L70/2171 y una fuente de alimentación de 3,5 kV (Figura II.15) que presenta una precisión del 1%.



Figura II.15. Dilatómetro LINSEIS L75HS1550

El sistema de medida del dilatómetro se basa en un pistón de alúmina de 3 mm de diámetro que ejerce una presión constante sobre la muestra soportada por dos separadores de alúmina de 6 mm de diámetro y 2 mm de espesor, que se introducen para evitar la contaminación del pistón. El sistema se introduce en el interior de un horno tubular capaz de alcanzar 1550 °C. Las variaciones de volumen de la muestra son registradas por un sensor que detecta las variaciones de presión haciendo que ésta no varíe a lo largo del experimento.

Mediante dilatometría se han llevado a cabo los siguientes estudios:

II.5.1. Estudio de sinterización

Muchas de las propiedades a medir en un material con objeto de determinar su uso potencial como cátodo en una pila de combustible de óxido sólido, se deben medir en muestras densificadas. Con objeto de determinar las condiciones óptimas de densificación de las muestras se llevaron a cabo estudios de densificación en el dilatómetro arriba indicado. Las muestras a analizar se molieron con una pequeña cantidad de polietilenglicol y se prensaron uniaxialmente en una prensa Specac con una presión de 2-4 Tn. Las pastillas así obtenidas se introdujeron en el dilatómetro con una presión de pistón fija y se calentaron a una velocidad de 5 °C·min⁻¹. En la Figura II.16 se muestra una curva típica de densificación de la que se puede obtener la temperatura a la que la muestra comienza a sinterizar y la temperatura mínima a la que la sinterización es máxima. Un segundo experimento isoterma a la temperatura mínima de máxima sinterización nos dará el tiempo de sinterización.

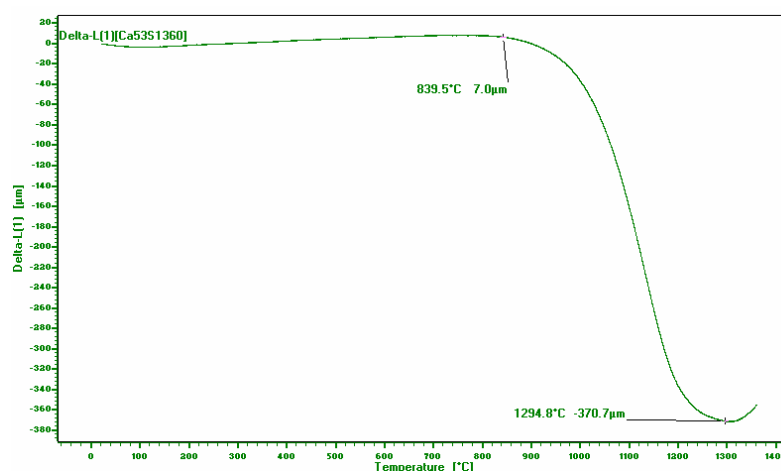


Figura II.16. Estudio de sinterización en el compuesto $\text{La}_2\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{4+\delta}$

II.5.2. Coeficiente de expansión térmica

La mayor parte de los materiales se dilatan cuando se realiza una transformación isobara al aumentar la temperatura, siempre que no haya ningún proceso de cambio de fase en dicha transformación. Generalmente, en el caso de sustancias sólidas, el calor que se introduce en el sistema para aumentar su temperatura hace aumentar la amplitud de vibración de los átomos que lo constituyen, y con ello, la separación media entre ellos. Este efecto corresponde a una dilatación macroscópica.

La medida del coeficiente de expansión térmica (CET) se llevó a cabo en muestras densificadas para evitar el efecto de contracción que se observaría en una muestra no densificada al aumentar la temperatura que apantallaría la dilatación-contracción intrínseca del material. Para los sistemas $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ y $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, las medidas se realizaron entre 25 y 1000 °C y para el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ entre 25 °C y 600 °C; en ambos casos a una velocidad de 5 °C·min⁻¹ y una etapa final isoterma de 4 h. Los valores de CET se obtuvieron de la pendiente de la zona lineal obtenida al representar la dilatación relativa de la muestra ($\Delta L/L_0$) frente a la temperatura (Figura II.17).

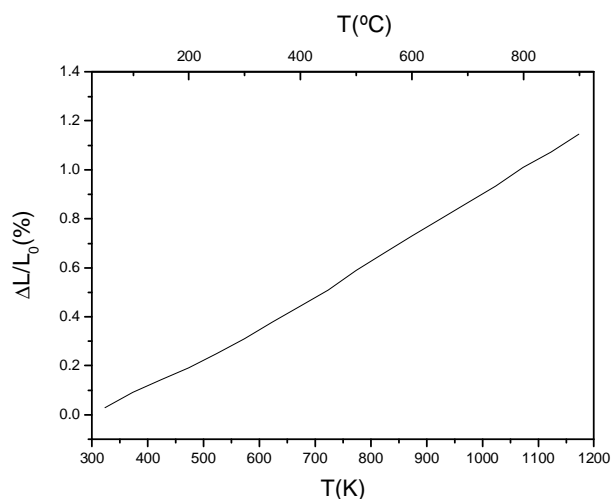


Figura II.17. Expansión relativa en función de la temperatura. A partir de la recta de esta representación se obtiene el valor del CET de una muestra dada

II.6. Análisis morfológico

El cátodo debe cumplir con unos requisitos morfológicos muy precisos. Por un lado debe presentar una adecuada porosidad interconectada (40%) que permita la adecuada distribución del

oxígeno gaseoso y, por otro, una elevada área activa para llevar a cabo el proceso de reducción de oxígeno. Las técnicas utilizadas para llevar a cabo esta caracterización han sido: Microscopía electrónica de barrido y análisis granulométrico.

II.6.1. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) proporciona información morfológica acerca de la superficie de los sólidos. El microscopio electrónico de barrido está equipado con un detector de rayos X, el cual permite hacer un análisis químico de la superficie de la muestra dando información útil de la distribución de los componentes químicos en la muestra.

La microscopía electrónica de barrido se basa en la incidencia de un haz de electrones acelerados sobre la superficie de la muestra, "scattering" elástico e inelástico, que produce una emisión de electrones del sólido (en rango de energías 0-30 keV), y de radiación electromagnética (desde el infrarrojo hasta rayos X)¹⁶. Normalmente, se utiliza un detector de electrones secundarios en la obtención de imágenes (SEM), y otro de rayos X, en el microanálisis por EDX. Los electrones secundarios se producen como consecuencia de sucesivos procesos de "scattering" de los electrones incidentes y tienen una baja energía (~ 50 eV) no característica de la muestra no siendo válidos para análisis químicos. Por su baja energía, proceden de regiones muy superficiales (unos pocos nm) dependiendo su emisión principalmente de la topografía de la muestra, y se utilizan para obtener imágenes con una gran resolución. En muestras planas también es importante el contraste Z por diferente número atómico y el contraste cristalográfico ("electron channeling pattern").

Al proceder de excitaciones de niveles atómicos, la radiación de rayos X emitida es característica de cada elemento, mediante el EDX es detectada por un monocristal de Si (Li) que genera pares de electrón-hueco en número proporcional a la energía de radiación. Un detector de pulsos y un convertidor analógico-digital procesa la señal eléctrica y genera un espectro de rayos X en un analizador multicanal. Aparecen una serie de picos que permiten la asignación a los elementos químicos correspondientes, y aplicando a las intensidades métodos numéricos que corrigen el efecto matriz (absorción de la muestra, número atómico y fluorescencia (método ZAF), se obtiene un análisis cuantitativo.

¹⁶ R.E. Whan, "Metal Handbook Ninth Edition, Vol. 10 Materials Characterization" American Society for Metals, 1983

El equipo utilizado fue un Hitachi S-2500, con un potencial acelerador de electrones entre 1 y 30 keV y un detector de electrones secundarios con una resolución teórica de 10 nm. En el análisis químico se utilizó un detector RÖNTEC XFlash 3001 acoplado a un UHV-Si(Li) RÖNTEC para el análisis por energía dispersiva, con una ventana de elemento ligero de 8 μm de espesor que permite detectar todos los elementos con número atómico superior al C. Además, incluye un software necesario para el procesado de espectros de EDX y la digitalización y tratamiento de imágenes QuanTax. La sensibilidad de la técnica es de 0,5 % en los elementos químicos con $Z > 6$ en zonas de 1 μm y la precisión es del 5%. Para el análisis morfológico los polvos de la muestra se sitúan en un portamuestras con cinta de grafito. Todas las muestras caracterizadas en esta memoria son conductoras, por lo que no se necesitó ningún tratamiento previo de metalización.

II.6.2. Análisis granulométrico

Los análisis de tamaño de partícula de las muestras se llevaron en un equipo Mastersizer System 2600 de la firma Malvern. Las muestras se analizaron por difracción láser con el objeto de cuantificar su distribución de tamaño de partícula. Previo al análisis se realizó un calibrado del equipo con una solución estándar de microesferas uniformes de polímeros con un tamaño medio de $20,5 \pm 0,6 \mu\text{m}$ certificadas por Duke Scientific Corporation.

Para la medida se utilizó una lente de 63 mm y se utilizó agua como dispersante. Los resultados de las medidas se dan en diámetro de partícula al 10, 50 y 90% obtenidas a partir de 30000 medidas realizadas en la suspensión de cada una de las muestras.

II.7. Medidas de las propiedades de transporte

II.7.1. Conductividad eléctrica: Método de cuatro puntas

Las medidas de conductividad total se llevaron a cabo mediante el método de 4 puntas en corriente continua sobre pastillas sinterizadas de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor aproximadamente. Los cuatro electrodos de platino recubiertos por un tubo de alúmina se depositaron sobre la muestra colocada encima de un soporte de alúmina. Cada uno de los electrodos de platino recubierto disponía de un muelle para asegurar el contacto entre el material y los electrodos (Figura II.18).

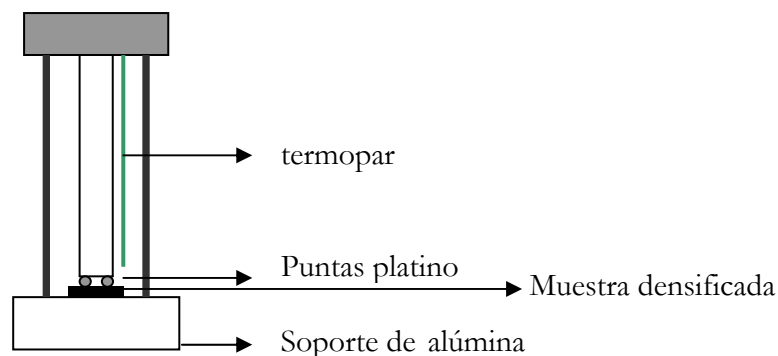


Figura II.18. Dispositivo utilizado para las medidas de conductividad mediante el método de las cuatro puntas

Esta particular versión del método de Van der Pauw¹⁷ ha sido muy utilizado para medir pastillas planas de distintos materiales^{18, 19} en los que la conductividad del seno del sólido se puede estimar a partir de la medida superficial mediante las cuatro puntas si se cumplen los siguientes requisitos²⁰:

- Los contactos se encuentran en el interior de la muestra circular.
- La superficie de contacto entre el electrodo y la muestra es suficientemente pequeño.
- La muestra presenta un espesor uniforme.
- La muestra no debe presentar grietas ni poros en la superficie.

Para cumplir al máximo posible con estos requisitos todas las muestras medidas en esta Tesis fueron densificadas con densidades 90-95 % y pulidas para lograr un espesor lo más homogéneo posible.

En cualquier caso, para evitar posibles errores de no homogeneidad en las muestras las medidas de conductividad se realizaron en las dos configuraciones descritas en la Figura II.19.

¹⁷ L. J. Van der Pauw, Philips Technical Review, **20**, 1958, 220

¹⁸ M. Futamata, Measur. Sci. Technol. **3**, 1992, 919

¹⁹ Y. Takeda, S. Nakai, T. Kojima, N. Imanishi, g. Q. Shen, O. Yamamoto, M. Mori, C. Asakawa, T. Abe, Mater. Res. Bull., **26**, 1991, 2427

²⁰ E. Maguire, B. Gharbage, F. M. B. Marques, J. A. Labrincha, Solid State Ionics, **127**, 2000, 329

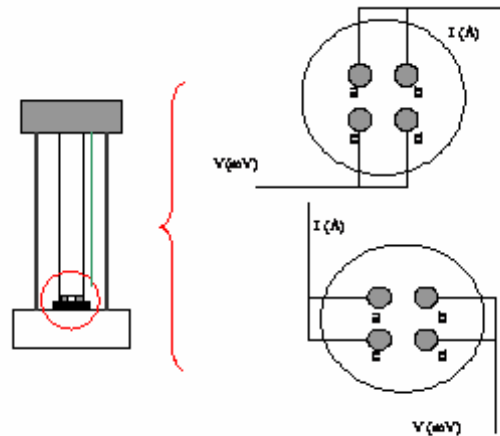


Figura II.19. Conexiones eléctricas utilizadas para las medidas en 4 puntas

El dispositivo de medida descrito se introdujo en un horno tubular realizándose medidas en un rango de 25-1000 °C con intervalos de 100 °C. Se aplicó una corriente constante de 100 mA mediante un potencióstato-galvanostato Modelo 263 EG&G PARK. La caída de potencial a través de c-d y en un caso y b-d en el otro, se midió con un multímetro Fluke 179 True RMS. La conductividad de una muestra de espesor d se determinó a partir de la siguiente fórmula, que es habitualmente utilizada para cátodos en SOFC^{21,22}:

$$\sigma = \frac{2Ln2}{(\pi d(R_{ab,cd} + R_{ac,bd}))} \quad (\text{II.22})$$

II.7.2. Coeficiente de difusión y coeficiente de intercambio superficial: Secondary Ion Mass Spectroscopy, (SIMS)

En materiales conductores mixtos a la conductividad total del sistema contribuyen tanto la conductividad iónica como la conductividad electrónica. La contribución electrónica suele ser de hasta 100 veces mayor que la iónica, por lo que, mediante los métodos de medida convencionales, el valor de la conductividad iónica se ve apantallada por el de la electrónica. Esto hace muy difícil cuantificar la contribución iónica haciendo necesario recurrir a métodos alternativos de medida.

²¹ A. Esquirol, N. P. Brandon, J. A. Kilner, M. Mogensen, J. Electrochem. Soc., **151**, 2004, A1847

²² E. Maguire, B. Gharnage, F. M. B. Marques, J. A. Labrincha, Solid State Ionics, **127**, 2000, 329

Dos factores decisivos para la movilidad iónica en un sistema son el coeficiente de difusión (D^*) y la constante de intercambio superficial (k). Una de las técnicas más utilizadas para obtener estos valores es la técnica de intercambio isotópico seguido de un análisis mediante espectrometría de masas de ión secundario^{23,24} (SIMS, secondary ion mass spectrometry) estas medidas se realizaron en el Imperial Collage de Londres en el grupo del Profesor J.S. Skinner.

La muestra medida se densificó con una densidad teórica de 97 % según las condiciones obtenidas del estudio de sinterización realizado mediante el análisis termomecánico realizado en el dilatómetro LINSEIS L75HS1550 descrito en el apartado II.5. La densidad de las pastillas sinterizadas se obtuvo mediante el método de Arquímedes utilizando una balanza Santorios CP124S. El método de Arquímedes se basa en el hecho descubierto por este sabio de que todo cuerpo sumergido en un fluido experimenta un empuje vertical y hacia arriba igual al peso de fluido desalojado, de tal manera que el peso del sólido se ve aliviado.

Para la determinación de la densidad de las pastillas se utilizó la fórmula:

$$\rho = \left(\frac{P_a(\rho(f) - 0,0012)}{0,99983G} \right) + 0,0012 \quad (\text{II.23})$$

Donde, P_a es el peso de la muestra seca en aire, $\rho(f)$ es la densidad del fluido a la temperatura de trabajo y G es el empuje soportado por la muestra sumergida en el líquido y se obtiene de la siguiente fórmula:

$$G = P_a - P_f \quad (\text{II.24})$$

Siendo, P_f el peso del sólido en el fluido.

En nuestro caso el fluido utilizado es agua y la temperatura de trabajo 23 °C, la densidad del agua a esta temperatura tiene un valor de 0,99756 g·cm³.

Para realizar el pulido de la superficie, las pastillas se montaron en una pieza circular de acero inoxidable completamente plana con cera de parafina. El objetivo del pulido es disminuir la

²³ R. J. Charter, S. Carter, J. A. Kilner and B. C. H. Steel, *Solid State Ionics*, **53-56** (1992) 859

²⁴ S. Carter, A. Selcuk, R. J. Charter, J. Kajda, J. A. Kilner and B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **53-56** (1992) 597

rugosidad, pero también lograr un espesor del compuesto lo más homogéneo posible, para ello la muestra se sujetó rodeándola por vidrios del espesor adecuado. Se comenzó puliendo a mano con lijas Hermes de rugosidad cada vez menor, de 600, 800 y finalmente de 1200 μm durante 15 min cada una. Posteriormente, el soporte con la pastilla se introdujo en una maquina pulidora KENT fabricada por Engis Ltd. La superficie de la pastilla a pulir se depositó sobre un soporte circular de Kemet Internacional Ltd 8"/203 mm PSU-H que se impregnó con líquido de diamante de 15, 6, 3 y 1 μm y un lubricante Kemet tipo W2 durante 60 min cada uno. Finalmente las pastillas pulidas se limpiaron con etanol en un baño de ultrasonidos durante 15 min.

La medida de la rugosidad se realizó en un Perfilómetro Zygo y las imágenes de iones secundarios en un FIB (focused ion beam instrument).

Previamente al intercambio isotópico, la muestra se equilibró con ^{16}O a 200 bar durante diez veces el tiempo necesario para el intercambio isotópico a la temperatura dada para asegurarnos de la composición en oxígeno es homogénea a lo largo de la muestra. El intercambio con ^{18}O se llevó a cabo en la muestra con composición $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ a 600 °C durante 1 h en una atmósfera enriquecida en O^{18} (60% $^{18}\text{O}_2$, 10% $^{16}\text{O}_2$ and 30 % N_2) a 200 bar.

Los coeficientes D^* y k se determinaron midiendo la concentración de O^{18} en función del espesor de la pastilla. La distribución del ^{18}O se evaluó mediante la obtención de un perfil en profundidad de la composición de la muestra utilizando un espectrómetro de masas de ión secundario SIMS Atomika 6500. Para ello se hizo incidir un haz de N_2^+ de 5 KeV. Los parámetros de difusión se pueden obtener de la solución de segunda Ley de Fick aplicada a un medio semi-infinito. Crank²⁵ encontró una solución a esta ecuación válida siempre y cuando se cumplan las siguientes condiciones:

- El espesor de la muestra debe ser muy superior a la profundidad de difusión medida (medio semi-infinito).
- La concentración de O^{18} en la fase gaseosa no varía en función del tiempo
- La velocidad de intercambio en la interfase gas-sólido es proporcional a la diferencia de concentración de O^{18} entre la fase gaseosa (C_g) y la superficie de la muestra C_s :

$$-D^* \frac{\partial C(x)}{\partial x} \Big|_{x=0} = k (C_g - C_s) \quad (\text{II.25})$$

²⁵ J. Crank, The Mathematics of Difusión, Oxford University Press, Oxford, 1975

donde D^* ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) es el coeficiente de difusión y k ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), la constante de intercambio superficial.

La solución dada por Crack a esta ecuación se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{C_x - C_{bg}}{C_g - C_{bg}} = \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right] - \left[\exp(hx + h^2 D^* t)\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{D^*t + hD^*t}}\right] \quad (\text{II.26})$$

donde $\operatorname{erfc}(x) = \int_0^x \exp(-x^2) dx$, C_x es la concentración isotópica a la profundidad x , C_g es la concentración isotópica del gas, C_{bg} la concentración natural del isótopo en el blanco, $h = k/D^*$ y t es el tiempo de difusión.

II.8. Impedancia compleja

La impedancia compleja es una técnica electroquímica de corriente alterna que proporciona una gran información acerca de la cinética y de los mecanismos de reacción que suceden en una muestra. Utiliza señales de pequeña amplitud en un amplio rango de frecuencias de (10^{-4} a 10^{-6} Hz) originando una perturbación mínima del sistema. Una de las principales ventajas de esta técnica es la interpretación física de los procesos utilizando modelos de circuitos equivalentes que simulan los procesos electroquímicos.

El método se basa en aplicar una señal de potencial sinusoidal de frecuencia variable, $V(\omega)$ y registrar la respuesta del sistema en forma de intensidad de la misma frecuencia $I(\omega)$ y cierto desfase, $\theta(\omega)$. De la relación entre ambas señales se obtiene la impedancia del sistema para cada frecuencia $Z(\omega)$, que contiene una componente real $Z'(\omega)$ y otra imaginaria $Z''(\omega)$.

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (\text{II.27})$$

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega)j \quad (\text{II.28})$$

El modulo de la impedancia se puede expresar como

$$|Z(\omega)| = \sqrt{(Z'(\omega))^2 + (Z''(\omega))^2} \quad (\text{II.29})$$

y el ángulo de desfase se define como:

$$\text{tang} \theta(\omega) = \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \quad (\text{II.30})$$

Los espectros de impedancia se pueden representar de dos maneras diferentes: el diagrama de Nyquist (conocido también como diagrama de Cole-Cole) se representa la componente imaginaria, $Z''(\omega)$, frente a la componente real, $Z'(\omega)$ para cada frecuencia (Figura II.20a); y en el diagrama de Bode el módulo de la impedancia, $|Z(\omega)|$, y el ángulo de fase $\theta(\omega)$ en función de la frecuencia (Figura II.20b). Las dos gráficas contienen, en principio, la misma información y pueden ser transformadas la una en la otra fácilmente. Sin embargo, en función de los resultados obtenidos nos puede interesar más una representación u otra para resolver detalles específicos de una manera más precisa. Para obtener la máxima información de los datos del análisis de impedancia, en general, interesa considerar ambas representaciones. De los datos de impedancia se pueden obtener los siguientes parámetros característicos:

- ♦ Resistencia de polarización, R_p : La resistencia de polarización es la contribución óhmica de la resistencia del electrodo. Puede obtenerse a partir tanto del diagrama de Nyquist como del de Bode.
- ♦ Resistencia del electrolito, R_e : Es la contribución resistiva del electrolito. Se determina a partir de la zona de altas frecuencias del diagrama de Nyquist en la intersección de los datos de impedancia con el eje real.
- ♦ Frecuencia angular de relajación, ω^* : Se define como la frecuencia en el máximo valor de la componente imaginaria de la impedancia. Para un sistema dado, existirán tantas frecuencias de relajación como procesos. Hay que tener en cuenta que sólo somos capaces de ver los procesos más lentos, limitantes de la reacción. Además, para que seamos capaces de distinguir entre dos procesos y no solapen, es necesario que la razón entre las frecuencias de relajación presentadas por los mismos sea mayor que 50.

La frecuencia de relajación habitualmente no se da en términos de frecuencia angular sino en Hz, así se define como frecuencia de relajación $f = 1/2\pi\omega$.

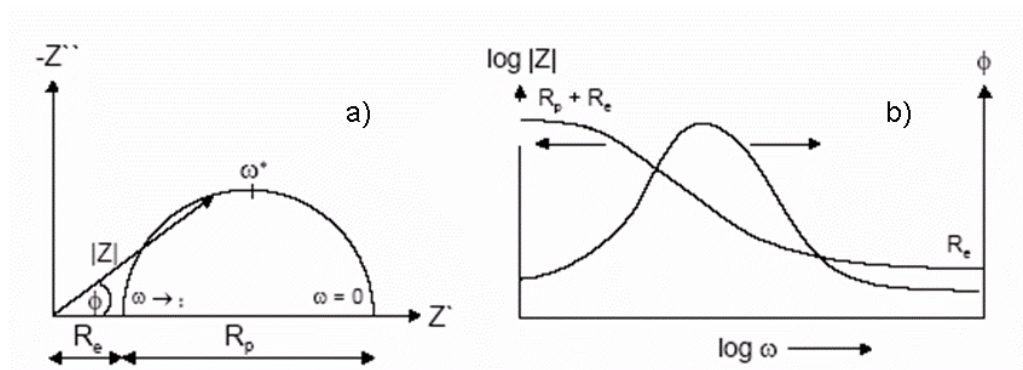


Figura II.20. Representación esquemática de: a) Diagrama Nyquist y b) Diagrama de Bode

II.8.1. Ensayos electroquímicos

La espectroscopia de impedancia electroquímica se ha utilizado para medir la resistencia en la interfase cátodo – electrolito en celdas simétricas formadas por un electrolito 8YSZ denso pintado por las dos caras de cada uno de los materiales catódicos preparados.

El equipo utilizado en las medidas de impedancia de los cátodos en 8YSZ ha sido un AUTOLAB con un potenciostato PGSTAT30 y un analizador de frecuencias FRA2 de la marca Eco Chemie B.V que se controlan por mediante ordenador. Este equipo presenta una corriente máxima de salida de 250 mA y un voltaje máximo de salida de 100 V. El rango de frecuencia de medida es de 1 MHz a 10 μ Hz y una amplitud de señal en el rango de 0,2 mV a 0,35 V. Las medidas de impedancia se realizaron aplicando una señal de amplitud 50-5 mV a circuito abierto en un rango de frecuencias de 1 MHz a 10 mHz con 10 puntos por década, en un rango de temperatura de 600-800 °C y a diferentes atmósferas. La creación de las distintas atmósferas se ha conseguido con diferentes mezclas de N₂ y O₂, se han medido 100, 80, 60, 40, 20 y 0 % de O₂. Todas las medidas realizadas en atmósfera controlada se llevaron a acabo en un horno tubular Carbolite como el que se muestra en la Figura II.21.

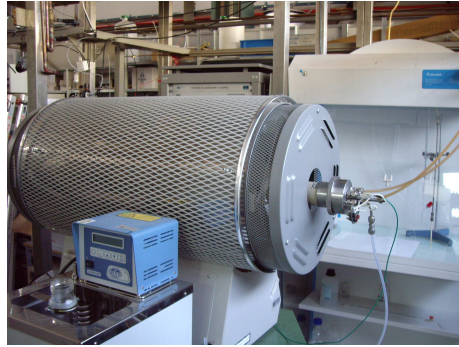


Figura II.21. Horno tubular y conexiones de gases para realizar las medidas en atmósfera controlada

Las medidas de impedancias se realizaron con un cabezal similar al descrito anteriormente para las medidas de conductividad electrónica pero en una configuración de dos puntas. Para ello un hilo de platino fue conducido a través de un tubo de alúmina hasta la pastilla depositada sobre una placa de platino pegada a un soporte de alúmina. La presión ejercida por la punta de platino sobre la pastilla se consigue con la utilización de un muelle en la parte superior del tubo de alúmina. Para asegurar el contacto entre la superficie de la pastilla y la punta de platino, se utilizó otra placa de platino sobre la pastilla como colector de corriente (Figura II.22).



II.22. Cabezal de dos puntas utilizado para las medidas de impedancia compleja

II.8.2. Modelo propuesto

La interpretación de los espectros de impedancia se ha realizado en base al circuito equivalente de tipo $LR_c(R_1Q_1)(R_2Q_2)(R_3Q_3)$ (Figura II.23).

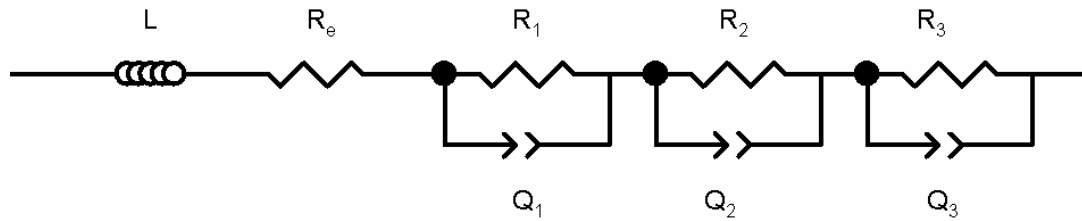


Figura II.23. Circuito equivalente utilizado en el ajuste de datos de simétrica $La_2NiO_{4+\delta}$

Donde, L es una inductancia provocada por los contactos eléctricos y equipo de medida, R_e es la resistencia óhmica del electrito. Los componentes restantes están asociados al electrodo, donde tres circuitos (RQ) en serie describen los tres procesos que contribuyen al espectro de impedancia de la interfase electrodo/electrolito, y que corresponden a los tres semicírculos observados en los diagramas de impedancia en las regiones alta, media y baja frecuencia. R es una resistencia y Q es un elemento de fase constante. El primer circuito (R₁Q₁) esta asociado a la región de alta, el segundo circuito, (R₂Q₂), a la región de media y el tercer circuito, (R₃Q₃), a la región de baja frecuencia.

Un elemento de fase constante (Q) representa a un capacitor no ideal y lleva un parámetro asociado, *n*, que indica la semejanza a un capacitor real que se define a través de la siguiente expresión:

$$Q = \frac{1}{B(j\omega)^n} \quad (II.31)$$

donde B es una constante, $\omega=2\pi f$, *j* es la raíz cuadrada de -1, y *n* es un exponente constante. Si *n*=1, Q es una capacitor ideal, si *n*=0, Q es una resistencia ideal, si *n*=-1, Q es una inductancia y si *n*=0.5, Q es una impedancia Warburg.

Estos parámetros están relacionados con la capacidad, C, y la frecuencia de relajación. La capacidad, C, puede ser calculada según²⁶:

$$C_i = (R_i^{1-n} Q_i)^{1/n} \quad (II.32)$$

y la frecuencia angular de relajación a través de la siguiente ecuación²⁷:

²⁶ F. S Baumann, J. Fleig, H. U. Habermeier, J. Maier, Solid State Ionics, **177**, 2006, 1071

$$\omega_i = (R_i Q_i)^{-\frac{1}{n_i}} \quad (\text{II.33})$$

Siendo la frecuencia de relajación f : $f_i = \frac{1}{2\pi\omega_i} \quad (\text{II.34})$

Las frecuencias de relajación f constituyen una herramienta muy útil en la identificación de los procesos medidos ya que es una señal de identificación de los procesos medidos al no depender de las características geométricas de la muestra. Cuando las frecuencias de relajación de cada proceso son suficientemente diferentes ($\frac{f_1}{f_2} > 50$), cada proceso puede ser modelizado por un circuito (RC). En caso contrario los arcos se solapan y puede ser difícil separarlos en la práctica.

Un proceso aquí se define como un fenómeno físico o químico, el cual da un arco en el espectro de impedancia. Algunos de estos procesos deben contribuir a la etapa limitante de la reacción del electrodo. El número de procesos y la magnitud de cada contribución pueden variar con la composición del electrodo, el procedimiento de fabricación y las condiciones de ensayo. En nuestro caso, las variaciones están influenciadas por las modificaciones en las condiciones de ensayo, temperatura y presión parcial de oxígeno.

La resistencia de polarización, R_p , es la parte puramente óhmica de la resistencia del electrodo y es la suma de las resistencias de los procesos individuales ($R_p = R_1 + R_2 + R_3$).

En una celda simétrica, la resistencia de polarización medida refleja la suma de las resistencias de polarización de los dos electrodos investigados. Por tanto, el valor de de la R_p medida debe ser dividido por dos y multiplicado por la superficie de electrodo para obtener resistencia de área específica (ASR en $\Omega \cdot \text{cm}^2$).

²⁷ D. Marrero-López, J. Canales-Vázquez, J. C. Ruiz-Morales, A. Rodríguez, J. T. S. Irvine, P. Nuñez, Solid State Ionics, **176**, 2005, 1807

$$ASR = \frac{R_i S}{2} \quad (\text{II.35})$$

Donde R_i es la resistencia sin normalizar y S la superficie geométrica del electrodo.

Todos los diagramas de impedancia mostrados este estudio se presentan corregidos por el área del electrodo, por tanto se ha realizado la normalización de los parámetros obtenidos en el ajuste dividiendo por dos los valores obtenidos de R y Q para cada proceso, al ser la contribución de dos electrodos.

II.8.3. Preparación de las celdas simétricas Cátodo/8YSZ/Cátodo

Como electrolito se utilizó polvo de ZrO_2 dopada con un 8% de Y_2O_3 (8YSZ) suministrado por Pi-kem. Los polvos de 8YSZ fueron compactados por prensado uniaxial (2-3 toneladas) en discos de 10 mm de diámetro y 1-2 mm de espesor. La densificación de los discos así formados se realizó mediante calcinado en aire a 1550 °C durante 10 h a una velocidad de calentamiento de 1 °C·min⁻¹. El cátodo se depositó sobre el electrolito en forma de suspensión (tinta) constituida por una disolución de terpineol, una espátula de almidón y el óxido en un 15 % en peso íntimamente mezclados mediante agitación por ultrasonidos a 60 °C durante 1 h. La adhesión entre el cátodo y el electrolito se consiguió mediante el calcinado en aire o nitrógeno (en el caso de la serie de cobalto) en un rango de temperaturas de entre 1000 y 1200 °C manteniendo en todos los casos el mismo programa de calentamiento y enfriamiento que se recoge en la Figura II.24.

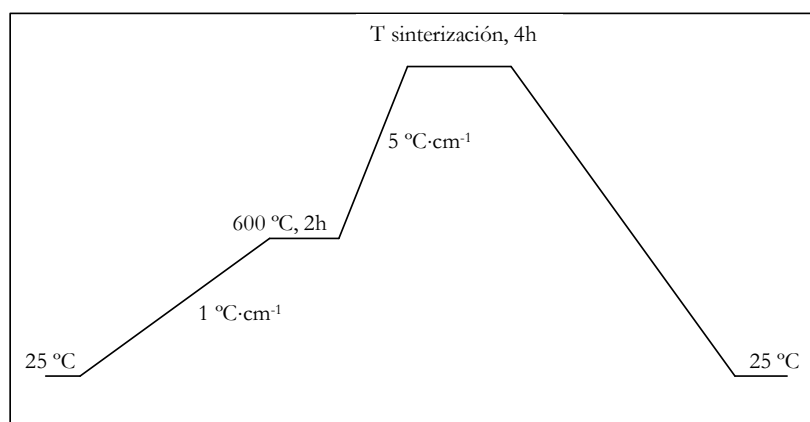


Figura II.24. Tratamiento térmico para la consolidación de las tintas de cátodo sobre el sustrato de 8YSZ

Este tratamiento se llevó a cabo sobre las dos caras del disco de 8YSZ para dar lugar a la formación de pastillas simétricas cátodo-8YSZ-cátodo.

Capítulo III- El compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento de la presencia de conductividad mixta, iónica y electrónica en $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, este compuesto ha recibido gran interés por su posible aplicación como cátodo en IT-SOFC^{1,2,3}. Este material presenta la estructura tipo K_2NiF_4 . La estructura de este tipo de compuestos está constituida por octaedros Ni-O_6 que comparten vértices en una lámina perovskita que se encuentra alternada con láminas cloruro sódico. En una red cristalina ideal sin defectos, la unión entre vértices de los octaedros Ni-O_6 se lleva a cabo a través de los oxígenos ecuatoriales O1, mientras que los oxígenos axiales O2, unen la lámina perovskita con la lámina cloruro sódico (Figura III.1).

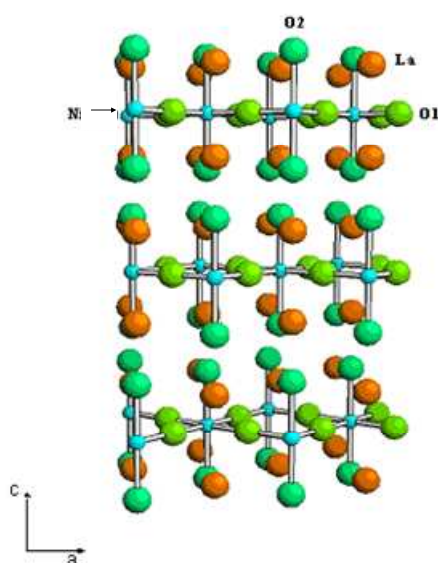


Figura III.1. Posiciones atómicas en una estructura ortorrómbica K_2NiF_4 ideal con grupo espacial Fmmm

Los oxígenos en posiciones O3 y O4 surgen de la introducción de defectos intersticiales en la estructura mediante un mecanismo descrito por Jorgensen *et al.*. En este modelo, los oxígenos intersticiales se insertan en la red cristalina ocupando las posiciones del O4 en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z)$. Su introducción produce el desplazamiento, por efectos estéricos, de los oxígenos axiales del octaedro MO_6 en posición O2 a las posiciones O3, de manera que, si el modelo es válido, deben cumplirse las siguientes expresiones:

¹ V. V. Kharton, A. P. Viskup, A. V. Kovalsky, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques, Solid State Ionics, 2001, **143**,1174

² Y. Wang, H. Nie, S. Wang, T. Wen, U. Guth, V. Valshook, Mat. Lett., 2006, **60**, 26

³ V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, A. L. Shaula, M. V. Patrekeev, E. N. Naumovich, D. I. Logvinovich, J. R. Frade, F. M. B. Marques, J. of Solid. State Chem., 2004, **177**, 26

⁴ J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. R. Richards, D. G. Hinks, Phys. Rev. B, 1989, **40**, 2187

$$n(\text{O}2)+n(\text{O}3) = 2$$

$$n(\text{O}3)=4n(\text{O}4)$$

siendo “n” el factor de ocupación de los oxígenos en cada una de las posiciones indicadas.

La estructura del compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ a temperatura ambiente ha sido estudiada por muchos autores sin embargo, existe una gran discrepancia en los resultados obtenidos por unos y otros. El compuesto ha sido descrito tanto con simetría tetragonal $F4/mmm$ como ortorrómbica $Fmmm$ o $Bmab$. Odier *et al*⁵ consideraron el grupo espacial ortorrómbico $Pncb$ par intentar justificar la reflexión (011). Por el contrario, Rodríguez-Carvajal *et al*⁶ asignan un origen magnético a dicha reflexión.

También se han llevado a cabo múltiples investigaciones en un intento por determinar las diferentes estructuras cristalinas que es capaz de adoptar el $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en función del valor de δ ^{7,8} y de la temperatura. Para ello, se han realizado estudios de difracción de neutrones tanto a temperatura ambiente^{9,10} como a alta temperatura^{11,12} en vacío. Así, a altas temperaturas para $\delta = 0$, el $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ se ha descrito en un grupo tetragonal $I4/mmm$ (HTT, High Temperature Tetragonal phase) y a medida que desciende la temperatura se produce una distorsión ortorrómbica en el sistema que da lugar a una fase ortorrómbica $Bmab$ (LTO, Low Temperature Orthorhombic phase) en ausencia de oxígeno o a una ortorrómbica $Fmmm$ en atmósfera oxidante.

Este capítulo pretende analizar el potencial del compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ como cátodo en una SOFC. Para ello se han seguido las siguientes pautas:

- Estudio de la estructura cristalina del compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ a temperatura ambiente.
- Estudio de la evolución térmica en aire de la estructura cristalina del $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ oxigenado a alta presión de oxígeno (350 °C, 200 bar). La oxigenación se llevó a cabo para incrementar δ y aumentar la sensibilidad de la técnica de difracción de neutrones a la hora de localizar y

⁵ P. Odier, M. LeBlanc, J. Choisnet, Mater. Res. Bull., **21**, 1986, 787

⁶ J. Rodríguez-Carvajal, J. L. Martínez, J. Pannetier, R. Sáez-Puche, Phys. Rev. B **38**, 1988, 7148

⁷ D. E. Rice, D. J. Buttrey, J. Solid State Chem., **105**, 1993, 197

⁸ A. Metha, P. J. Heaney, Phys. Rev. B, **49**, 1994, 563

⁹ W. Paulus, A. Cousson, G. Dhahenne, J. Berthon, A. Revcolevschi, S. Hosoya, W. Treutmann, G. Heger, R. LE Toquin, Solis State Sci., **4**, 2002, 565

¹⁰ J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. R. Richards, D. G. Hinks, Phys. Rev. B, **40**, 1989, 2187

¹¹ M. T. Fernández-Díaz, J. L. Martínez, J. Rodríguez-Carvajal, Solid State Ionics, **63**, 1993, 902

¹² S. J. Skinner, Solid State Sci., **5**, 2003, 419

cuantificar los oxígenos intersticiales en la red. La evolución de la estructura cristalina en aire permite tener una idea clara de lo que realmente le está sucediendo al material cuando trabaja como cátodo en una pila de combustible. Esta es la primera vez que se lleva a cabo este estudio que creemos es de importancia vital para poder entender el comportamiento del material en las condiciones habituales de funcionamiento de una SOFC.

- Determinación de la conductividad electrónica en aire en un rango de temperatura de 25-900 °C.
- Análisis de la resistencia de polarización del $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en una celda simétrica con el electrolito habitualmente utilizado en pilas de combustible, 8YSZ.

III.1. Síntesis del compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

La síntesis llevada a cabo mediante la ruta nitrato-citrato dio lugar a la obtención de unos polvos negros cristalinos altamente homogéneos con la composición $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. En este caso el calcinado de la resina formada (capítulo II, apartado II.3.1.2) se llevó a cabo a 950 °C durante 8 h en aire. Los polvos así obtenidos se trataron a alta presión de oxígeno (200 bar) en un horno VAS a 350, 600 y 650 °C.

III.2. Caracterización química y morfológica

Mediante el análisis químico con ICP-AES se observó que la estequiometría catiónica equivale a la esperada teóricamente. De modo que, no se observa deficiencia de lantano en la estructura y, por tanto, no se espera la formación de vacantes catiónicas de lantano y/o níquel en estos materiales.

El análisis iodométrico permitió obtener el exceso de oxígeno (δ) tanto de las muestras tratadas como en las muestras sin tratar. El tratamiento a 350 °C y 200 bar (Tabla III.1) genera el máximo incremento de oxígeno intersticial de 0,17 a 0,30, presentándose como procedimiento óptimo para la oxigenación de estos compuestos.

Tabla III.1.

Oxígeno no estequiométrico (δ) antes y después de diferentes tratamientos térmicos a 200 bar de presión de oxígeno durante 12 h

Tratamiento	δ
Sin tratamiento	0,17
650 °C	0,20
600 °C	0,24
350 °C	0,30

El tamaño de partícula se determinó mediante granulometría, observándose una distribución unimodal del tamaño de partícula. Los diámetros al 50, 10 y 90 % fueron 3,40, 2,43 y 4,52 μm respectivamente. El posterior análisis morfológico mediante SEM muestra que estos altos tamaños de partícula se deben a la formación de agregados porosos (Figura III.1).

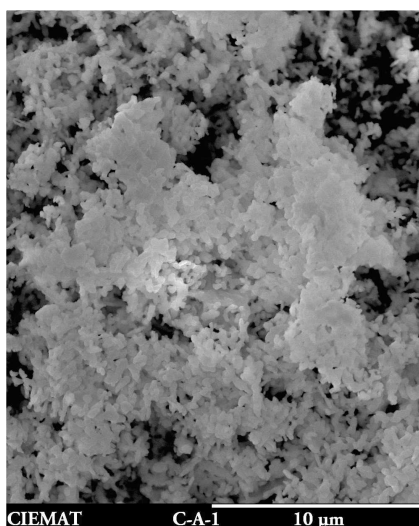


Figura III.1. Imagen mediante SEM de los agregados formados mediante la síntesis nitrato-citrato en el compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

III.3. Análisis Térmico

El análisis termogravimétrico en flujo de H_2/N_2 5:95 evidenció un incremento en δ con el tratamiento a 350 °C/ 200 bar de en torno a 0,12 moles de oxígeno por fórmula unidad lo que está en total acuerdo con lo observado mediante iodometría en el apartado anterior. Dado que ya ha quedado perfectamente definido el contenido de oxígeno de esta muestra a partir de ahora cada vez que nos refiramos a ella lo haremos mediante la fórmula $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$.

Dado que la finalidad de este estudio es analizar la posibilidad de usar estos compuestos como cátodos en SOFC es muy importante determinar su estabilidad térmica en aire. La Figura III.2

muestra el análisis térmico diferencial (DTA) obtenido para la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ en aire estático de 25 a 750 °C. Durante el calentamiento de la muestra se observó un pico endotérmico a 156 °C, seguido de otro pico endotérmico de mayor intensidad a 350 °C; éste último se ha asociado a un proceso de eliminación de oxígeno debido a la pérdida de masa observada en las curvas TG a esa misma temperatura. Durante el enfriamiento no se observa ningún pico, lo que sugiere que ambos procesos endotérmicos observados son irreversibles.

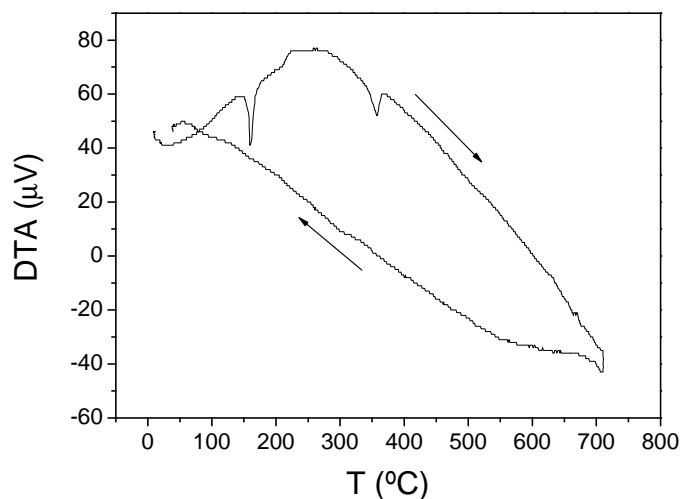


Figura III.2. Procesos endotérmicos irreversibles observados mediante análisis térmico diferencial en aire en la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$

En un intento por analizar el proceso endotérmico observado a 156 °C, se llevó a cabo un DSC ciclado en un intervalo de temperatura más restringido: 25-220 °C. La Figura III.3 muestra un pico endotérmico en la rampa de calentamiento a 156 °C, acompañado por un pico exotérmico en la rampa de enfriamiento a 132 °C. Estos picos podrían asociarse a una transición estructural reversible. En este caso, durante el calentamiento, se ha impedido la pérdida de oxígeno llegando sólo hasta los 220 °C, y con ello se ha conseguido que el proceso observado anteriormente (Figura III.2) se hiciera reversible. Esto hace suponer que la reversibilidad del proceso observado está altamente asociada al contenido en oxígeno de la muestra.

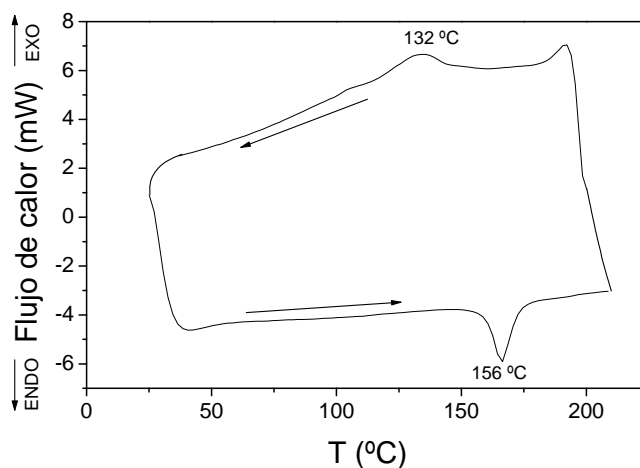


Figura III.3. Proceso reversible observado mediante DSC en aire hasta 200 °C de la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$

Las curvas TG que se muestran en la Figura III.4 se obtuvieron realizando varios ciclos de calentamiento-enfriamiento de 25 a 750 °C en aire estático en la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$. Durante la etapa de calentamiento del primer ciclo, se observa una pérdida irreversible de peso de en torno al 0,25 % a 350 °C. Esta pérdida pertenece a una disminución del contenido en oxígeno en sólo 0,06 moles por fórmula unidad. En ciclos sucesivos no se observan pérdidas ni ganancias de peso adicionales, por lo que la muestra mantiene en su estructura al menos la mitad de los oxígenos introducidos durante el tratamiento térmico a alta presión de oxígeno.

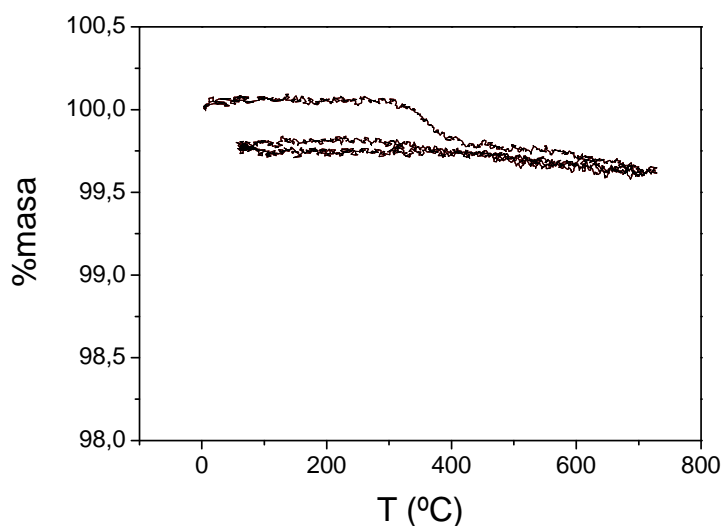


Figura III.4. Análisis termogravimétrico ciclado en aire de la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$

Como se observa en la Figura III.5, un TG llevado a cabo en la muestra sin oxigenar ($\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$) presenta una pérdida de masa de en torno al 0,34 % a 340 °C que corresponde a la eliminación de

0,09 moles de oxígeno por fórmula unidad. Cabe destacar que la muestra oxigenada pierde menor cantidad de oxígenos durante el calentamiento que la muestra sin oxigenar.

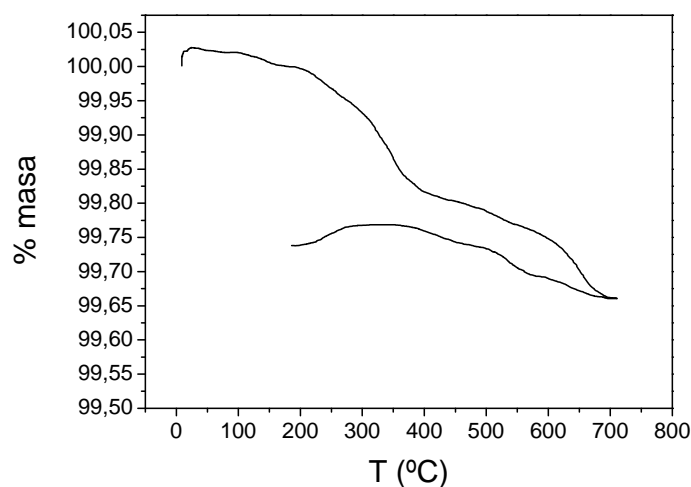


Figura III.5. Análisis termogravimétrico en aire de la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$

El DTA obtenido de este compuesto (Figura III.6) presenta un pico ancho endotérmico en torno a 340 °C asociable a la pérdida de masa observada en el TG. En torno a 130 °C se observa un “pico” muy sutil que quizá podríamos atribuir a una transición estructural con menor intercambio energético que el observado para la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$.

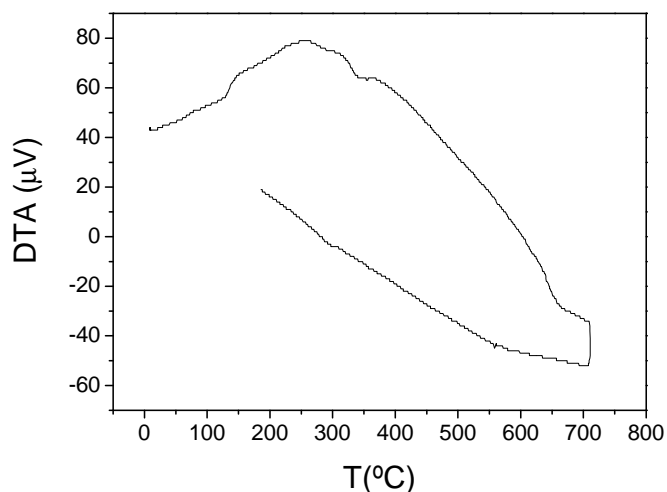


Figura III.6. Análisis térmico diferencial ciclado en aire de la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$

III.4. Caracterización estructural

Todos los materiales preparados se caracterizaron inicialmente por difracción de rayos X para evaluar la pureza de los mismos. Una vez comprobado que las muestras, $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ y $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$, eran de alta pureza y cristalinidad se llevó a cabo la caracterización estructural en profundidad mediante difracción de neutrones. En este caso, los experimentos se realizaron en el difractómetro D2B del Instituto Laue Langevin de Grenoble. Se utilizó el modo de máxima intensidad ($\Delta d/d \geq 2 \times 10^{-3}$) con una longitud de onda $\lambda = 1,594 \text{ \AA}$ y 2θ en el rango 5-165 °. Mientras que para estudiar a temperatura ambiente el óxido $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ se utilizó un portamuestras de vanadio, que es virtualmente transparente a los neutrones; en el caso del compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ usamos un portamuestras de cuarzo, abierto al aire por un extremo, pues nuestra intención ha sido recoger datos en función de la temperatura (25-700 °C) en atmósfera de aire en un intento de reproducir las condiciones de trabajo habituales de un cátodo en SOFC. Comentaremos a continuación los resultados obtenidos para la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ recogida a 25 °C.

III.4.1. Caracterización estructural del compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ a temperatura ambiente

Como se ha comentado con anterioridad, la estructura del $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ presenta determinadas características muy sutiles, que han llevado a distintos autores a describir modelos estructurales diferentes obteniéndose resultados no concluyentes. Existen discrepancias que se pueden asociar, entre otros factores, a la amplia variedad de estequiometrías de oxígeno que presenta este compuesto que afectan enormemente a la estructura adoptada por éste en cada caso. El $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ha sido definido en el grupo tetragonal $I4/mmm$ ^{13,14}.

La problemática nace de las tensiones creadas en la red al alternar las láminas de cloruro sódico y las de perovskita. La capa La_2O_2 con distancias ideales tendría una constante de red de 5,15 Å a lo largo de las direcciones *a* y *b*. Por el contrario, la distancia correspondiente para una capa de NiO_2 ideal sería de 5,83 Å, aproximadamente un 13 % mayor que la La_2O_2 . Para que estas dos capas intercrezcan, tienen que tener aproximadamente las mismas dimensiones. Por tanto, la capa La_2O_2 tiene que ensancharse y la capa NiO_2 tiene que comprimirse. Una manera de hacerlo es mediante la incorporación de oxígeno en exceso en la estructura. Si los átomos de oxígeno se

¹³ J. B. Goodenough, S. Ramasaesha, Mater. Res. Bull. **17**, 1982, 383

¹⁴ H. Muller-Buschbaum, U. Lehman, Z. Anorg. Allg. Chem., **447**, 1978, 47

sitúan entre las dos capas LaO , aumenta la valencia atómica del níquel y el número de coordinación del lantano (a partir de ahora se nombrará como La para facilitar su escritura), lo que aumenta su radio efectivo. De aquí nace la extraordinaria tendencia de estos materiales a aceptar oxígeno intersticial en la lámina cloruro sódico. Sin embargo, el grado de relajación producido por los oxígenos intersticiales no siempre es suficiente. En estos casos la red se distorsiona o bien mediante rotación de los octaedros MO_6 , o bien por contracción del enlace Ni-O^{15} , perdiendo su simetría tetragonal ideal adquiriendo una simetría ortorrómbica ($Fmmm$, $Bmab$). Algunos estudios establecen una simetría monoclinica ($C2$) en muestras de $\text{La}_2\text{NiO}_{4,25}$, donde el oxígeno intersticial se ordena dando lugar a la superestructura $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}^{16,17}$. Hiroi *et al.*¹⁸, sugieren un orden 3d de los oxígenos intersticiales cuando $\delta = 1/2n$, mientras que Tranquada *et al.*^{19,20} suponen un orden 1D de los oxígenos intersticiales a lo largo del eje c .

Dada la enorme cantidad de discrepancias encontradas en la bibliografía referente a la estructura adoptada por este compuesto a temperatura ambiente, hemos decido realizar un refinamiento con cada uno de los grupos espaciales más usados: El grupo espacial tetragonal $F4/mmm$ y los ortorrómbicos $Fmmm$ y $Bmab$.

En todos los casos, dado que partimos de una muestra con exceso de oxígeno ($\delta = 0,17$), hemos utilizado el modelo de intersticiales propuesto por Jorgensen *et al.*⁴ explicado anteriormente. Utilizando un modelo tetragonal $F4/mmm$ obtenemos un ajuste relativamente pobre que no logra explicar adecuadamente todas las reflexiones encontradas en el difractograma (Figura III.7).

¹⁵ A. Mehta, P. J. Heaney, Phys. Rev. B, **49**, 1994, 563

¹⁶ A. Demourgues, F. Weill, B. Darriet, A. Wattiaux, P. Gravereau, M. Pouchard, J. Solid State Chem., **106**, 1993, 317

¹⁷ A. Demourgues, F. Weill, B. Darriet, A. Wattiaux, P. Gravereau, M. Pouchard, J. Solid State Chem., **106**, 1993, 330

¹⁸ Z. Hiroi, T. Obata, M. Takano, Y. Bando, Y. Takeda, O. Yamamoto, Phys. Rev. B, **41**, 1990, 11665

¹⁹ J. M. Tranquada, Y. Kong, J. E. Lorenzo, D. J. Buttrey, D. E. Rice, V. Sachan, Phys. Rev. B, **50**, 1994, 6340

²⁰ J. M. Tranquada, J. E. Lorenzo, D. J. Buttrey, V. Sachan, Phys. Rev. B, **52**, 3581

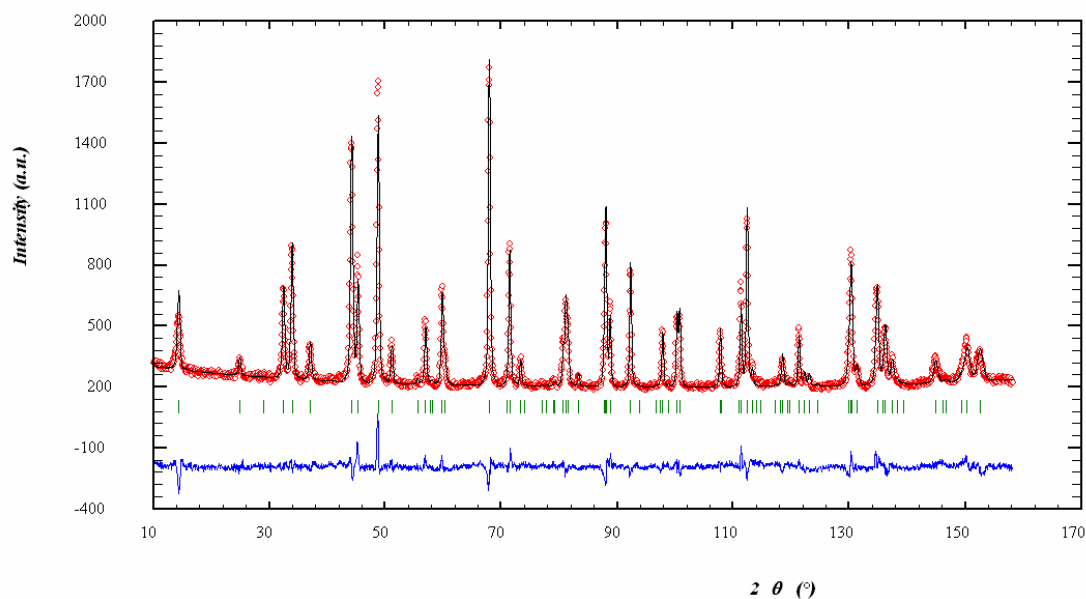


Figura III.7. Diagrama de difracción de neutrones del $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ refinado en el grupo espacial tetragonal $F4/mmm$.

En el diagrama, los puntos rojos corresponden a las intensidades medidas (espectro observado), y las líneas continuas negras a las calculadas (espectro calculado). La primera línea de marcas que aparece debajo de las reflexiones señala las posiciones correspondientes a las reflexiones de Bragg para el grupo espacial $Fmmm$ (líneas verdes verticales). En la parte inferior de la figura, aparece la diferencia entre los espectros observado y calculado (línea azul continua).

Los factores de acuerdo obtenidos con este refinamiento se resumen en la Tabla III.2.

La falta de ajuste a un modelo tetragonal hace suponer que, en este caso, la relajación de la tensión en la estructura producida por la inserción de 0,17 oxígenos intersticiales por fórmula unidad no es suficiente y la red se distorsiona adoptando una simetría ortorrómbica. Jorgensen⁴ observa en el $\text{La}_2\text{NiO}_{4,18}$ un ensanchamiento sistemático de los picos consistente con la presencia de una distorsión ortorrómbica $\sqrt{2}ax\sqrt{2}axc$. Además, Metha *et al.*²¹ utilizan la radiación synchrotron para demostrar que el pico asignado a la reflexión (400) es, en realidad, un doblete. En nuestro caso, la reflexión (200) parece desdoblarse sutilmente en dos reflexiones, (200) y (020), como se muestra en la Figura III.8. Esto crearía la necesidad de definir el compuesto en un grupo de simetría ortorrómbica.

²¹ A. Metha, P. J. Heaney, *Physical Rev. B*, **49** (1994) 563-571

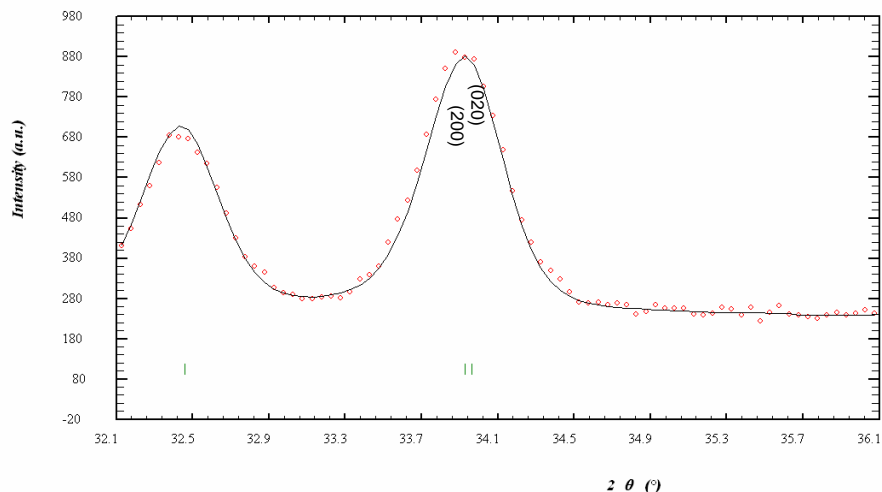


Figura III.4.8. Zoom de las reflexiones (200) y (020) en la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4.17}$

En un segundo intento, el refinamiento se realizó en el grupo ortorrómbico $Fmmm$ propuesto por Jorgensen *et al.*⁴ (Figura III.9). El ajuste entre el diagrama observado y el calculado en este caso es mejor que en el grupo espacial tetragonal $F4/mmm$, dando lugar a menores valores en los factores de acuerdo (Tabla III.2). No obstante, las intensidades de algunas reflexiones no están bien definidas, por lo que en un tercer intento se llevó a cabo el ajuste en el grupo espacial ortorrómbico $Bmab$. En la Figura III.10 se muestra el difractograma obtenido.

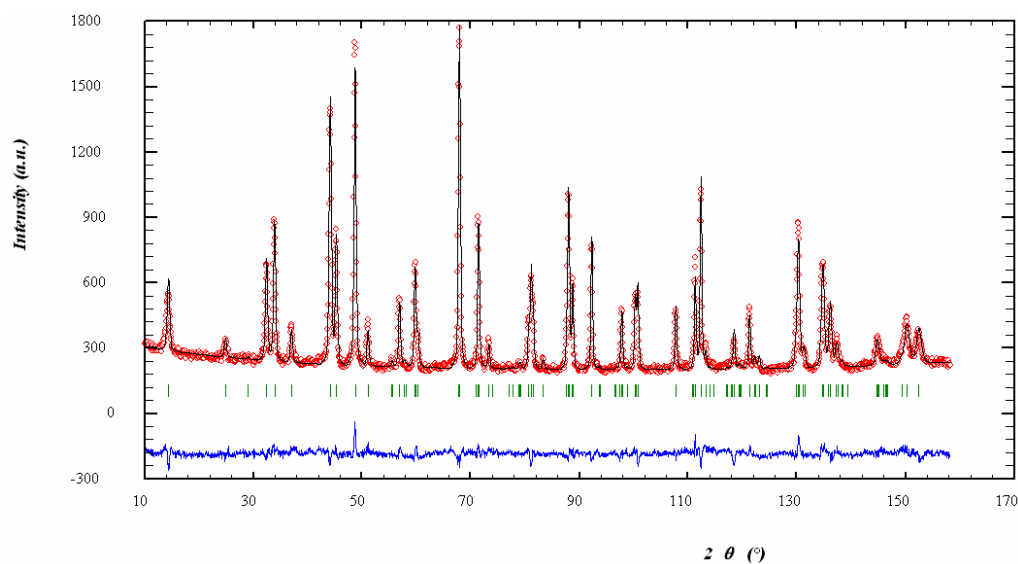


Figura III.9. Diagrama de difracción de neutrones del $\text{La}_2\text{NiO}_{4.17}$ refinado en el grupo espacial ortorrómbico $Fmmm$.

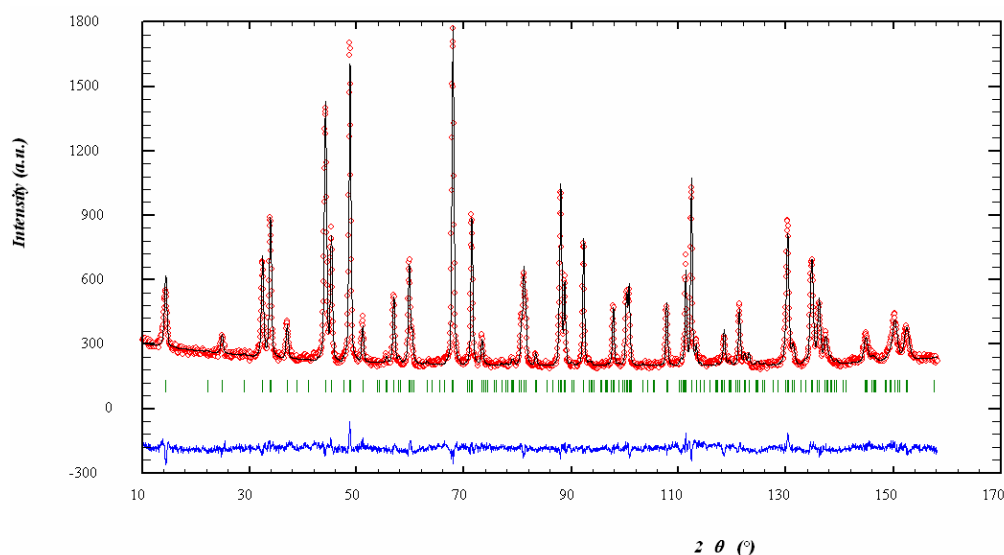


Figura III.10. Diagrama de difracción de neutrones del $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ refinado en el grupo espacial ortorrómbico $Bmab$

La bondad del refinamiento obtenido en este caso es ligeramente superior al obtenido con el grupo espacial $Fmmm$.

Tabla III.2.

Resumen de los parámetros de acuerdo obtenidos para el compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ refinado en el grupo espacial $F4/mmm$, $Fmmm$ y $Bmab$

Grupo espacial	R_{Bragg}	R_{p}	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
$F4/mmm$	7,63	4,50	5,75	2,88	4,4
$Fmmm$	6,55	3,85	4,83	2,88	3,24
$Bmab$	6,46	3,64	4,58	2,95	2,49

A tenor de los valores obtenidos, el grupo espacial $Bmab$ podría ser el más adecuado para definir la estructura del $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ a temperatura ambiente. Esto supondría que existe una distorsión de la estructura con simetría tetragonal generada por la distorsión de los octaedros NiO_6 a lo largo de la dirección $[100]$. Según Fernández-Díaz *et al.*²², el giro de los octaedros se va alternando, siendo igual para los octaedros centrados en las posiciones $(0, 0, 0)$ y $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ y opuesto para los centrados en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ y $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, lo que daría lugar a la aparición de nuevas reflexiones características del grupo espacial $Bmab$ como ocurre en el $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ estudiado por otros autores y por nosotros mismos (capítulo IV). Sin embargo, en nuestro caso no aparecen reflexiones extra en el diagrama. Dado que nosotros tampoco hemos encontrado reflexiones extra que nos hagan pensar en la necesidad de utilizar grupos espaciales de menor simetría para definir nuestro sistema, creemos que la utilización del grupo ortorrómbico $Fmmm$ que es el de mayor simetría dentro de los grupos espaciales con simetría ortorrómbica, debe ser suficiente para describirlo.

²² Tesis doctoral Maria Teresa Fernández Díaz, Universidad Autónoma de Madrid, 1991.

Por otro lado, el buen ajuste encontrado para el grupo espacial $Bmab$ hace suponer que pueden existir zonas en la estructura menos oxigenadas y más distorsionadas que hagan necesaria la utilización de este grupo espacial y que sea por tanto la falta de homogeneidad de estas muestras lo que da lugar a tantas dificultades a la hora de concretar su estructura cristalina.

En la Tabla III.3 se resumen los parámetros estructurales obtenidos en el $Fmmm$.

Tabla III.3.

Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento mediante el método Rietveld a 25 °C en el grupo espacial $Fmmm$ a partir de los datos de difracción de neutrones $a = 5,45739(2)$, $b = 5,46285(2)$, $c = 12,69067(3)$ Å y $V = 378,346(2)$ Å³ con $\chi^2 = 3,24$, $R_p = 3,85\%$, $R_{wp} = 4,83\%$, $R_{exp} = 2,88\%$, $R_{Bragg} = 6,55\%$. Donde “n” representa las cantidades por fórmula unidad

Átomo	Sitio	x	y	z	B (Å ²)	n
La	$8i$	0	0	0,3604(1)	0,87(3)	1
Ni	$4a$	0	0	0	0,80(3)	0,5
O1	$8e$	0,25	0,25	0	0,97(4)	1
O2	$8i$	0	0	0,1755(5)	1,1(1)	0,61(2)
O3	$32p$	-0,051(3)	-0,074(4)	0,172(1)	1,1(1)	0,39(2)
O4	$16j$	0,25	0,25	0,243(7)	1,0(0)	0,099(6)

Las distancias de enlace se muestran obtenidas se muestran en la Tabla III.4.

Tabla III.4. Distancias de enlace (Å) obtenidas a partir del refinamiento en el grupo espacial $Fmmm$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
La-O1x4	2,620(1)	O4-Lax2	2,44(5)
La-O2	2,350(7)	O4-Lax2	2,33(5)
La-O2x2	2,769(1)	O4-O3x2	2,58(4)
La-O2x2	2,767(1)	O4-O3x2	1,71(5)
La-O3	2,44(2)	O4-O3x2	2,26(4)
La-O3	2,38(2)	O4-O3x2	2,10(4)
La-O3	2,52(2)	O4-O3x2	2,18(4)
La-O4	2,44(5)	O4-O3x2	2,34(4)
La-O4	2,34(5)	O4-O3x2	1,81(5)
Ni-O1x4	1,9304(1)	O4-O3x2	2,64(4)
Ni-O2x2	2,228(6)		
Ni-O3	2,241(2)		

En la Tabla III.5 se muestran todos los posibles enlaces del O4, pero hay que tener en cuenta que no todas son posibles simultáneamente. El oxígeno intersticial O4 puede ocupar por simetría, dos posiciones de la red, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z)$ y $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, -z)$. Sin embargo, por impedimentos estéricos, sólo una puede estar ocupada. Por otro lado, de las 16 distancias posibles O4-O3 sólo 4 se dan simultáneamente. El alto número de distancias se debe a la alta multiplicidad de la posición O3 (32m), que tiene 4 posiciones posibles de las que sólo puede estar ocupada una (Figura III.15). De estos valores podemos concluir que el defecto intersticial está unido a 4 átomos La y a 4 átomos O3. Si se considera que la posición O3 ocupada es la que da lugar a una distancia O4-O3 más larga, entonces podemos suponer que el defecto es un átomo intersticial. Sin embargo, si consideramos que ocupa la posición más próxima, se obtiene una distancia O4-O3 de 1,71(5) Å, lo que podría indicar la existencia de una especie peróxido $(\text{O}_2)^{2-}$ como sugieren algunos autores²³ (distancia O-O en el peróxido = 1,5 Å). De todos modos, tanto la valencia como la posible asociación del oxígeno intersticial con sus vecinos más cercanos es todavía una incógnita difícil de resolver. Hasta el momento se han propuesto especies del tipo O^{2-} , O^- , $(\text{O}_2)^{2-}$, $(\text{O}_2)^-$ y $(\text{O}_3)^{24,25,26}$

III.4.2. Caracterización estructural del compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ a temperatura ambiente

En este caso, la muestra que se analizó por difracción de neutrones, fue tratada térmicamente a alta presión de oxígeno. En un primer intento, el tratamiento se realizó a 200 bar de O_2 y 825 °C durante 48 h. Este tratamiento, demasiado agresivo, condujo a la aparición de fases secundarias asignadas a otros miembros de la familia Ruddlesden-Popper ($\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$ y $\text{A}_4\text{B}_3\text{O}_{10}$). La formación de estas fases se impidió cinéticamente disminuyendo la temperatura de tratamiento a 600°C. En la Figura III.11 se observa la consiguiente desaparición de los picos asociados a las fases secundarias en los difractogramas de rayos X.

²³ D. J. Buttrey, P. Ganguly, J. M. Honig, C. N. R. Rao, R. R. Schartman, G. N. Subbanna, J. Solid State Chem., **74**, 1988, 233

²⁴ A. Demourgues, F. Weill, B. Darriet, A. Wattiaux, J.-C. Grenier, P. Graverreau, M. Pouchard, J. Solid State Chem., **106**, 1993, 330

²⁵ J. Rodríguez-Carvajal, M.T. Fernández-Díaz, J. L. Martínez, J. Phys.: Condens. Matter, **3** 1991, 3215

²⁶ P. Kuiper, D. E. Rice, D. J. Buttrey, H. J. Lin, C. T. Chen, Physica B, **208**, 1995, 271

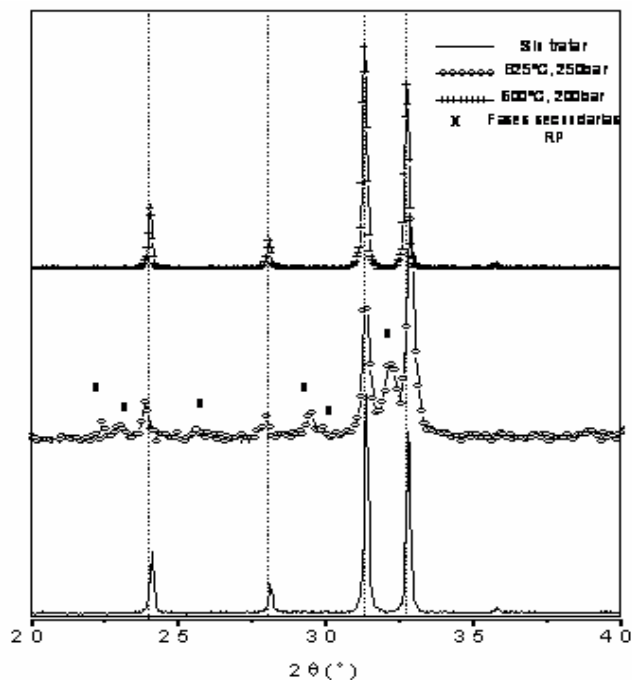


Figura III.11. Difractogramas de rayos X de la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, tratada a 825°C , 200bar; a 600°C , 200 bar y sin tratar

Finalmente, el tratamiento a 350°C durante 12h a 200 bar de presión de oxígeno fue el que dio lugar a un mayor aumento del contenido de oxígeno no estequiométrico en el sistema. Los datos obtenidos mediante análisis termogravimétrico muestran un incremento de 0,12 moles de oxígeno por fórmula unidad, alcanzándose un valor de $\delta = 0,30$ (ver apartado III.2 de este capítulo).

Las medidas de difracción de neutrones se llevaron a cabo en el difractómetro D2B del ILL en Grenoble, Francia.

Inicialmente supusimos que debido al aumento de oxígeno intersticial producido en el sistema, las distorsiones ortorrómbicas se habrían relajado. Esto hizo que el primer refinamiento se hiciera utilizando como modelo el grupo espacial tetragonal $F4/mmm$. En la Figura III.12 se muestra el diagrama obtenido. A pesar del fondo irregular, se obtuvieron buenos parámetros de acuerdo con este modelo; $\chi^2 = 4,30$, $R_p = 2,91\%$, $R_{wp} = 3,76\%$, $R_{exp} = 1,94\%$, $R_{Bragg} = 7,60\%$. El fondo irregular se debe al portamuestras de cuarzo utilizado, abierto al aire por un extremo, para poder realizar las medidas de alta temperatura en aire, ya que son las condiciones habituales de trabajo de un cátodo en SOFC.

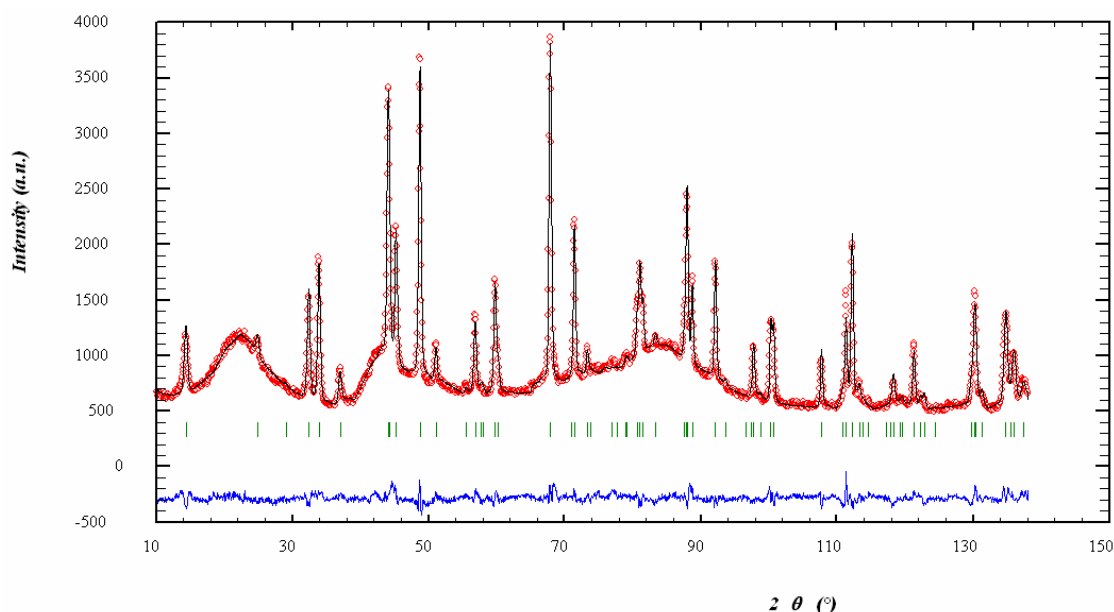


Figura III.12. Diagrama de difracción de neutrones de la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ refinada en el grupo espacial tetragonal $F4/mmm$

De nuevo, es complicado establecer la simetría del $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ a temperatura ambiente ya que el refinamiento en el grupo espacial ortorrómbico $Fmmm$ da resultados similares al obtenido por el grupo espacial $F4/mmm$. Por esta razón, para elegir entre un grupo espacial y el otro se han tenido en cuenta otros factores. Por un lado en el DSC (Figura III.3.) se muestra un pico endotérmico atribuible a una transición estructural. Por otro lado, los refinamientos realizados a temperaturas superiores muestran una convergencia en los parámetros de red a y b a partir de 200 °C utilizando incluso para el refinamiento un grupo ortorrómbico. Estos dos factores hacen pensar en la presencia de una transición estructural entre 25 y 200 °C (150 °C es la temperatura dada para la transición por el DSC) que hace necesario que el compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ presente una simetría ortorrómbica a temperatura ambiente. Por este motivo, finalmente nos decidimos por el grupo espacial ortorrómbico $Fmmm$ para definir este compuesto a 25 °C.

La Figura III.13 muestra el difractograma obtenido al ajustar la estructura al grupo espacial $Fmmm$. Las posiciones que ocupan los átomos en este grupo espacial son las siguientes: La en $8i$ (0, 0, z), Ni en $4a$ (0, 0, 0) y los cuatro tipos de oxígeno cristalográficamente independientes O1, O2, O3 y O4 en $8e$ ($1/4, 1/4, 0$), $8i$ (0, 0, z), $32p$ (x, y, z) y $16j$ ($1/4, 1/4, z$).

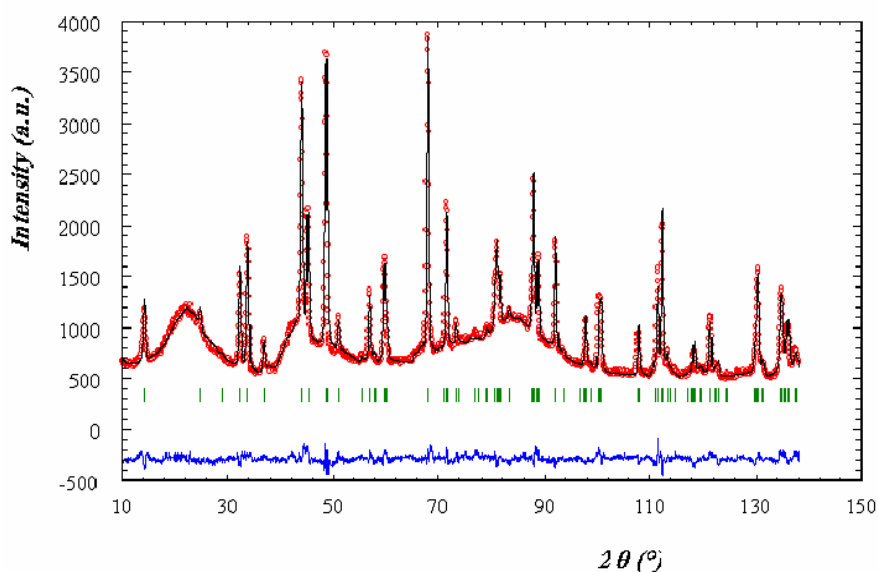


Figura III.13. Diagrama de difracción de neutrones de $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ refinado mediante el programa FULLPROF en el grupo espacial $Fmmm$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$

Desde un punto de vista dinámico las posiciones intersticiales no son fijas sino que se encuentran en movimiento de tal manera que se puede considerar que las posiciones O2 y O3 son, en realidad, una posición dividida cuyo factor de ocupación total hemos constreñido a 1. La multiplicidad de la posición ocupada por el oxígeno O3 se muestra en la Figura III.15. Los factores térmicos isotrópicos asociados a ambas posiciones también se han acoplado durante el refinamiento. En la Tabla III.5 se muestran los parámetros estructurales obtenidos.

Tabla III.5.

Parámetros estructurales de $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ obtenidos del refinamiento mediante el método Rietveld a $25\text{ }^\circ\text{C}$ en el grupo espacial $Fmmm$ a partir de los datos de difracción de neutrones $a = 5,4563(2)$, $b = 5,4630(2)$, $c = 12,7049(3)$ Å y $V = 378,70(2)$ Å³ con $\chi^2 = 4,22$, $R_p = 2,90\%$, $R_{wp} = 3,71\%$, $R_{exp} = 1,94\%$, $R_{Bragg} = 7,65\%$. Donde “n” representa las cantidades estequiométricas por fórmula unidad

Átomo	Sitio	x	y	z	B (Å ²)	n
La	$8i$	0	0	0,3592(2)	1,01(3)	1
Ni	$4a$	0	0	0	1,05(4)	0.5
O1	$8e$	0,25	0,25	0	1,36(5)	1
O2	$8i$	0	0	0,1752(9)	1,8(1)	0,56(3)
O3	$32p$	-0,055(5)	-0,059(5)	0,172(2)	1,8(1)	0,42(3)
O4	$16j$	0,25	0,25	0,223(2)	1,1(5)	0,145(1)

Los datos obtenidos muestran un factor de ocupación de las posiciones intersticiales O4 de 0,145(1), lo que corresponde a un valor de $\delta = 0,290(2)$, valor muy similar al obtenido mediante análisis termogravimétrico.

Las distancias de enlace de la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ obtenidas a partir del refinamiento de los datos de difracción de neutrones en el grupo espacial ortorrómbico $Fmmm$ se muestran en la Tabla III.6.

Tabla III.6. Principales distancias de enlace (Å) para el compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ refinado en grupo espacial $Fmmm$

Enlace/T (°C)	25	Enlace / T (°C)	25
La-O1x4	2.632(1)	O4-Lax2	2.59(1)
La-O2	2.34(1)	O4-Lax2	2.20(1)
La-O2x2	2.766(2)	O4-O3x2	2.46(3)
La-O2x2	2.763(2)	O4-O3x2	1,63(3)
La-O3	2.42(2)	O4-O3x2	2.10(3)
La-O3	2.46(3)	O4-O3x2	2.07(3)
La-O3	2.48(2)	O4-O3x2	2.38(3)
La-O4	2.59(1)	O4-O3x2	2.40(3)
La-O4	2.19(1)	O4-O3x2	2.00(3)
Ni-O1x4	1.9303(1)	O4-O3x2	2.72(3)
Ni-O2x2	2.22(1)		
Ni-O3	2.22(2)		

III.4.2.1. Estudio del defecto de oxígeno intersticial en la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ a 25 °C

El estudio de la estructura se ha llevado a cabo suponiendo que el oxígeno intersticial entra en la red cristalina produciendo el desplazamiento de los oxígenos axiales O2 tal y como proponen Jorgensen *et al.*⁴. En la Figura III.14 se muestra la deformación generada en la red del $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ refinada en el grupo espacial ortorrómbico $Fmmm$. En este caso hemos supuesto que las posiciones O3 ocupadas son las que se encuentran lo más alejadas posible del intersticial O4. La inserción del oxígeno O4 genera por razones de impedimento estérico, el desplazamiento de los 4 oxígenos O2 próximos a unas nuevas posiciones axiales O3 con una multiplicidad cuatro veces superior a la presentada por las posiciones O2 (Figura III.15).

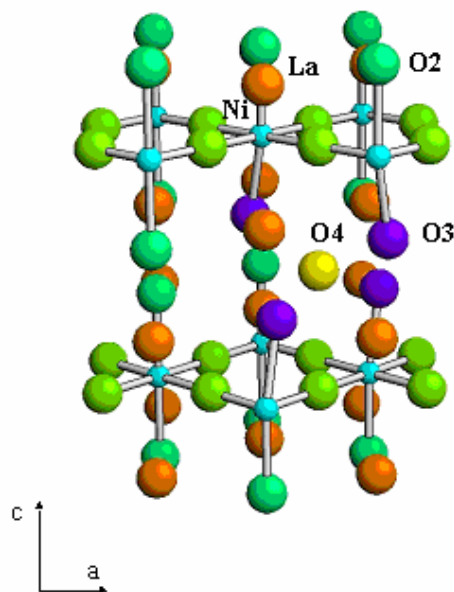


Figura III.14. Distorsión provocada en la red por la inserción de oxígeno O4, en la lámina NaCl

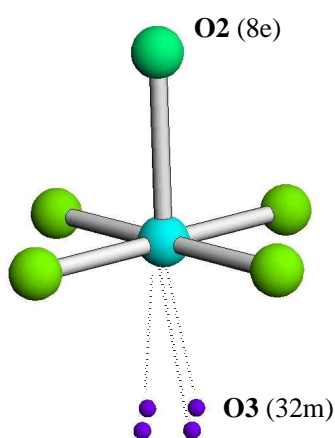


Figura III.15. División de la posición O2(8e) en O3(32m)

En la red sólo una de estas posibles posiciones estará ocupada, y la ocupación de una u otra dará lugar a las distintas distancias de enlace O4-O3 observadas para este compuesto en la Tabla III.4.2.2. Si la posición O3 ocupada es la que se encuentra lo más alejada posible al oxígeno intersticial, la distancia O4-O3 será de 2,76 y 2,42 Å, y podría suponer que el oxígeno intersticial se encuentra como ión O^{2-} . Sin embargo, si suponemos que la posición ocupada es la más próxima al intersticial, la cercanía entre los dos átomos hace que el enlace que se produce sea muy

corto (1,63 Å) haciendo suponer la formación de una unión peróxido $(\text{O}_2)^{2-}$, como ya se ha comentado anteriormente para $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$.

La localización exacta del oxígeno intersticial en la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ se determinó mediante análisis de Fourier. La Figura III.16 representa un mapa de Fourier de diferencia entre los factores de estructura observados y los calculados para un modelo en que sólo se han introducido los oxígenos de red estequiométricos. Esto permite identificar la distribución de la densidad de scattering (al ser datos de neutrones se trata de densidad nuclear) que no se han considerado en el modelo de partida. Se observa una alta intensidad nuclear no definida en la posición aproximada $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ que, según los datos obtenidos, corresponde exactamente a la posición (0,2435, 0,2447, 0,2513).

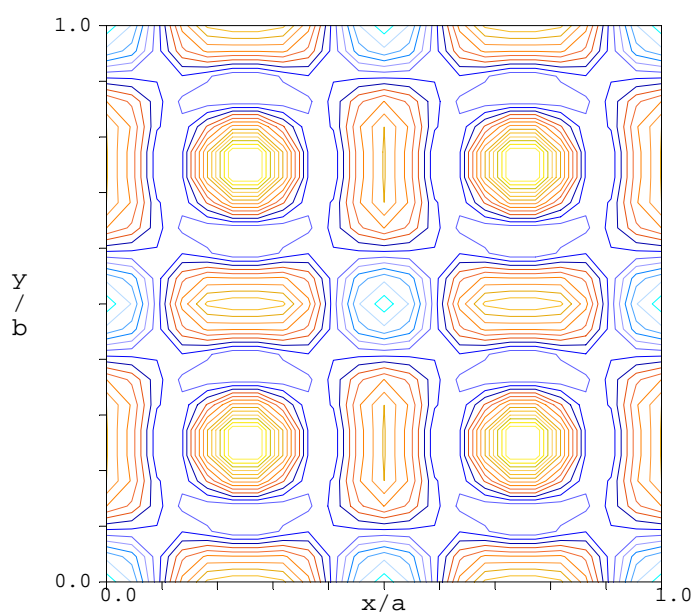


Figura III.16. Diagrama de Fourier diferencia, definido en el plano ab para $z=0,25$ del compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ refinado en el grupo espacial $Fmmm$

El diagrama en 3D nos muestra que efectivamente estas zonas de máxima intensidad son picos de máxima densidad nuclear (Figura III.17). Esto supone que estas zonas están realmente ocupadas en la estructura por los oxígenos intersticiales tal y como habíamos supuesto.

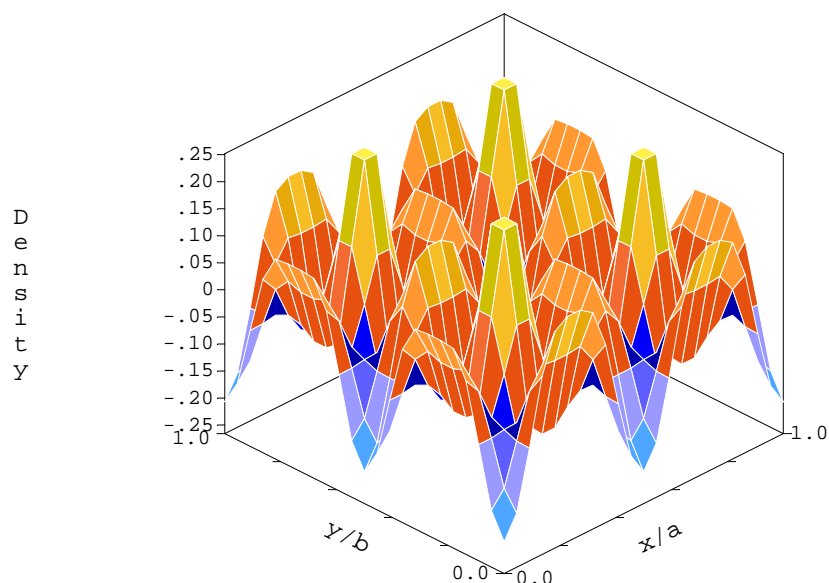


Figura III.17. Diagrama 3D de densidad electrónica en el plano ab con $z = 0,25$ para el compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ refinado en el grupo espacial $Fmmm$

Estos picos de máxima intensidad, aparecen exactamente entre las dos capas LaO que constituyen la lámina de cloruro sódico (La_2O_2). Si observamos las posiciones de los oxígenos axiales próximos a la posición intersticial, vemos que, tal y como se describe en la Figura III.15 la multiplicidad de la posición O3 (32m) es 4 veces la de la posición O4 (8e) (Figura III.18)

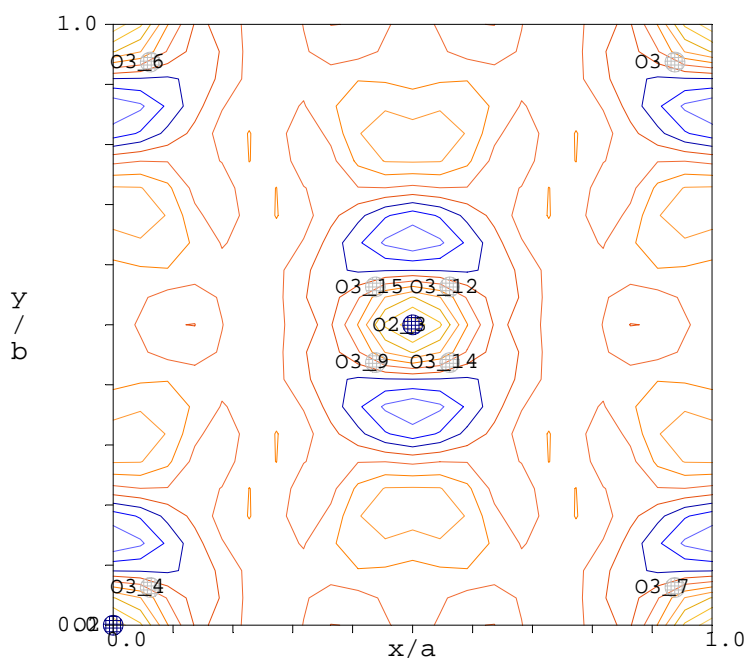


Figura III.18. Multiplicidad de la posición O3 (32m) definida por el análisis de Fourier de la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ definida en el grupo espacial $Fmmm$

En cuanto a determinar la naturaleza del oxígeno intersticial, O^{2-} , O^- , $(\text{O}_2)^{2-}$, $(\text{O}_2)^-$ o $(\text{O}_3)^5$, varios hechos experimentales parecen apoyar la idea de que al pasar de $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ a $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ se produce una oxidación parcial del Ni^{2+} a Ni^{3+} , lo que apoyaría la hipótesis de que el oxígeno se encuentra como ión O^{2-} .

Por un lado, las distancias Ni-O promedio se acortan de 2,031 Å para $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ a 2,027 Å para $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$, lo que sugiere un aumento del estado de oxidación del níquel (a partir de ahora se nombrará como Ni para facilitar su escritura) con reducción de su radio iónico efectivo. Por otro lado, el refinamiento de los factores térmicos anisotrópicos tanto en la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ como en la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ refinadas ambas en el grupo espacial $Fmmm$ muestra la disminución de la magnitud de las vibraciones del Ni con el aumento en δ (Figura III.19). Esto hace suponer que la introducción del oxígeno intersticial en el sistema está fortaleciendo los enlaces Ni-O e incrementando su covalencia, lo que es concomitante al proceso de oxidación de Ni^{2+} a Ni^{3+} . Además, la determinación del estado de oxidación del Ni mediante el método de Brown da un valor del estado de oxidación real del Ni de 2,313(4) u.v. (unidades de valencia) para la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ y de 2,326(6) u.v. para la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$, generando un incremento del factor global de inestabilidad (GII) de 0,277 a 0,330. Esto de nuevo implica que un aumento en δ genera la oxidación de algunos Ni^{2+} a Ni^{3+} . Sin embargo, es cierto que si todo el oxígeno intersticial introducido en la estructura estuviese como O^{2-} , el estado de oxidación del Ni debería pasar de $2,34^+$ a $2,6^+$ entre las muestras $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ y $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$, respectivamente. El hecho de que la valencia real sea menor, y de que existan distancias O3-O4 del orden de 1,6 Å, podría indicar que parte del oxígeno intersticial se encuentra como ión peróxido, $(\text{O}_2)^{2-}$.

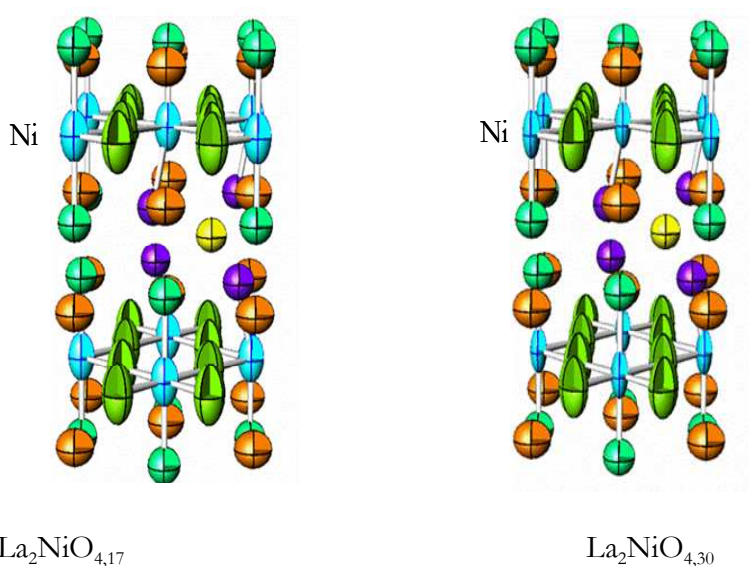


Figura III.19. Elipsoides obtenidos a partir de los refinamientos de los factores térmicos anisotrópicos

Otro ámbito de discusión en estos compuestos es la existencia de orden estructural de los oxígenos intersticiales dando lugar a superestructuras. En nuestro caso, no hemos tenido evidencias de picos extras que puedan sostener esta teoría. Sin embargo, creemos que se necesitan más datos para poder establecer una conclusión a este respecto.

III.4.3. Evolución de la estructura con la temperatura de la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$

En este apartado se va a analizar la estructura del compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ a 200, 400, 600 y 700 °C en aire. Para ello las muestras se introdujeron en un portamuestras de cuarzo, abierto por un extremo, que se colocó en el interior de un horno con resistencias de vanadio, transparente a los neutrones. Las medidas se llevaron a cabo en el difractómetro D2B del ILL en Grenoble, Francia. A continuación comenzamos hablando los datos recopilados a 200 °C y luego discutiremos los recopilados al resto de temperaturas.

En un primer intento, la estructura del compuesto a 200 °C se refinó en el grupo espacial ortorrómbico $Fmmm$ (Figura III.20). Los resultados obtenidos para los parámetros de red $a = 5,472(2)$ y $b = 5,472(2)$ Å muestran una convergencia de los mismos dando un valor de distorsión ortorrómbica ($S = 2(b-a)/(a+b)$) nulo. Este resultado se mantiene al refinar el resto de temperaturas en este grupo ortorrómbico (Figura III.21). Los valores obtenidos para los parámetros de acuerdo en este refinamiento son: $R_{\text{Bragg}} = 7,39$, $\chi^2 = 4,68$, $R_p = 2,96$, $R_{\text{wp}} = 3,73$ y $R_{\text{exp}} = 1,95$.

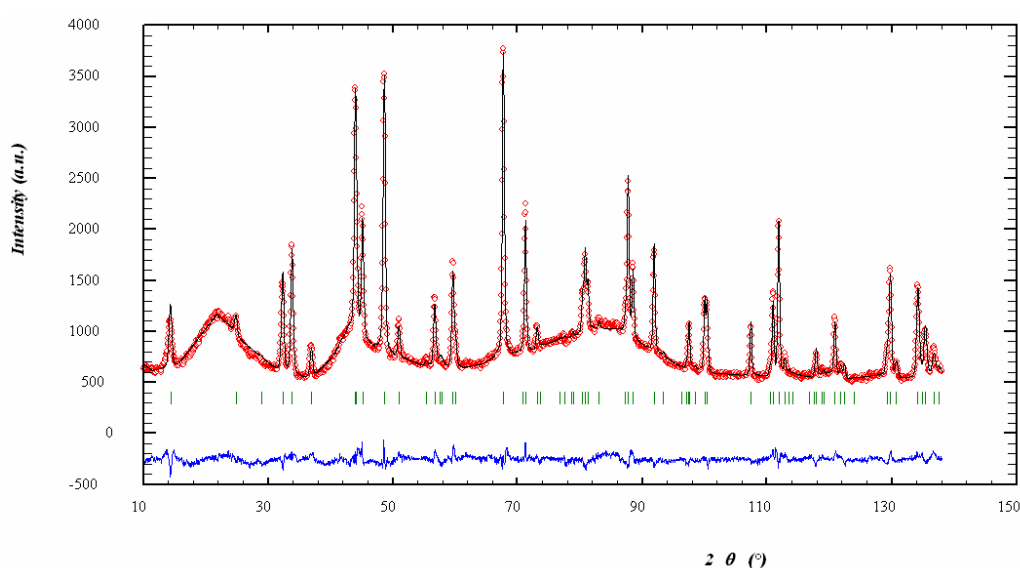


Figura III.20. Diagrama de difracción de neutrones de la muestra a 200 °C refinada en el grupo espacial $Fmmm$

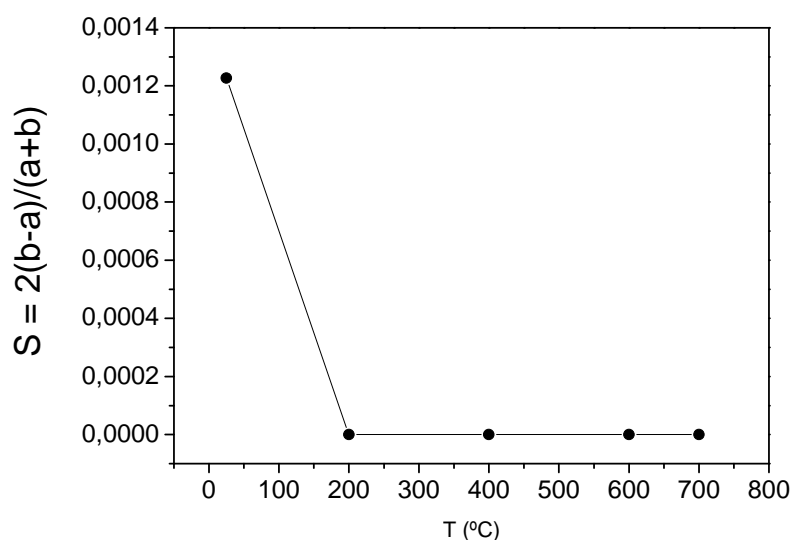


Figura III.21. Evolución de la distorsión ortorrómbica con la temperatura en el compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$

Debido a la convergencia observada en los parámetros de red a y b , la estructura del compuesto a 200 °C , se refinó en el grupo espacial tetragonal $I4/mmm$ obteniéndose un mejor ajuste en el diagrama observado y el calculado (Figura III.22). Con el fin de obtener una mejor comparación con los parámetros estructurales de las fases ortorrómbicas $Fmmm$ y $Bmab$ que presentan estos compuestos, se ha utilizado la celda centrada en las caras $F4/mmm$ derivada de la convencional $I4/mmm$, para definir la estructura. Así, la celda unidad es la misma para todos los grupos espaciales, es decir: $a_F = a_1 + b_1$, $b_F = a_1 - b_1$ y $c_F = c_1$. Las posiciones atómicas y la relación entre los tamaños de las dos celdas unidad se presentan en la Figura III.23. En el grupo espacial $F4/mmm$, el La y el O2 ocupan las posiciones $8e(0, 0, z)$, el Ni las $4a(0, 0, 0)$, O1 las $8c(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$, O3 las $32m(x, y, z)$ y el oxígeno intersticial, O4, las posiciones $16e(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z)$. La inserción del oxígeno intersticial en la estructura produce el mismo efecto que el descrito por Jorgensen *et al.*⁴ para el grupo espacial $Fmmm$, por lo que en este caso, se han realizado las mismas restricciones para el refinamiento que las descritas para este grupo espacial.

Para el resto de temperaturas medidas, 400 , 600 y 700 °C , los datos de neutrones recogidos se pudieron refinar satisfactoriamente en el grupo espacial $F4/mmm$ (Figura III.24), no observándose más transiciones de fase con la temperatura. Estos resultados están de acuerdo con lo observado previamente mediante DSC.

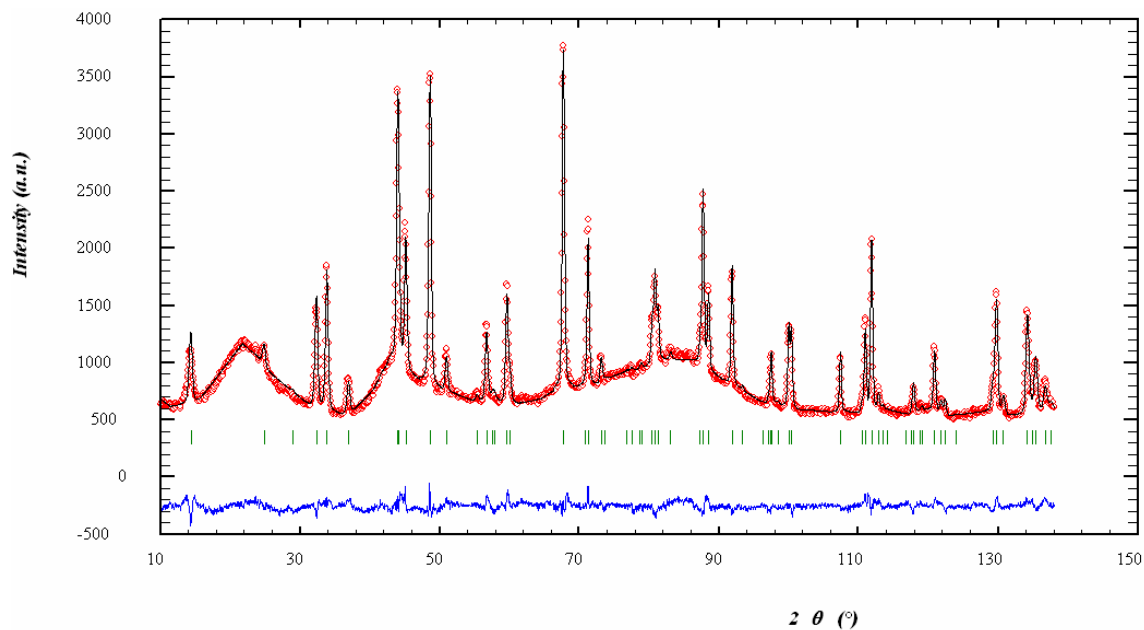


Figura III.22. Diagrama de difracción de neutrones de la muestra a 200 °C refinada en grupo espacial $Fmmm$

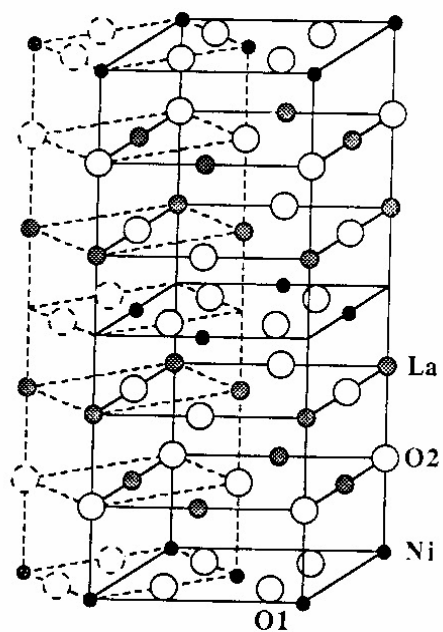


Figura III.23. Relación entre la celda unidad y las posiciones atómicas de la estructura descrita en el grupo espacial $I4/mmm$ (líneas discontinuas) y el $F4/mmm$ (líneas continuas)

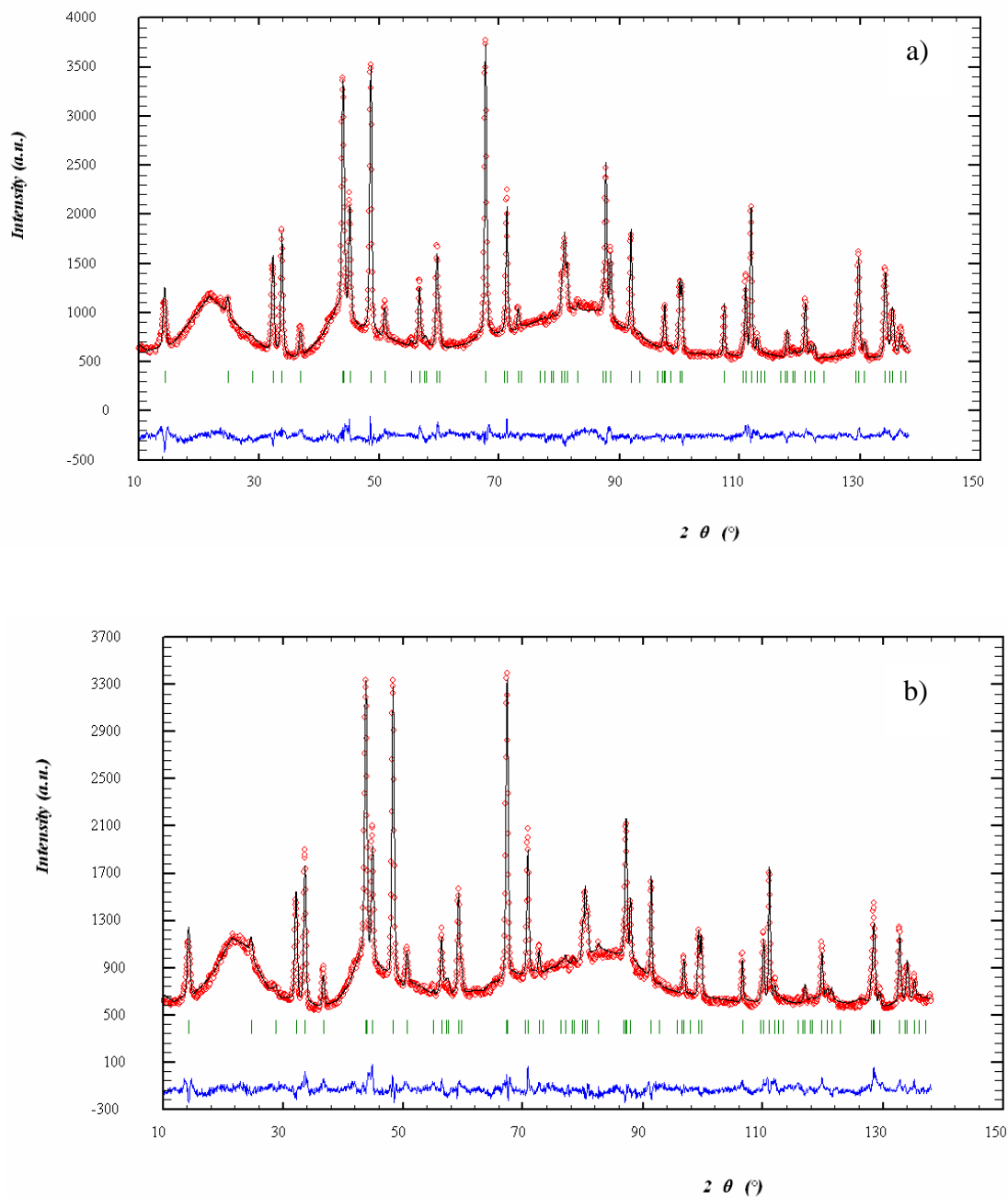


Figura III.24. Diagrama de difracción de neutrones refinado en el grupo espacial $F4/mmm$. a) 400 °C y b) 600 °C

En la Tabla III.8 se resumen los principales parámetros refinados en función de la temperatura. El ajuste en el grupo espacial $F4/mmm$ presenta unos factores de acuerdo muy buenos en todos los casos teniendo en cuenta el fondo irregular proporcionado por el contenedor de cuarzo utilizado para la medida. Estos factores de acuerdo empeoran con la temperatura debido al incremento en las vibraciones térmicas de la red que hacen más difícil establecer con precisión las posiciones atómicas exactas en cada caso.

Tabla III.8.

Parámetros estructurales obtenidos a partir del refinamiento mediante el método Rietveld en el grupo espacial $F4/mmm$ de los datos de difracción de neutrones de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.30}$ a 200, 400, 600 y 700 °C

T(°C)	200	400	600	700
a=b (Å)	5.47158(7)	5.48617(9)	5.5013(1)	5.5093(1)
c (Å)	12.7316(2)	12.7582(3)	12.7904(3)	12.8069(3)
V (Å ³)	381.16(1)	384.00(1)	387.10(1)	388.72(2)
La				
z	0.3595(1)	0.3609(2)	0.3606(2)	0.3610(2)
B(Å ²)	1.23(3)	1.62(4)	1.84(4)	2.08(5)
n	1	1	1	1
Ni				
B(Å ²)	1.06(4)	1.53(5)	2.04(5)	2.02(6)
n	0.5	0.5	0.5	0.5
O1				
B(Å ²)	1.61(4)	1.96(5)	2.25(6)	2.37(6)
n	1	1	1	1
O2				
z	0.173(1)	0.172(1)	0.174(1)	0.176(2)
B(Å ²)	2.0(1)	1.9(1)	2.4(2)	2.8(1)
n	0.54(3)	0.52(3)	0.51(4)	0.42(7)
O3				
x=y	-0.055(2)	-0.058(2)	-0.055(3)	0.047(4)
z	0.177(2)	0.181(1)	0.181(2)	0.176(2)
B(Å ²)	2.0(1)	1.9(1)	2.4(2)	2.8(1)
n	0.46(3)	0.48(3)	0.49(4)	0.58(8)
O4				
z	0.222(2)	0.216(2)	0.219(3)	0.212(4)
B(Å ²)	3.1(7)	3.8(8)	6(1)	7(1)
n	0.168(8)	0.168(9)	0.152(1)	0.16(1)
χ^2	3.54	3.67	3.80	3.83
R _p (%)	2.67	2.73	2.75	2.73
R _{wp} (%)	3.42	3.53	3.54	3.53
R _{exp} (%)	1.95	1.96	1.96	1.95
R _{Bragg}	7.24	7.62	8.60	9.20

El estudio de la evolución de la estructura con la temperatura muestra la esperada tendencia de la red a dilatarse al aumentar la temperatura. Esta dilatación debe al aumento de las vibraciones térmicas de los átomos al aumentar la temperatura. En la Figura III.25 se muestra el incremento producido en los valores de los parámetros de red.

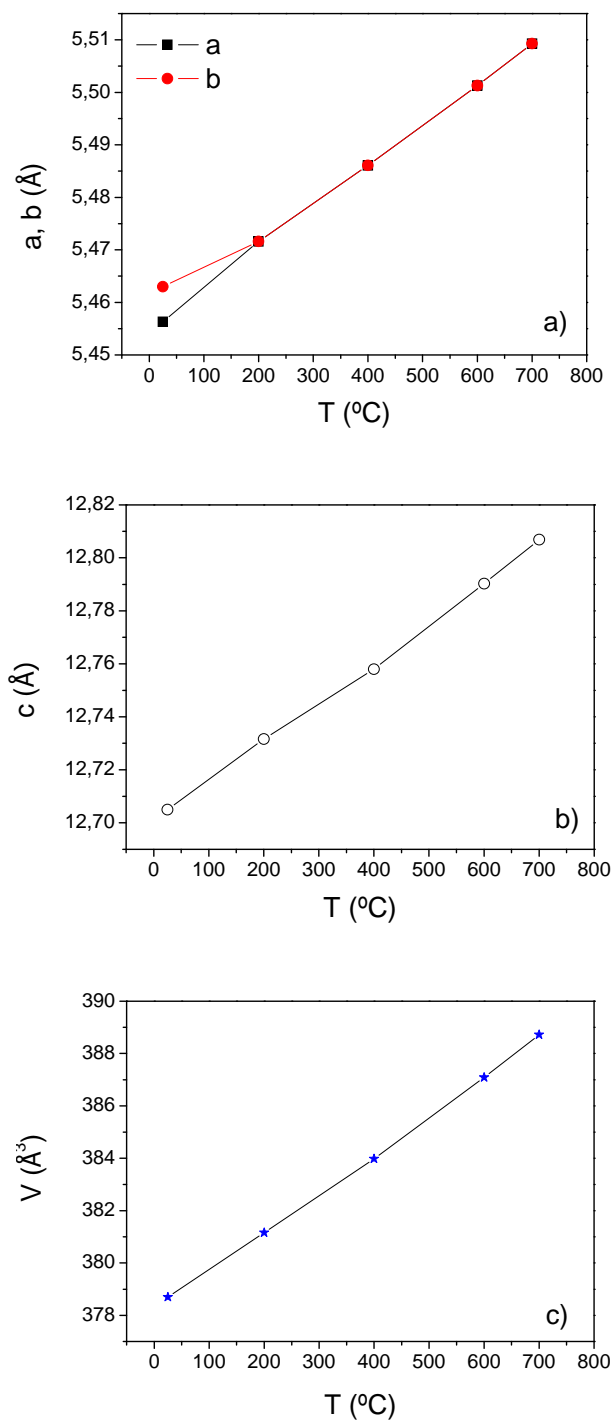


Figura III.25. Variación con la temperatura de los parámetros de red a) a y b , b) c y c) volumen (V) para el $\text{La}_2\text{NiO}_{4.3}$

Las distancias de enlace para cada una de las temperaturas estudiadas se obtuvieron a partir de los datos de refinamiento con el programa BOND96 (Tabla III.9).

Tabla III.9.Distancias de enlace (Å) del compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ a las distintas temperaturas

Enlace/T (°C)	25	200	400	600	700
La-O1x4	2,632(1)	2,635(2)	2,629(2)	2,639(2)	2,639(2)
La-O2	2,34(1)	2,37(1)	2,42(1)	2,39(2)	2,37(3)
La-O2x4*	2,766(2)	2,767(2)	2,774(2)	2,786(2)	2,795(5)
La-O2x2	2,763(2)				
La-O3	2,42(2)	2,36(2)	2,34(2)	2,33(2)	2,39(3)
La-O3	2,46(3)	2,50(1)	2,50(1)	2,53(2)	2,55(2)
La-O3	2,48(2)				
La-O4	2,59(1)	2,61(2)	2,68(2)	2,67(3)	2,73(4)
La-O4	2,19(1)	2,19(1)	2,17(1)	2,19(2)	2,16(2)
Ni-O1x4	1,9303(1)	1,9345(0)	1,9397(0)	1,9450(0)	1,9478(0)
Ni-O2x2	2,22(1)	2,21(1)	2,19(1)	2,22(2)	2,25(3)
Ni-O3	2,22(2)	2,30(2)	2,35(2)	2,36(2)	2,29(3)

* A 25 °C la multiplicidad de la distancia La-O2 es 2

Los enlaces La-O1, ecuatoriales, no se ven prácticamente afectados por el aumento de temperatura presentando una elongación total de 0,001 Å de 25 a 700 °C. Con el oxígeno axial O2 u O3, en posiciones próximas a un intersticial de oxígeno, el La se une dando lugar a dos tipos de enlaces diferentes: El más corto tiene una distancia inferior a la que correspondería a la suma de los radios iónicos del O^{2-} y del La^{3+} , 2,56 Å, lo que implica un enlace fundamentalmente covalente responsable de la cohesión de la estructura entre las láminas con estructura tipo cloruro sódico y las láminas con estructura tipo perovskita. El segundo tipo de enlace presenta una distancia superior a la que correspondería a la suma de los radios iónicos, por lo que es un enlace fundamentalmente iónico. Esta distancia aumenta con la temperatura alcanzando su máximo valor a 400 °C y después disminuye.

La Figura III.26 muestra la evolución de la distancia de enlace Ni-O con la temperatura. Los enlaces Ni-O1 se alargan regularmente al aumentar la temperatura de una manera similar a la observada para los parámetros de red a y b . Por otro lado, los enlaces Ni-O2 se acortan con la temperatura alcanzando su valor mínimo a 400 °C; después, de 400 a 700 °C se alargan presentando un comportamiento opuesto al observado para el enlace La-O2.

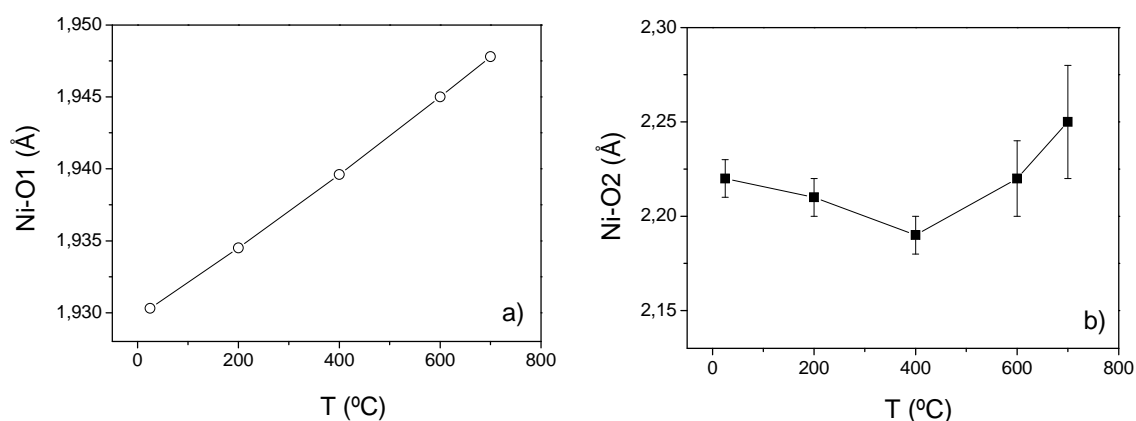


Figura III.26. Variación térmica de las distancias de enlace Ni-O: a) Ni-O1 y b) Ni-O2 para el $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$

La variación del contenido de oxígeno intersticial ($\delta = 2n(\text{O4})$) con la temperatura también se estudió mediante difracción de neutrones. La Figura III.27 muestra cómo el material tiende a perder irreversiblemente una pequeña cantidad de oxígeno en torno a 400 °C para después mantener su contenido constante. Estos resultados están de acuerdo con el comportamiento observado en el análisis termogravimétrico en aire (Figura III.3.3).

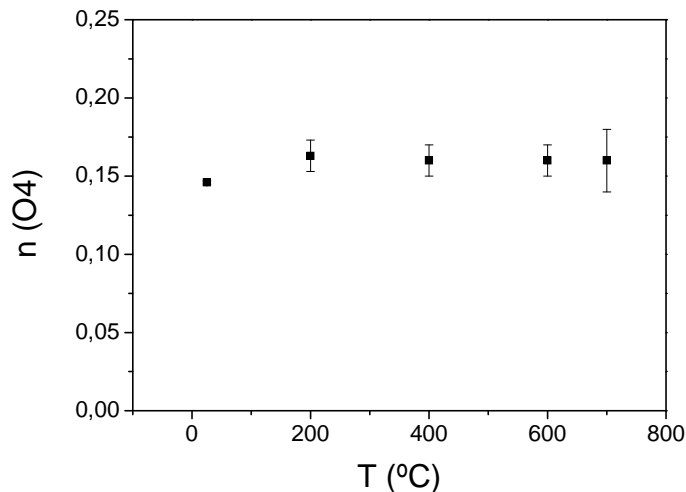


Figura III.4.27. Variación térmica de la ocupación en la posición intersticial O4 para el $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$

La variación de las distancias del oxígeno intersticial O4 con el resto de átomos también se estudió en función de la temperatura. La Tabla III.10 resume las distancias con valores inferiores a 3,2 Å.

Tabla III.10.

Distancias de enlace (Å) creadas por el oxígeno intersticial O4 a diferentes temperaturas

Enlace / T (°C)	25	200	400	600	700
O4-Lax2	2,59(1)	2,60(2)	2,70(2)	2,76(3)	2,76(3)
O4-Lax2	2,20(1)	2,20(1)	2,16(1)	2,13(1)	2,14(1)
O4-O3x2	2,46(3)	2,47(2)	2,29(2)	2,43(2)	2,36(3)
O4-O3x2	1,63(3)	1,61(2)	1,69(2)	1,51(2)	1,62(3)
O4-O3x2*	2,10(3)	2,09(2)	2,01(2)	2,02(2)	2,02(3)
O4-O3x2*	2,07(3)	2,39(2)	2,39(2)	2,44(3)	2,46(3)
O4-O3x2	2,38(3)	2,73(2)	2,63(2)	2,79(2)	2,15(4)
O4-O3x2	2,40(3)	1,99(3)	2,13(3)	2,04(3)	2,74(3)
O4-O3x2	2,00(3)	-	-	-	-
O4-O3x2	2,72(3)	-	-	-	-

* Estas distancias están repetidas 4 veces en los compuestos con simetría tetragonal $F4/mmm$

Como en el caso del compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ estudiado a temperatura ambiente en el apartado III.4.2 de este capítulo, hay que tener en cuenta que el oxígeno intersticial O4 puede ocupar, por simetría, dos posiciones: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z)$ y $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, -z)$. Sin embargo, por impedimentos estéricos, sólo una puede estar ocupada. Por otro lado, de las 16 distancias posibles O4-O3 sólo 4 se dan simultáneamente. El alto número de distancias se debe a la alta multiplicidad de la posición O3 ($32m$) (Figura III.15).

Tanto en la simetría ortorrómbica como en la tetragonal, el defecto intersticial se encuentra unido a 4 átomos La y a 4 átomos O3. Se observa que la distancia O4-O3 más corta sigue teniendo un valor muy similar a la encontrada en otros compuestos por la formación de peróxidos. Con los datos con que contamos, no se puede asegurar ni la presencia ni la ausencia de estos iones peróxido.

La Figura III.28 presenta la evolución de los factores térmicos isotrópicos de todos los elementos presentes en el compuesto. Se observa cómo, a diferencia de lo que ocurre para el La, Ni y los oxígenos que constituyen el armazón estructural, en los que B aumenta de manera similar con la temperatura, para el oxígeno intersticial O4, B aumenta mucho más pronunciadamente. Este hecho pone de manifiesto la mayor movilidad de este oxígeno, lo que hace pensar que pueda ser el principal responsable de la conductividad iónica del sistema. Desde este punto de vista, cabe destacar que los oxígenos O4 sólo están unidos químicamente a los átomos de La, mientras que los oxígenos de red están unidos al La y al Ni, presentando el enlace con O4 un mayor carácter iónico y, por tanto, mayor labilidad.

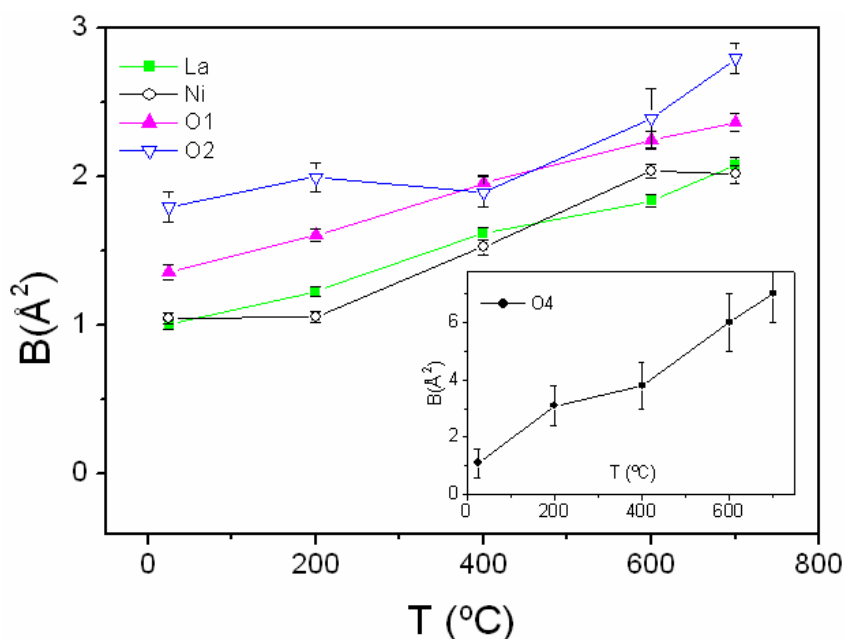


Figura III.28. Variación de los factores térmicos isotrópicos con la temperatura para los elementos: La, Ni, O1, O2(O3) y O4 para el $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

III.5. Análisis dilatométrico

III.5.1. Estudios de sinterización

Algunas de las propiedades a estudiar en un posible cátodo de SOFC se deben medir en muestras densificadas. Para conocer las condiciones óptimas de sinterización del $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ se llevó a cabo el estudio de sinterización en un dilatómetro LINSEIS L75S1550. La pastilla en verde, sin densificar, se obtuvo mezclando aproximadamente 0,5 g de producto con una espátula de polietilenglicol. Tras la adecuada homogeneización mediante molienda, el polvo obtenido se prensó uniaxialmente en una prensa a 3 Tm/cm^2 durante 5 min. La pastilla así obtenida se introdujo en el dilatómetro y se sometió a una rampa de calentamiento de 25 a 1400 °C a una velocidad de $5 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. A partir de los datos de la curva de sinterización (Figura III.29) se obtuvo una temperatura de sinterización óptima de 1350 °C . Un segundo experimento isoterma a 1350 °C determinó un tiempo de permanencia para lograr la máxima densificación a esta temperatura de 4h.

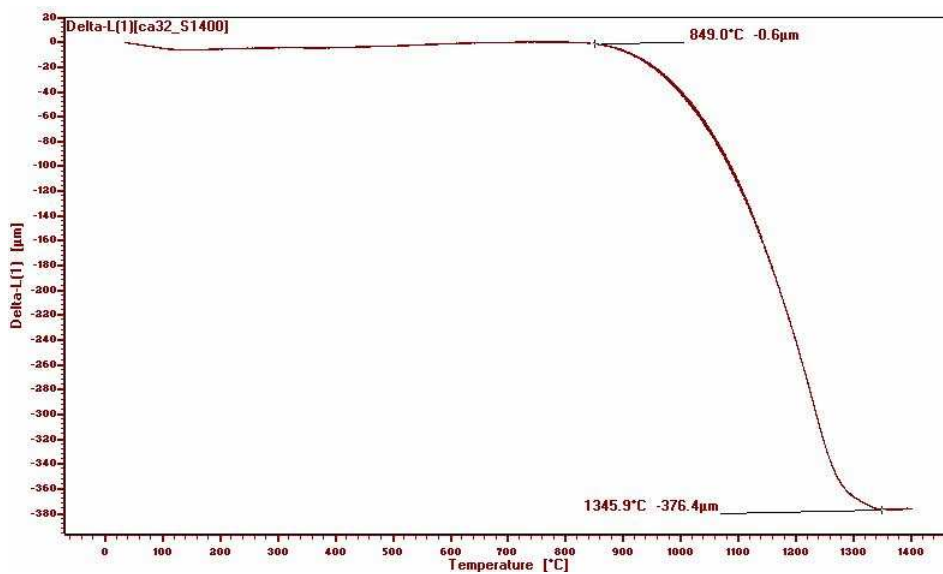


Figura III.29. Curva de sinterización para el compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ obtenida por dilatometría a partir de la muestra en verde

III. 5. 2. Coeficiente de expansión térmica

La determinación del coeficiente de expansión térmica (CET) se llevó a cabo en muestras densas (densidad teórica $\geq 90\%$). Para ello la pastilla densificada con un espesor ≥ 10 mm se calentó en aire a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$ y se mantuvo 4 h a esta temperatura. El valor del CET se obtuvo de la pendiente de la parte lineal de la representación de la expansión relativa ($\Delta L/L_0$) frente a la temperatura (T) (Figura III.30). Para obtener una medida reproducible, el experimento se realizó 4 veces consecutivas para cada pastilla. La Tabla III.11 muestra el valor de CET encontrado a 600, 800 y $1000\text{ }^\circ\text{C}$, reproducible en diferentes ensayos para la composición $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

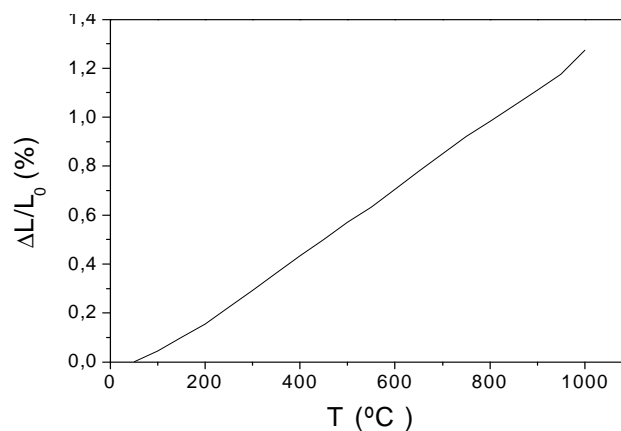


Figura III.30. Variación de la expansión relativa del coeficiente lineal de dilatación con la temperatura en $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

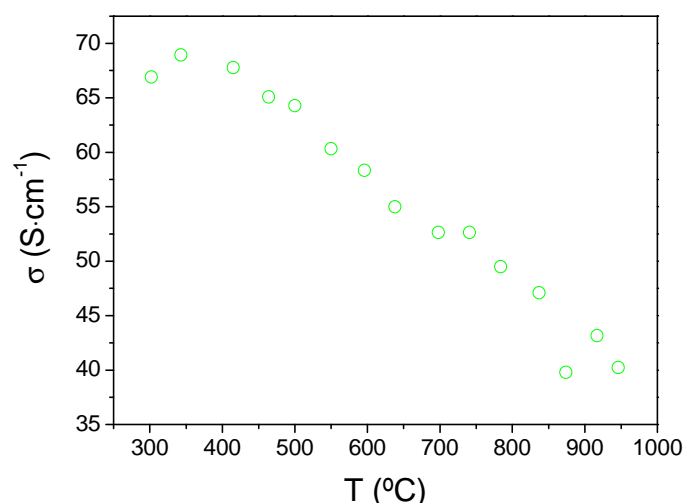
Tabla III.11.Valores de CET para $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ a diferentes temperaturas

T (°C)	600	800	1000
CET (K ⁻¹)	12,14	12,62	12,62

III.6. Propiedades de transporte

III.6.1. Conductividad eléctrica

Las medidas de conductividad se realizaron mediante el método de 4 puntas sobre muestras $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ y $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$. La muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ se midió en aire en el rango de 350-1000 °C y como muestra la Figura III.31, presenta un máximo de conductividad de $69 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ en torno a 400 °C, luego la conductividad disminuye con la temperatura sugiriendo un comportamiento de tipo metálico.

**Figura III.31.** Variación de la conductividad total con la temperatura en la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$

Por otro lado, la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ se midió en aire en un rango de 25-750 °C. La Figura III.32 muestra un cambio en el régimen de conductividad en torno a 400 °C. En este punto, el compuesto presenta su máxima conductividad en $84 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Según la variación de la conductividad con la temperatura observada, por debajo de 400 °C la muestra presenta un comportamiento semiconductor, y por encima, metálico.

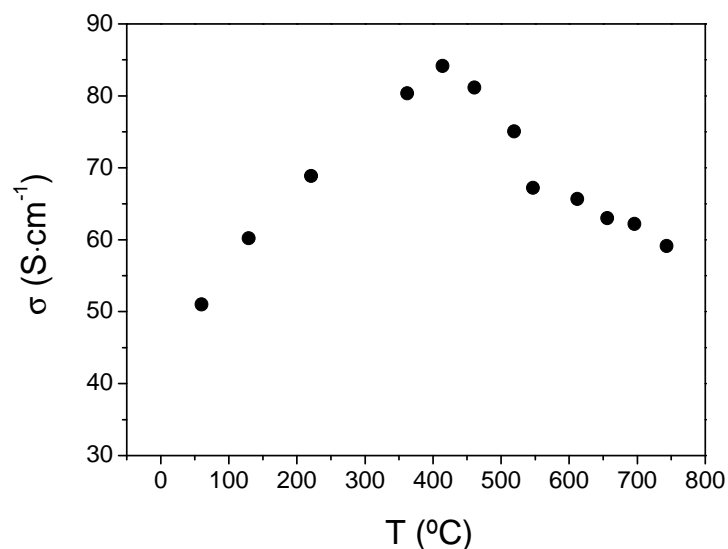


Figura III.32. Variación térmica de la conductividad total medida mediante el método de 4 puntas

Este comportamiento electrónico se puede relacionar con la variación observada en las distancias de enlace Ni-O2 por lo que parece haber una “metalización” a lo largo de la dirección c que provoca un cambio en el comportamiento en el compuesto de semiconductor a metálico (Figura III.33). Este hecho recuerda a las transiciones metal-aislante observadas en perovskitas RNiO_3 en función de la temperatura y del tamaño de la tierra rara²⁷, que también va acompañado de un efecto anómalo de contracción de las distancias de enlace Ni-O.

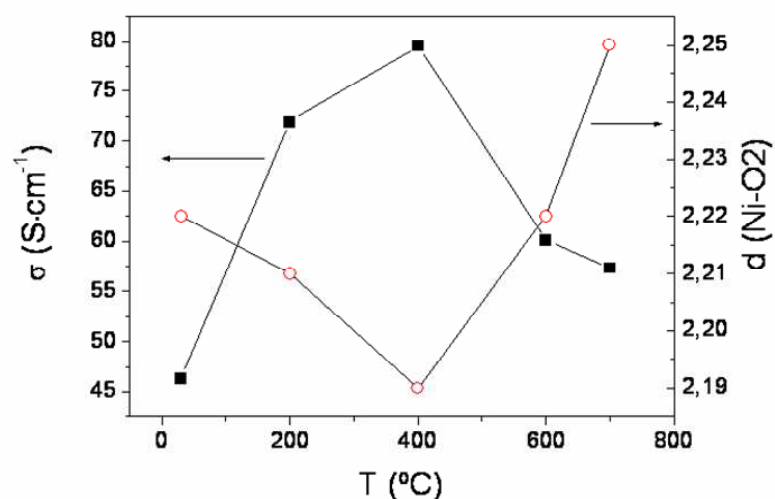


Figura III.33. Relación entre el máximo acortamiento en la distancia Ni-O2 y el máximo de conductividad

²⁷ J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, P. Lacorre, J. B. Torrance, Phys. Rev. B, **46**, 1992, 4414

Otro aspecto a tener en cuenta en la transición es que ésta coincide en temperatura con la pérdida de oxígeno intersticial observada tanto por valoración iodométrica (apartado III.2) como por análisis termogravimétrico (apartado III.3). Algunos autores han encontrado una clara relación entre el comportamiento electrónico presentado por estas muestras y su contenido en oxígeno^{28,29}. Ishikawa *et al*³⁰ asumen que la transición semiconductor-metálico en el $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ es debida al cambio en la concentración de portadores de carga y en la energía de activación, estando la concentración de portadores de carga directamente relacionada con el contenido de oxígeno estequiométrico mediante la ecuación:

$$\Delta n = n_f - n_i = \frac{2 \cdot Z \cdot (\delta_f - \delta_i)}{a \cdot b \cdot c} \quad (\text{III.1})$$

Donde Δn es la variación de portadores de carga, Z es número de fórmulas por celda unidad y que en el caso del $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ es 4 y a , b y c son los respectivos parámetros de la celdilla unidad. Entre 25 y 700 °C nuestro sistema tiene una variación de portadores de carga de $1,235 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$, valor suficientemente alto como para producir una transición metal-semiconductor en la mayoría de los óxidos, según el artículo citado.

Es interesante destacar el aumento de conductividad producido en el compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ al aumentar δ . En la Figura III.34 se comparan las conductividades obtenidas para la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ y $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ en el rango de temperaturas 350-950 °C.

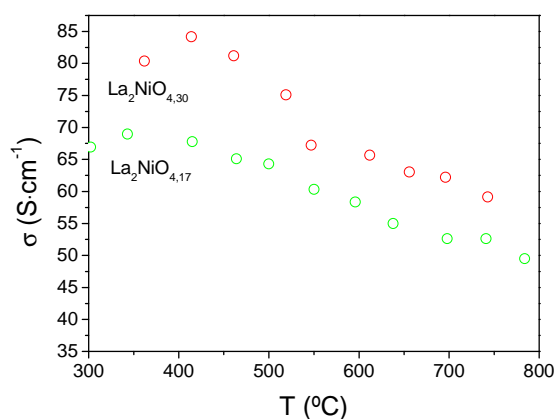


Figura III.34. Comparativa del valor de conductividad en la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ y $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ en el rango de temperatura 350-800 °C

²⁸ S. Nishiyama, D. Sakaguchi, T. Hattori, *Solid State Comm.*, **97**, 1995, 279

²⁹ M. V. Patrakeev, E. N. Naumovich, V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, E. V. Tsipis, P. Nuñez, J. R. Frade, *Solid State Ionics* **176**, 2005, 179

³⁰ K. Ishikawa, W. Shibata, K. Watanabe, T. Isonaga, M. Hashimoto, Y. Suzuki, *J. Solid State Chem.*, **131**, 1997, 275

La mejora en la conductividad inducida por el tratamiento térmico a alta presión de oxígeno (350 °C, 200 bar) se puede explicar también en términos de aumento de portadores de carga positivos en la banda de conducción del Ni. La introducción de exceso de oxígeno en la estructura provoca la oxidación de Ni^{2+} a Ni^{3+} para mantener la neutralidad de carga en el sistema. En este tipo de compuestos, la conductividad electrónica se daba fundamentalmente por saltos (hopping) electrónicos a través de los enlaces $\text{Ni}^{2+}\text{-O-Ni}^{3+}$, por lo que un aumento en la proporción de Ni^{3+} en la estructura debería favorecer la conducción de electrones en el sistema.

III.7. Análisis mediante impedancia compleja

III.7.1. Resultados experimentales

Con objeto de obtener información sobre el mecanismo de reducción de oxígeno en este compuesto, se llevó a cabo la caracterización electroquímica sobre la celda simétrica $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}/8\text{YSZ}/\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Las medidas se realizaron en el rango de temperatura 600-800 °C cada 50 °C en aire y a diferentes presiones parciales de oxígeno (0,2; 0,4; 0,6 y 0,8) utilizándose la técnica de impedancia compleja. Los espectros de impedancia fueron interpretados a partir de un modelo matemático basado en circuitos equivalentes. Los datos experimentales fueron ajustados con el programa Zview³¹, asignándose un valor a cada elemento del circuito equivalente.

a) Medidas en celda simétricas en aire en función de la temperatura

En la Figura III.35 se muestra el efecto de la temperatura sobre los diagramas de impedancia medidos en aire de la celda $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}/8\text{YSZ}/\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. En general, los datos de impedancia incluyen un efecto inductivo a alta frecuencia debido a los cables y equipo de medidas, una resistencia óhmica (a alta frecuencia el diagrama converge en un valor en el eje de abscisas que corresponde a la resistencia del electrolito), así como tres arcos a alta, media y baja frecuencia que contribuyen al espectro de impedancia del electrodo, exceptuando el diagrama de Nyquist correspondiente a 600 °C, donde sólo se distinguen dos arcos. Por tanto, esto indica que la interfase $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}/8\text{YSZ}$ ha de caracterizarse considerando tres arcos que corresponden a tres procesos en serie con diferentes frecuencias de relajación. Probablemente, en el espectro de impedancia medido a 600 °C, los arcos de media y baja frecuencia se encuentren solapados.

³¹ D. Johnson, Zview Program, Version 2.1, Scribner Associates, Inc. Southern Pines, North Carolina, 1990, 2202

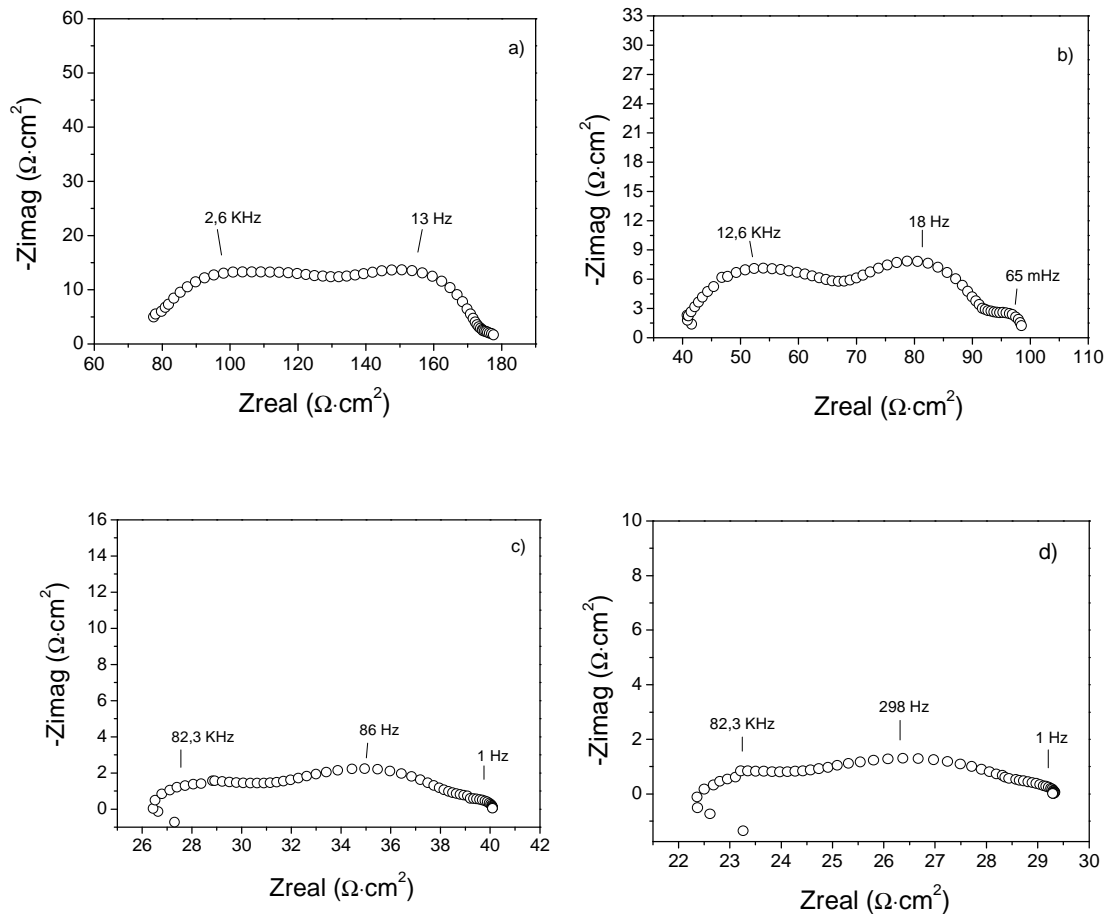


Figura III.35. Diagramas de impedancia de la celda simétrica $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}/\text{YSZ}/\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. medidas en aire a: a) 600 °C, b) 650 °C, c) 750 °C y d) 800 °C

Como se esperaba, se observa un aumento en el tamaño de los arcos con el decrecimiento de la temperatura, exceptuando a 600°C, donde, como ya se ha mencionado anteriormente, el arco de baja está solapado al de media frecuencia. En general, el segundo arco de media frecuencia parece ser el que presenta mayor amplitud en el rango 650-800 °C, dominando el diagrama de impedancias de la interfase $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}/8\text{YSZ}$, y estando, por lo tanto, asociado al proceso más limitante en la reacción de reducción de oxígeno. Sin embargo, a 600°C, el primer arco presenta similar amplitud al segundo, por tanto el proceso asociado a él, se haría más determinante.

b) Medidas en celdas simétricas en atmósferas de oxígeno/nitrógeno en el rango de temperatura 600-800 °C.

En la Figura III.36 se presenta el efecto de la presión parcial de oxígeno en los diagramas de impedancia de la celda $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}/8\text{YSZ}/\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ a 600, 700°C y 800 °C.

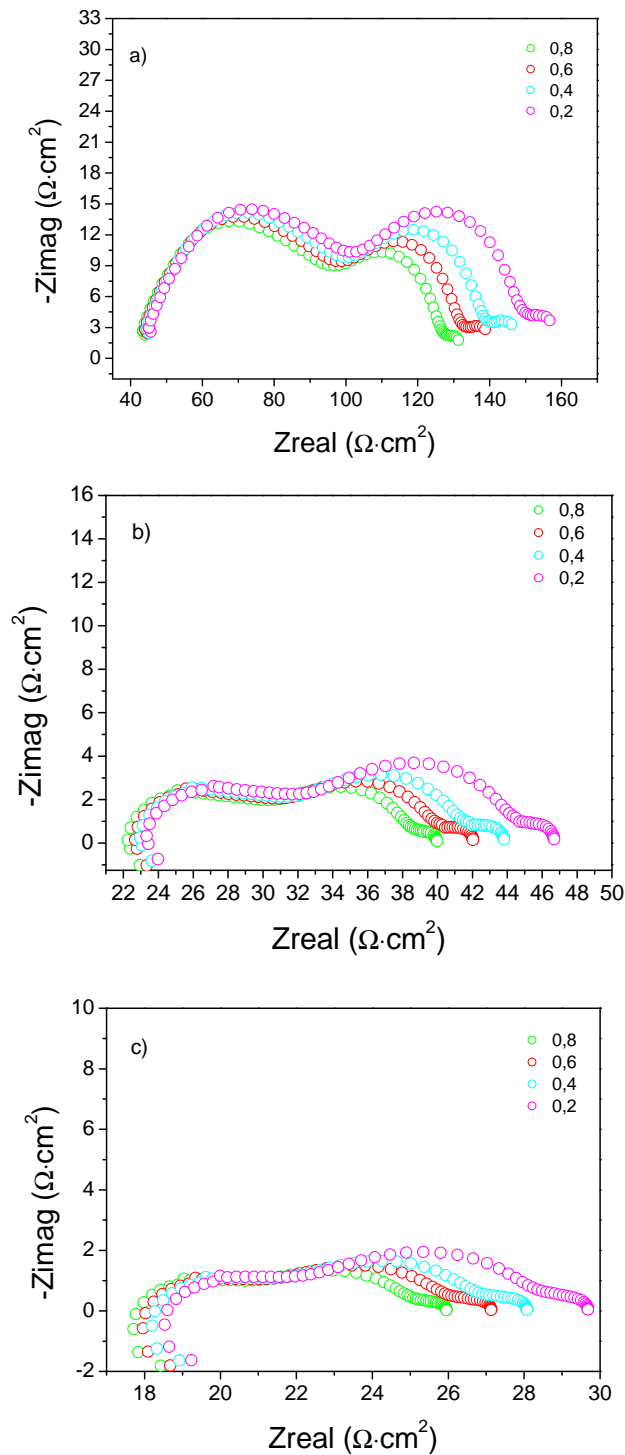


Figura III.36. Diagramas de impedancia de la celda $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}/8\text{YSZ}/\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ medidas a diferentes presiones parciales de O_2 a: a) 600 °C, b) 700 °C y c) 750 °C

Los tres arcos detectados en aire aparecen en todo el rango de presiones parciales medido. En general, el arco de alta frecuencia no muestra casi cambio con la presión parcial de oxígeno, mientras que la amplitud del arco de media frecuencia disminuye con el aumento en la presión parcial de oxígeno. El arco de baja frecuencia, que corresponde al de menor amplitud, se detecta

a temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y en presencia de N_2 , observándose un ligero aumento con la disminución de la presión parcial de oxígeno.

Cabe señalar, que como se ha mencionado anteriormente, el arco de alta frecuencia a 600°C es el dominante en el espectro, sobre todo a medida que aumenta la presión parcial de oxígeno. Esto indicaría que este proceso es más importante en la reacción de reducción de oxígeno a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Por otro lado, al aumentar la temperatura de la celda, el segundo arco se hace más importante predominando en amplitud en el espectro y haciéndose limitante en la reacción de reducción de oxígeno a $T > 600\text{ }^\circ\text{C}$.

Como se ha explicado en el apartado II.8.2, la interpretación de los espectros de impedancia se ha realizado en base al circuito equivalente de tipo $\text{LR}_e(\text{R}_1\text{Q}_1)(\text{R}_2\text{Q}_2)(\text{R}_3\text{Q}_3)$ que recordamos en la Figura III.37

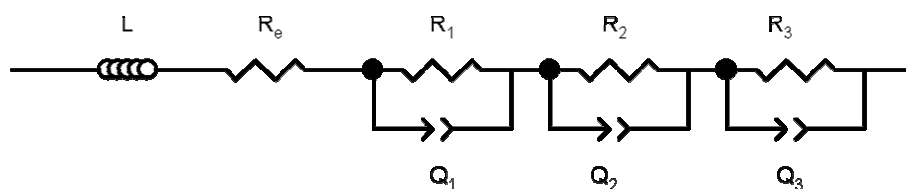


Figura III.37. Circuito equivalente utilizado en el ajuste de datos de simétrica $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

A modo de ejemplo, en la Figura III.38 se presenta el ajuste entre los datos experimentales y calculados utilizando el circuito equivalente descrito en aire, 0,4 y 0,8 atm de O_2 a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Todos los resultados muestran un buen ajuste con el modelo propuesto.

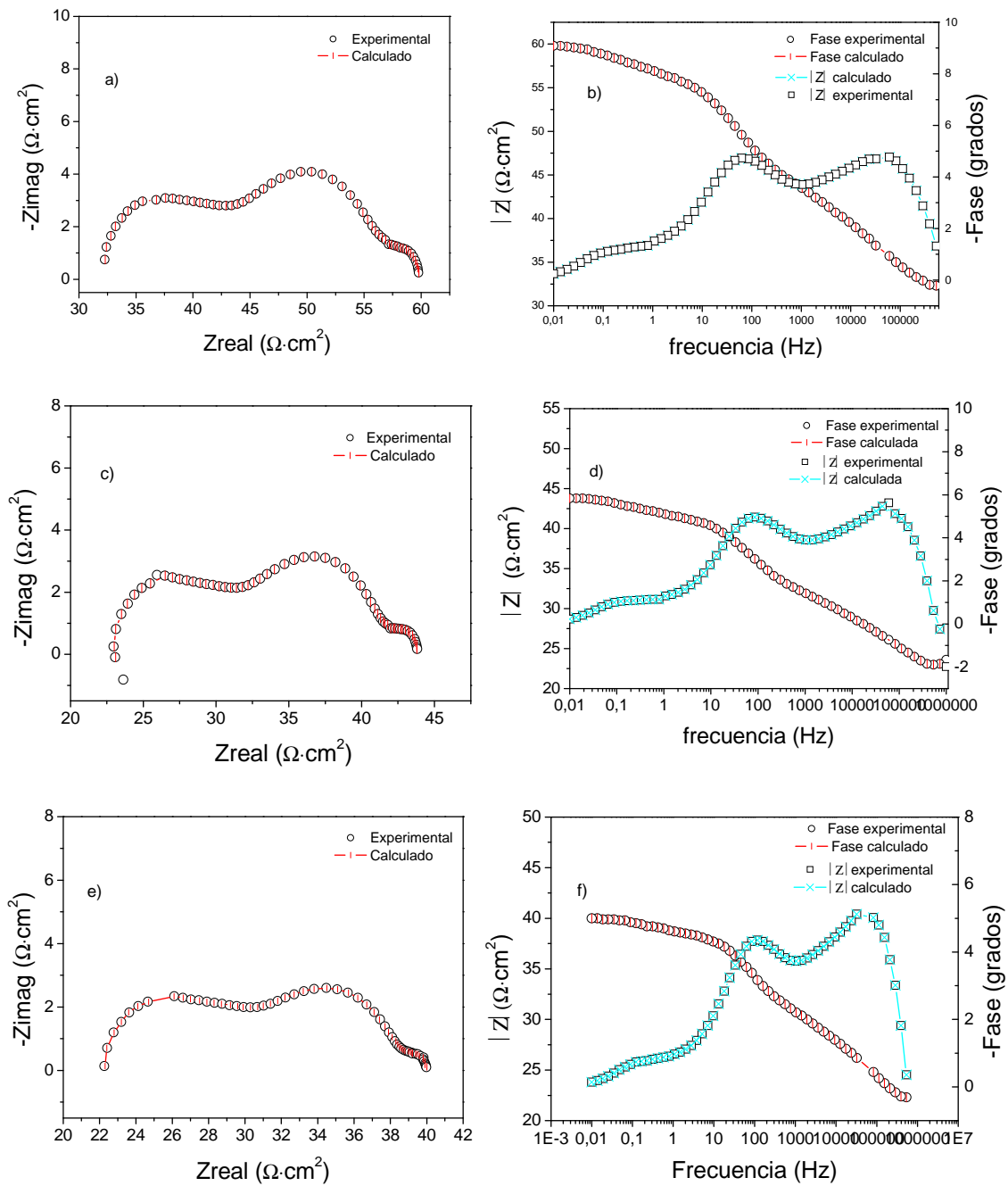


Figura III.38. Ajuste de los resultados a 700 °C en aire: a) Nyquist y b) Bode; a 0,4 pO₂: c) Nyquist y d) Bode y a 0,8 pO₂: e) Nyquist y d) Bode

En la Tabla III.12 se recogen los valores obtenidos del ajuste excluyendo el valor de la inductancia, ya que es debido a cables y equipo de medida y no es característico del compuesto estudiado, y se incluye el valor de la resistencia de área específica (ASR) que es la suma de las resistencias individuales de cada proceso.

Tabla III.12.

Parámetros obtenidos del ajuste utilizando el circuito equivalente (Figura III.7.2.1.) de los datos de impedancia de la celda $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}/\text{YSZ}/\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en aire en función de la temperatura.

Parámetro/T	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C
R_c ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	71	38	29	14	22
R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	32,5	15,4	7,5	3,8	1,3
Q_1 ($(\text{Fs})^{1-n}/\text{cm}^2$)	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
n_1	0,48	0,53	0,48	0,46	0,59
R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	19,7	12,2	6,3	3,3	1,0
Q_2 ($(\text{Fs})^{1-n}/\text{cm}^2$)	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
n_2	0,65	0,66	0,66	0,68	0,67
R_3 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1,91	3,12	1,47	0,78	0,18
Q_3 ($(\text{Fs})^{1-n}/\text{cm}^2$)	0,98	0,17	0,16	0,12	0,05
n_3	0,78	0,75	0,73	0,68	0,80
ASR ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	54,11	30,72	15,27	7,88	2,48

Las resistencias, tanto del electrolito (R_c), como las asociadas a cada uno de los tres procesos detectados R_1 , R_2 y R_3 , tienden a disminuir su valor al aumentar la temperatura. A partir de los valores obtenidos en el ajuste, se ha obtenido la capacidad y frecuencia de relajación de cada proceso utilizando las ecuaciones II.31 y II.32, respectivamente. En las Figuras III.39 y III.40 se representan la frecuencia de relajación y la capacidad de cada proceso, respectivamente, en función de la temperatura en aire. Este tipo de diagramas se ha utilizado anteriormente para estudiar las contribuciones de la celda de ensayo^{32,33}.

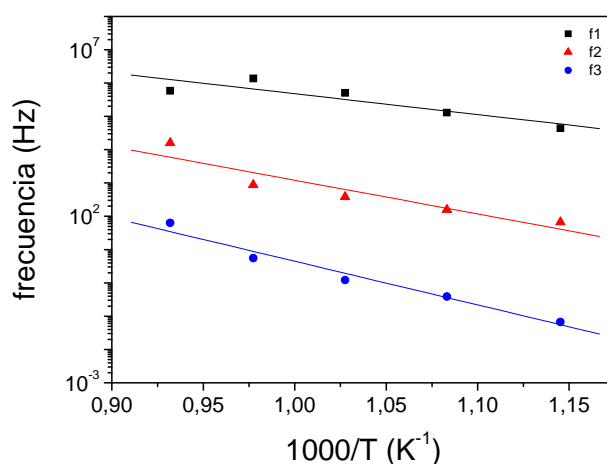


Figura III.39. Representación tipo Arrhenius de las frecuencias de relajación (f) de la celda $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}/8\text{YSZ}/\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en aire en función de la temperatura

³² H. Zhao, L. Huo, S. Gao, J. Power Sources **125**, 2004, 149

³³F. Mauvy, C. Lalanne, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, H. Zhao, L. Huo, P. Stevens, J. Electrochem. Soc., **153**, 2006, A1547

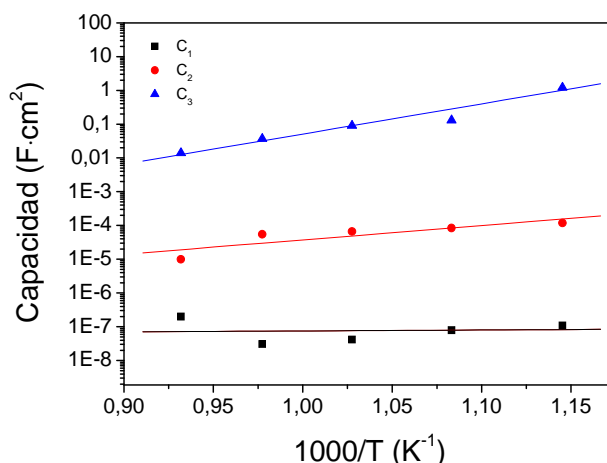


Figura III.40. Dependencia térmica de la capacidad para el electrodo $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ depositado sobre 8YSZ

Se puede observar cómo la frecuencia de relajación de los tres procesos aumenta al aumentar la temperatura, lo que indica que todos los procesos se ven favorecidos con la temperatura. En relación con los elementos capacitivos, se observa una escasa variación de C_1 con la temperatura con valores próximos a $10^{-7} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$, lo cual indica que este elemento no puede asignarse exclusivamente a una doble capa, por lo que puede deberse a una contribución de transferencias de iones O^{2-} en la interfase. Por otro lado, C_2 y C_3 muestran una mayor dependencia con la temperatura con valores del orden de $10^{-5} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $10^{-2} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente. Esto hace que estos elementos puedan asignarse a fenómenos asociados a los electrodos.

La energía de activación asociada a cada uno de los procesos del electrodo se puede obtener a partir de la representación tipo Arrhenius de la resistencia en función de la temperatura. En la Figura III.41 se observa que la energía de activación del primer arco en aire, es la mayor con un valor de 1,26 eV, mientras que la correspondiente al segundo y tercer es menor con valores de 1,16 y 0,84 eV, respectivamente. Los datos de la bibliografía relativos a estudios de la interfase $\text{La}_2\text{NiO}_4/8\text{YSZ}$ muestran resultados de energía de activación similares a los aquí obtenidos^{33,34}. Además, cabe señalar que en el cátodo más comúnmente utilizado, LSM/8YSZ, los valores de energía de activación en aire de los procesos asociados a la reacción de reducción de oxígeno están comprendidos entre 1,39-0,9 eV³⁵.

³⁴ G. Amow, I. J. Davidson, S. J. Skinner, *Solid State Ionics*, **177**, 2006, 1205

³⁵ N.T. Hart, N. P. Brandon, M. J. Day, J. E. Shemilt, *J. Mater. Sci.*, **36**, 2001, 1077

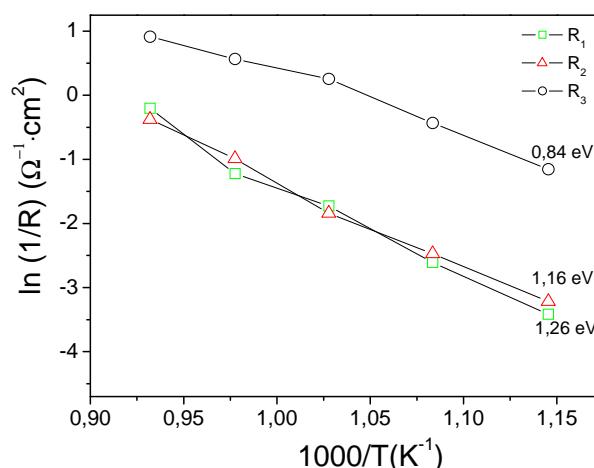


Figura III.41. Representación Arrhenius de la resistencia individual de cada proceso a alta (R_1), media (R_2) y baja (R_3) en aire

Para poder determinar la naturaleza de los procesos que ocurren en la interfase $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}/8\text{YSZ}$, es necesario determinar cómo están afectados por la presión parcial de oxígeno. En la Tabla III.13 se resumen los resultados obtenidos en función de P_{O_2} a 700 °C. Se ha elegido una temperatura intermedia, ya que en todo el rango de temperaturas estudiado (600-800 °C) se observa la misma tendencia.

Tabla III.13.

Parámetros obtenidos del ajuste de los datos de impedancia de la celda $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}/\text{YSZ}/\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ a 700 °C en función de la presión parcial de oxígeno

Parámetro/P (atm)	0,8	0,6	0,4	0,2
R_c ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	21	21	21	21
R_1 ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	5,08	5,18	5,37	5,62
Q_1 ($(\text{Fs})^{1-n}/\text{cm}^2$)	$6,9\cdot 10^{-5}$	$6,5\cdot 10^{-5}$	$6,8\cdot 10^{-5}$	$7,2\cdot 10^{-5}$
n_1	0,53	0,53	0,53	0,52
R_2 ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	4,09	4,60	5,08	6,30
Q_2 ($(\text{Fs})^{1-n}/\text{cm}^2$)	$1,0\cdot 10^{-3}$	$1,0\cdot 10^{-3}$	$9,8\cdot 10^{-4}$	$1,0\cdot 10^{-3}$
n_2	0,66	0,65	0,65	0,63
R_3 ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	0,56	0,85	0,92	0,78
Q_3 ($(\text{Fs})^{1-n}/\text{cm}^2$)	0,40	0,29	0,29	0,39
n_3	0,82	0,78	0,79	0,89
ASR ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	9,73	10,63	11,37	12,70

La resistencia del electrolito, R_c , no se ve prácticamente afectada por la variación de presión de oxígeno, manteniéndose en un valor de $21 \Omega\cdot\text{cm}^2$ a todas las presiones estudiadas. Esto está de acuerdo con el hecho de que el electrolito es un conductor puramente iónico. Los parámetros correspondientes al primer circuito (R_1, Q_1) prácticamente no presentan cambio con la presión

parcial de oxígeno. La mayor influencia de la presión parcial de oxígeno se observa en la resistencia del segundo arco, que aumenta al disminuir el contenido en oxígeno, mientras que la influencia en el tercer arco es casi despreciable. A partir de los valores obtenidos de Q , y n de cada circuito se obtuvo el valor del elemento capacitivo para cada uno de los procesos involucrados en la reacción de reducción de oxígeno. En la Figura III.42 se observa que no se percibe casi variación en los elementos capacitivos con la presión parcial de oxígeno, obteniéndose valores de capacidad de 10^{-8} , 10^{-5} , 10^{-1} $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ para el primer, segundo y tercer proceso, respectivamente. Tampoco se observa variación de las frecuencias de relajación con la presión parcial de oxígeno obteniéndose valores en el rango de 10^5 , 10^3 , 10^2 Hz, para el primer segundo y tercer arco, respectivamente.

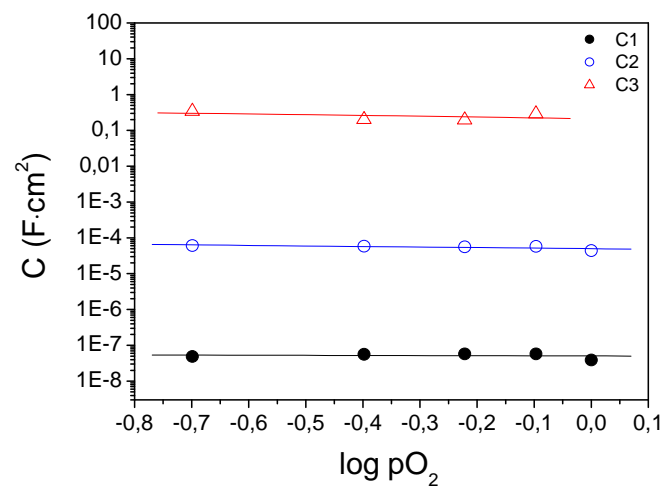


Figura III.42. Dependencia de la capacidad con la presión parcial de oxígeno para el electrodo $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ depositado sobre 8YSZ a 700 °C

El parámetro más comúnmente utilizado para determinar los procesos determinantes en la reacción de reducción de oxígeno es la resistencia del electrodo en función de la temperatura y la presión parcial de oxígeno. La resistencia total del electrodo decrece con el incremento de la presión parcial de oxígeno según la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{R_p} \propto P_{\text{O}_2}^m \quad (\text{III.2})$$

El valor de m da información relativa a las especies involucradas en la reacción del electrodo, y se han encontrado distintas relaciones entre la resistencia y la presión parcial de oxígeno^{36,37}:



el oxígeno molecular está envuelto en el proceso



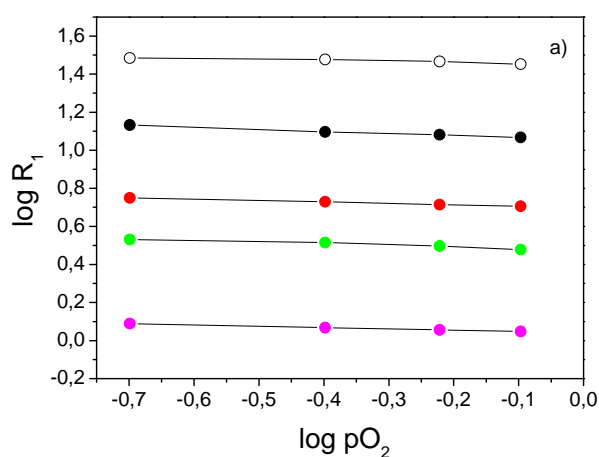
el oxígeno atómico está implicado en el proceso



el control del proceso se atribuye a una transferencia de carga.

Algunos autores han obtenido una dependencia de $m = 3/8$ (0,375), que interpretan como que la reacción está controlada por la difusión de átomos de oxígeno en la interfase, seguida de una transferencia de carga^{38,39}.

En la Figura III.43 se presenta el efecto de la presión parcial de oxígeno en los elementos resistivos, R_1 , R_2 y R_3 en $\Omega \cdot \text{cm}^2$ determinados a partir del ajuste del circuito equivalente de la interfase $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}/8\text{YSZ}$ a 600, 650, 700, 750 y 800°C.



³⁶ F. Mauvy, C. Lalanne, J.-M. Bassat, E. Bohem, J. P. Manaud, P. Dordor, J. C. Grenier, *Solid State Ionics*, **158**, 2003, 17

³⁷ H. Zhao, L. Huo, S. Gao, *J. Power Sources*, **125**, 2004, 149

³⁸ Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1987, 2656

³⁹ Da Yu Wang and A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1979, 1155

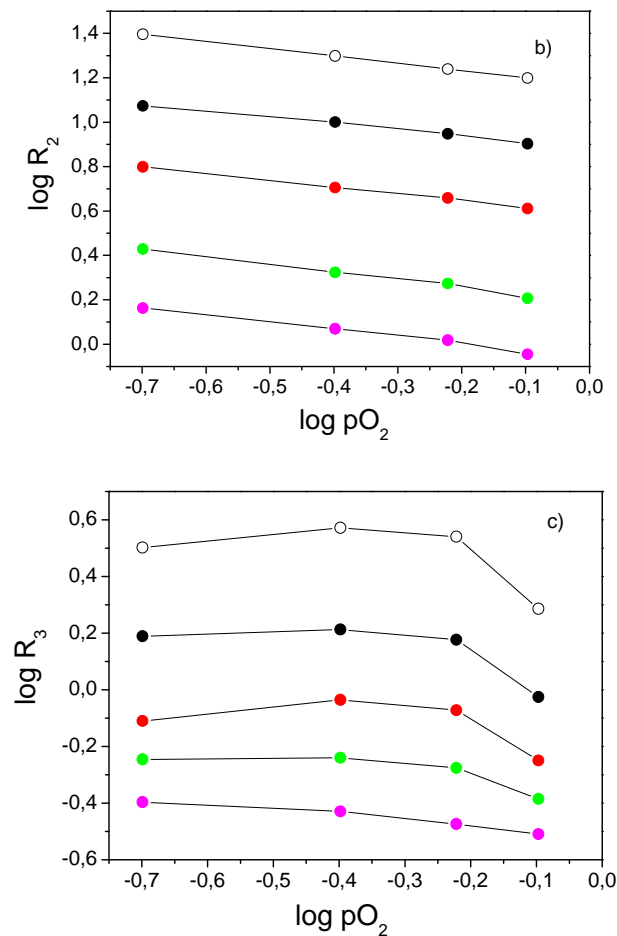


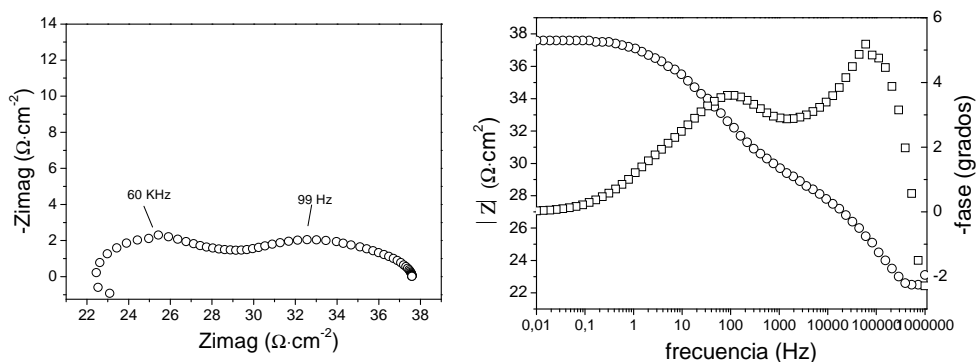
Figura III.43. Variación de los elementos resistivos: a) R_1 , b) R_2 y c) R_3 con la presión parcial de oxígeno en la interfase $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -8YSZ a 600(○), 650(●), 700(●), 750(●) y 800 (●) °C: a) R_1 , b) R_2 y c) R_3

En la interfase $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ /8YSZ observamos cómo todas las resistencias disminuyen con la temperatura. Por otro lado, R_1 es independiente de la presión parcial de oxígeno, R_2 aumenta al disminuir la presión parcial de oxígeno y en R_3 , debido a su pequeño valor, (es el elemento resistivo con mayor error relativo) no puede observarse una clara dependencia con la presión parcial de oxígeno. De la pendiente de las rectas se ha obtenido m en el rango de temperatura estudiado de 600-800°C para los procesos 1 y 2. Los valores obtenidos fueron $m = 0,05-0,10$ para el proceso 1 y $m = 0,28-0,36$ para el proceso 2.

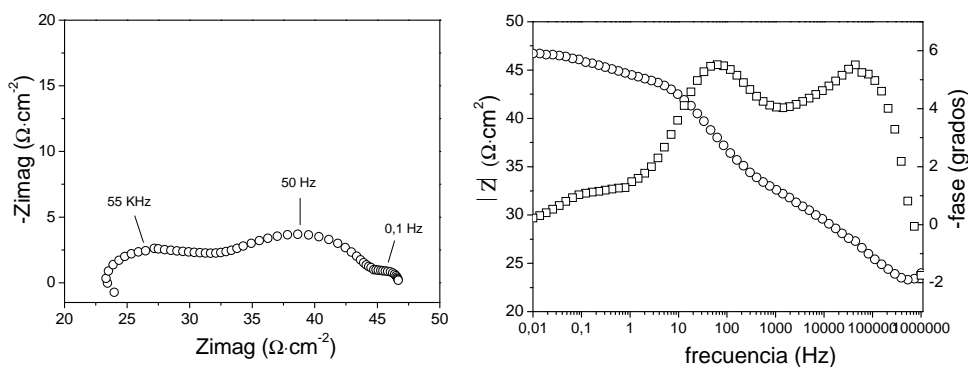
Para determinar el efecto de la presión de oxígeno en el tercer proceso fue necesario estudiar los diagramas de Nyquist y Bode en ausencia de oxígeno y compararlo con diferentes presiones parciales de O_2 : 0,2 y 1 de a 700 °C. En la Figura III.44 se observa que el arco correspondiente a bajas frecuencias asociado al tercer proceso no aparece a altos contenidos de O_2 (1 pO₂). A medida que disminuimos la presión parcial de oxígeno a 0,2 el tercer proceso comienza a poder

ser detectado tanto en el diagrama de Nyquist como en el de Bode a 0,1 Hz, hasta que en ausencia total de oxígeno la importancia de este último proceso aumenta muchísimo, haciéndose predominante frente a los otros dos y apareciendo a 0,6 Hz. El tercer proceso está, por tanto, altamente influenciado por la presión parcial de oxígeno, pudiendo ser relacionado con reacciones de disociación-adsorción del oxígeno molecular en la interfase.

a)



b)



c)

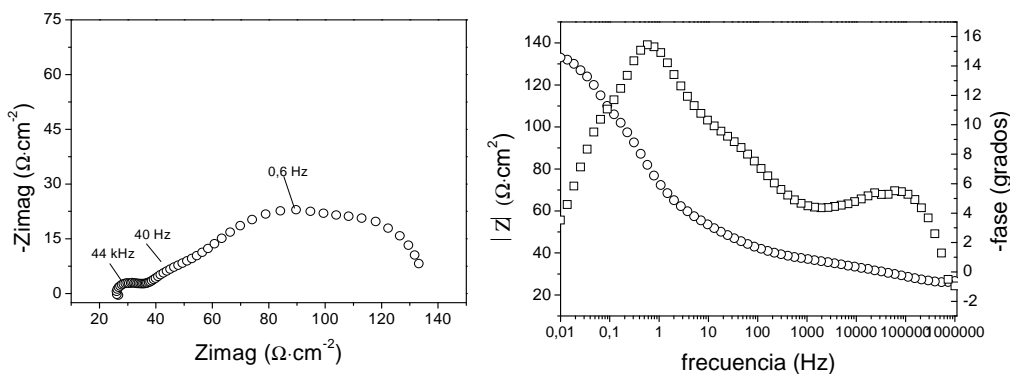


Figura III.44. Diagramas de Nyquist y Bode a 700 °C a diferentes presiones parciales de oxígeno: a) 1; b) 0,2 y c) ausencia de oxígeno

De acuerdo a estos valores, el primer proceso a alta frecuencia no está asociado ni con procesos de transferencia de carga ni difusivos al no depender de la presión parcial de oxígeno, el segundo proceso a media frecuencia podría estar asociado a la difusión de los átomos de oxígeno dentro de la interfase seguido de una transferencia de carga y el tercero a procesos de disociación-adsorción del oxígeno molecular sobre la superficie del electrodo. Sin embargo, para caracterizar cada proceso adecuadamente es necesario tener en cuenta varios factores que analizaremos detalladamente en el siguiente apartado.

III.7.2. Interpretación de los procesos

a) Proceso 1

El estudio de la variación de los parámetros con la temperatura muestra que la resistencia disminuye al aumentar de temperatura, mientras que no se observa variación en la capacidad. Por otro lado, el estudio del efecto de la presión parcial de oxígeno muestra que no hay influencia de P_{O_2} en ninguno de los parámetros presentando valores de capacidad del orden de $10^{-8} \text{ F}\cdot\text{cm}^2$ en el rango estudiado. Estos resultados indican que el arco a altas frecuencias no puede ser asignado a la doble capa de electrodo estando relacionado con reacciones de transferencia de iones oxígeno a través de la interfase electrolito/electrodo. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por otros autores en electrodos de tipo $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ⁴⁰ y para LSM/YSZ⁴¹.

b) Proceso 2

El estudio de la variación térmica de los parámetros asociados a este proceso muestra que la resistencia tiende a disminuir al aumentar la temperatura, mientras que la capacidad aumenta ligeramente. Por otro lado, el estudio del efecto de la presión parcial de oxígeno revela una ligera dependencia en la resistencia que disminuye al aumentar la presión parcial de oxígeno, pero no se ve influencia en el valor de capacidad ($10^{-4} \text{ F}\cdot\text{cm}^2$). De la relación de la resistencia con la presión parcial de oxígeno se ha obtenido un valor de m de 0,20-0,36, lo cual se puede interpretar como

⁴⁰ F. Mauvy, C. Lalanne, J. M. Bassat, J.C. Grenier, H. Zhao, P. Dordor, Ph. Stevens, J. Eur. Ceram. Soc., **25**, 2005, 2669

⁴¹ M. J. Jorgensen, M. Morgensen, J. Electrochem. Soc., **148**, 2001, A433

una asociación de procesos en el que intervienen reacciones de transferencia de carga y difusión de los iones generados⁴².

c) Proceso 3

Este proceso es el que corresponde al arco de menor amplitud, obteniéndose los valores de resistencia más pequeños y, por tanto, con mayor error. La resistencia disminuye con la temperatura y se han obtenido valores de capacidad elevados en el rango 10^{-1} - 10^{-2} F·cm². Por otro lado, se ha observado que el proceso está altamente influenciado por la presión de oxígeno haciéndose predominante frente a los otros dos procesos en ausencia de oxígeno. Mauvy *et al.*³, detectan un arco a bajas frecuencias la interfase $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}/8\text{YSZ}$ que atribuyen a un fenómeno de disociación-adsorción de oxígeno molecular en el electrodo. Según nuestros datos, este arco podría ser debido, efectivamente, a este fenómeno.

d) Proceso Global

Los tres procesos estudiados se producen en la interfase, dando lugar a una resistencia de polarización resultante de la suma de las resistencias asociados a cada proceso. En general, se observa que la resistencia de polarización disminuye con la temperatura, obteniéndose un valor de la energía de activación en aire de 1,2 eV (Figura III.44).

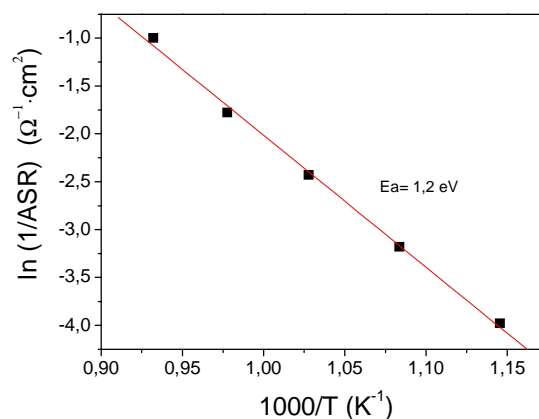


Figura III.44. Representación tipo Arrhenius de la variación de ASR con la temperatura en aire

⁴² S. P. S. Badwal, H. J. de Bruin, A. D. Franklin, *Solid State Ionics*, **9**, 1983, 973

Por otro lado, de la pendiente de la recta de a variación de la resistencia específica ($\Omega\cdot\text{cm}^2$) con la presión parcial de oxígeno (Figura III.45) se obtuvo un valor de $m = 0,2-0,3$ lo que supone que el proceso se ve ligeramente afectado por la presión parcial de oxígeno.

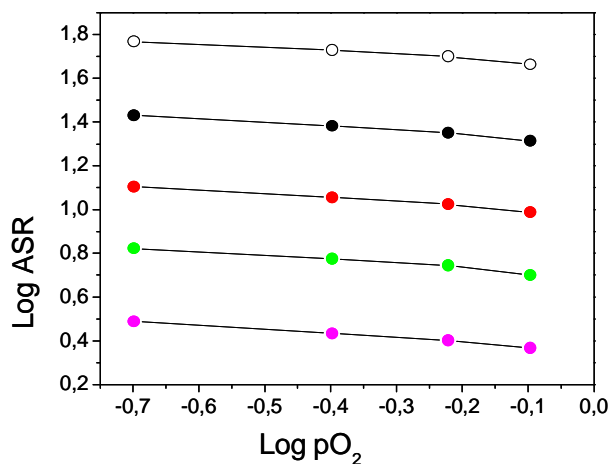


Figura III.45. Variación de ASR con la presión parcial de oxígeno en la interfase $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -8YSZ a 600(○), 650(●), 700(●), 750(●) y 800(●) °C

La energía de activación apenas varía con la variación de la presión parcial de oxígeno (Figura III.46), aunque existe una ligera tendencia a aumentar al aumentar la presión de oxígeno desde 1,2 eV en aire a 0,8 $p\text{O}_2$ de manera similar a lo observado para el proceso 2. Este proceso es, además, el que mayor valor de impedancia tiene, presentándose como el proceso limitante en la interfase $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}/8\text{YSZ}/\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ a altas presiones parciales de oxígeno.

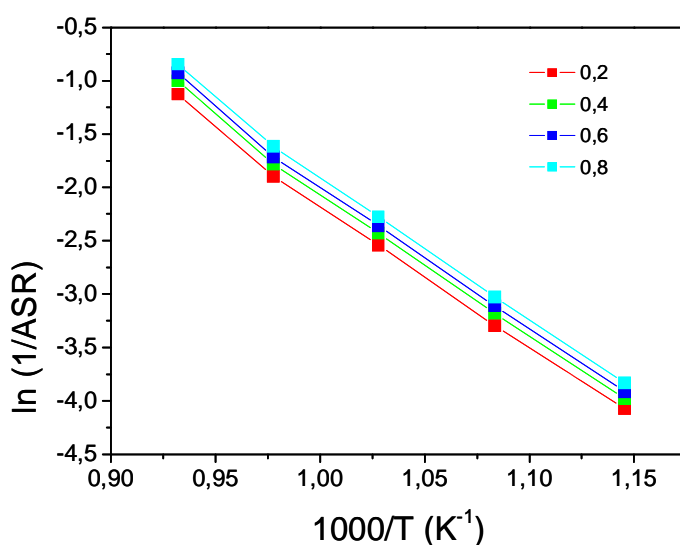


Figura III.46. Representación Arrhenius de la variación térmica de ASR a diferentes presiones parciales de oxígeno

III.8. Resumen y valoración

En este capítulo se ha analizado el compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ como posible cátodo en SOFC. La estructura cristalina a temperatura ambiente se ha definido en el grupo espacial ortorrómbico $Fmmm$, tanto en la muestra tratada a alta presión de oxígeno ($\delta = 0,30$), como en la muestra sin tratar ($\delta = 0,17$). Los oxígenos intersticiales se han localizado por análisis de Fourier de diferencia en la posición (0,2435; 0,2447; 0,2513) muy similar a la posición ($1/4, 1/4, z \approx 1/4$) descrita por Jorgensen *et al.*[†]. Estos oxígenos están situados entre dos capas LaO que constituyen la lámina con estructura tipo cloruro sódico del material. Si bien la naturaleza de los oxígenos intersticiales no está del todo clara, hemos encontrado evidencias que indican la oxidación de cierta cantidad de Ni^{2+} a Ni^{3+} con la inserción de oxígeno en el sistema.

El análisis de la evolución de la estructura con la temperatura (25-700 °C) en aire del compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$, analizado por primera vez en esta Tesis, muestra una transición de simetría del grupo espacial ortorrómbico $Fmmm$ al tetragonal $F4/mmm$ a 156 °C, cuya reversibilidad viene determinada por la cantidad de oxígeno no estequiométrico presente en la muestra. Se observa un incremento de los parámetros de red debido a la expansión térmica que se refleja en un incremento general en las distancias de enlace. Sin embargo, la distancia Ni-O axial muestra un comportamiento anómalo, disminuyendo con la temperatura hasta 400 °C donde alcanza su mínimo valor para luego aumentar. Esta conducta se puede relacionar con la variación térmica de la conductividad total que tiene un comportamiento semiconductor desde 25 hasta 400 °C donde muestra su máximo valor ($84 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) y después adquiere un comportamiento metálico hasta 700 °C, lo que se puede explicar como una “metalización” a lo largo de la dirección c similar a las transiciones metal-aislante observadas en las perovskitas RNiO_3 en función de la temperatura y del tamaño de la tierra rara

Los coeficientes de expansión térmica obtenidos para este compuesto entre 600 y 1000 °C varían entre $12,14 \times 10^{-6}$ y $12,62 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ valores muy similares a los presentados por los componentes habituales en SOFC.

Las medidas de impedancia compleja muestran que la reacción de reducción de oxígeno en la interfase $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -8YSZ está caracterizada por tres procesos: El proceso a altas frecuencias (proceso 1) está asociado a reacciones de transferencia de iones en la interfase electrodo/electrolito; el proceso a medias frecuencias (proceso 2), a difusión y transferencia de

carga en el electrodo, y el proceso a bajas frecuencias (proceso 3), a reacciones de disociación-adsorción del oxígeno molecular. El proceso limitante a altas presiones de oxígeno parece ser el proceso 2, mientras que a muy bajas presiones de oxígeno superiores a 0,2 parece que es el proceso 3.

La resistencia específica, ASR, disminuye con la temperatura y la energía de activación del proceso global tiene valores en torno a 1,2 eV, lo que coincide con lo obtenido por otros autores.

El compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ presenta, por tanto, propiedades interesantes como cátodo en SOFC aunque ciertas propiedades como la conductividad eléctrica y la resistencia de área específica a la temperatura de trabajo deseada (~ 700 °C) deban ser mejoradas mediante dopado y/o utilizando otros electrolitos que presenten mejores conductividades iónicas a estas temperaturas (LSGM o CGO).

Capítulo IV- El sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$

INTRODUCCIÓN

Dentro de la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$, el extremo de ésta con $x = 1$, con estructura tipo K_2NiF_4 , ha sido muy estudiado debido a sus propiedades como superconductor de alta temperatura^{1,2,3,4,5,6,7}. Sin embargo, en los últimos años el interés centrado en el sistema ha sido debido al estudio de las posibles aplicaciones de sus componentes como cátodos en pilas de combustible de óxido sólido. No obstante, a pesar de que existen estudios relativos a las propiedades de transporte de esta serie a alta temperatura^{8,9,10} nosotros no se tiene constancia de que exista un análisis exhaustivo de su estructura cristalina, ni a temperatura ambiente ni a alta temperatura.

El objeto de este capítulo es estudiar las posibilidades del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ como posible cátodo en IT-SOFC. Para ello, se va a analizar el efecto del dopaje con Cu en la estructura cristalina y en las propiedades de transporte. Con este objeto, se han realizado estudios estructurales mediante difracción de rayos X y neutrones, medidas del coeficiente de expansión térmica (CET), conductividad total e impedancia compleja.

De entre todos los materiales estudiados, el compuesto $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ presenta los mejores valores de conductividad total con un máximo de $82 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Además, los valores de CET ($\sim 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) son similares a los de los electrolitos habitualmente utilizados en SOFC. Estas características hacen pensar en este compuesto como el que mejores propiedades presenta, *a priori*, como posible cátodo para SOFC de la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x > 0$). Por este motivo, el material con $x = 0,4$ ha sido estudiado en mayor profundidad; se han llevado a cabo por primera vez estudios de difracción de neutrones a alta temperatura en aire, y estudios de estabilidad de la conductividad total a $750 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura ideal de trabajo de una SOFC.

¹ J. B. Goodenough, Mat. Res. Bull., **8**, 1973, 423

² A. N. Christensen, B. Lebech, Acta Chemica Scandinavica **44**, 1990, 902

³ A. Ghosh, S. Hazra, Solid State comm., **106**, 1998, 677

⁴ G. J. Xu, Q. R. Pu, B. Liu, R. H. Tao, G. S. Wang, Z. J. Ding, J.-C. Grivel, N. H. Andersen, Physical Rev., B, **69**, 2004, 1045

⁵ A. M. George, I. K. Gopalakrishnan, M. D. Karkhanavala, Mat. Res. Bull., **9**, 1974, 721

⁶ A. O. Gogolin, A. S. Ioselevich, Solid State Comm., **80**, 1991, 1025

⁷ N. Hieda, S. Nishiyama, K. Shinozaki, N. Mizutani, Solid State Ionics, **49**, 1991, 85

⁸ F. Mauvy, J. M. Bassat, E. Boehm, P. Dordor, J. P. Loup, Solid State Ionics, **158**, 2003, 395

⁹ V. V. Kharton, E. V. Tsipis, A. A. Yaremchenko, J. R. Frade, Solid State Ionics, **166**, 2004, 327

¹⁰ E. Bohem, J.-M. Bassat, M. C. Steil, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier, Solid State Sci., **5**, 2003, 973

IV.1. Síntesis de la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$

La síntesis de esta serie se llevó a cabo mediante la ruta nitrato-citrato descrita en el apartado II.1.2 para las composiciones $x = 0,2; 0,4; 0,6$ y 1 , a partir de los siguientes reactivos: La_2O_3 , CuO , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ácido cítrico y HNO_3 . La resina formada por deshidratación a $100\text{ }^\circ\text{C}$ se calcinó a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5h. Los precursores así obtenidos se molieron y calcinaron a $950\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 h en aire. El compuesto $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ una vez sintetizado se trató a alta presión de oxígeno en un horno VAS. El tratamiento utilizado fue de $350\text{ }^\circ\text{C}$ a 200 bares de presión de oxígeno durante 12h.

IV.2. Caracterización química y morfológica

El análisis químico mostró que la relación catiónica obtenida experimentalmente coincide con la esperada teóricamente, de modo que no se observa deficiencia de lantano en la estructura y, por tanto, no se espera la formación de vacantes catiónicas de lantano y/o níquel o cobre en estos materiales (Tabla IV.1)

Tabla IV.1.

Porcentajes metálicos obtenidos para la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$

Elemento	Composición nominal				
	$x = 0$	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,6$	$x = 1$
La (%)	64	66	68	68	65
Ni (%)	13	11	9,3	6,4	0,001
Cu (%)	0,001	3	5,6	8,6	15
x experimental	0,00	0,21	0,37	0,57	1,00

En la Tabla IV.2 se resumen los resultados del análisis iodométrico

Tabla IV.2.

Variación del contenido de oxígeno intersticial en función del contenido de Cu

Compuesto	δ (sin tratar)
$x = 0$	0,16
$x = 0,2$	0,10
$x = 0,4$	0,06
$x = 0,6$	0,06
$x = 1$	0,02

La Figura IV.1 pone de manifiesto que, al aumentar el contenido de cobre, δ disminuye. Esto se debe a que el sistema pierde capacidad de neutralizar el exceso de carga producido por la introducción de oxígeno, como consecuencia de la menor tendencia a oxidarse del Cu^{2+} respecto al Ni^{2+} .

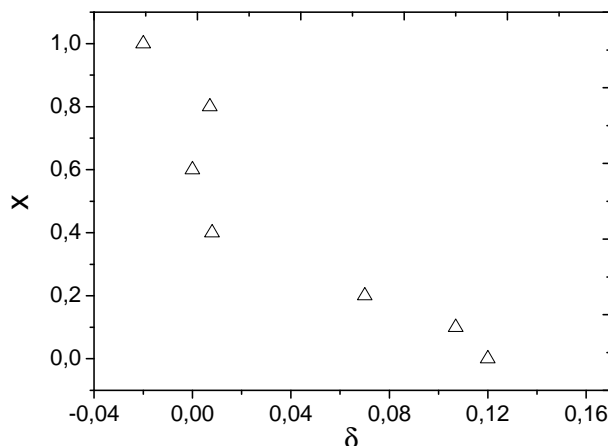


Figura IV.1. Exceso de oxígeno (δ) en función del contenido de cobre en el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$)

El análisis iodométrico de la muestra $x = 0,4$ tratada a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y 200 bar muestra que los oxígenos intersticiales en la muestra tras el tratamiento aumentan a $0,16$ por fórmula unidad.

Los datos de tamaño de partícula obtenidos por granulometría muestran una distribución unimodal de los tamaños de partícula para todos los compuestos estudiados. Los diámetros al 10, 50 y 90 % para cada compuesto se resumen en la Tabla VI.3.

Tabla VI.3.

Diámetros de partícula al 10, 50 y 90 % para el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$

Composición	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
$x = 0$	2,43	3,40	4,52
$x = 0,4$	3,54	5,64	7,72
$x = 0,6$	4,43	7,22	10,07
$x = 1$	5,47	9,12	12,64

Se observa un claro aumento del tamaño de partícula con el contenido de cobre (a partir de este momento se nombrará como Cu para facilitar su escritura). Este crecimiento de las partículas también se observa mediante SEM, que muestra la formación de agregados que dejan una porosidad interconectada en el sistema (Figura IV.2). Es importante destacar que la síntesis de todos los compuestos se ha realizado en las mismas condiciones, $950\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 h.

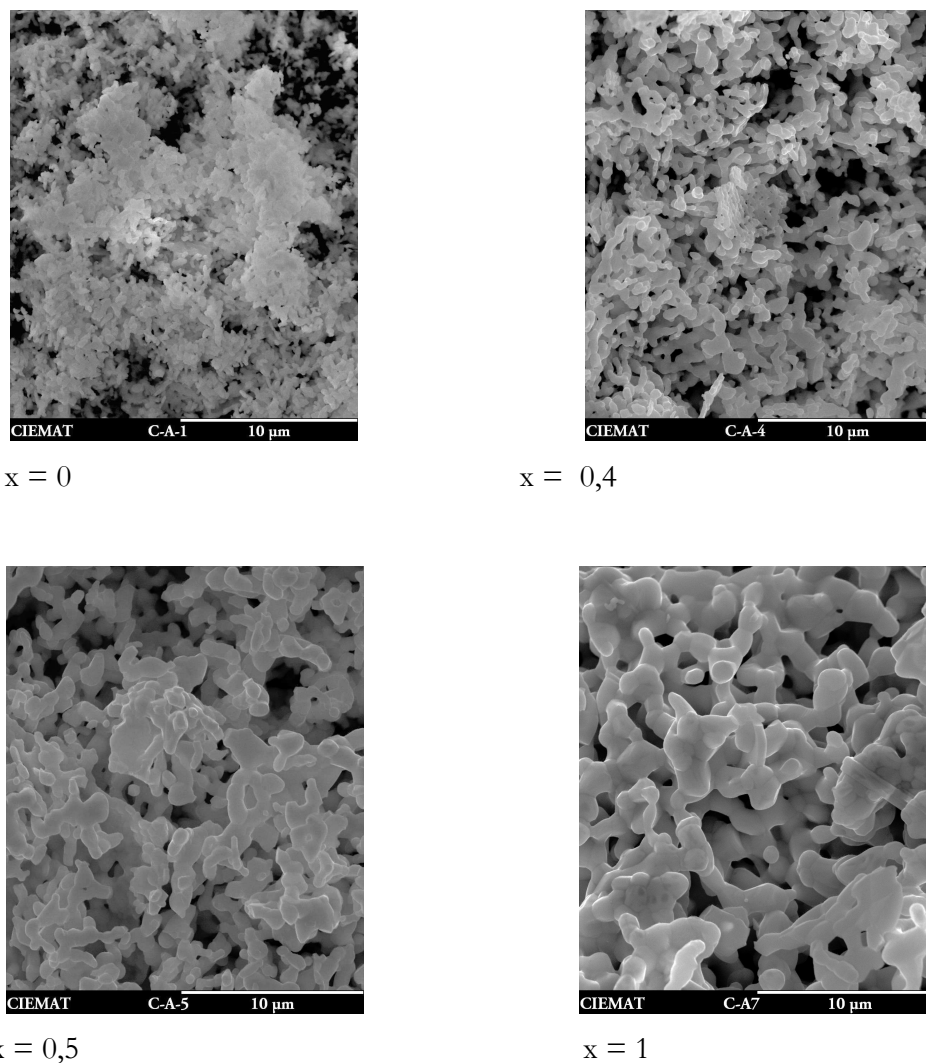


Figura IV. 2. Incremento del tamaño de partícula con el contenido en Cu en el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$

IV.3. Análisis Térmico

El estudio de la estabilidad térmica en aire se realizó en la muestra $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4,16}$ (tratada a alta presión de oxígeno (350 °C, 200 bar)) ya que es ésta muestra en la que posteriormente se analizó la evolución térmica de la estructura en aire así como la estabilidad de la conductividad a alta temperatura.

El análisis termogravimétrico se realizó en aire desde 25-900 °C en varios ciclos consecutivos y evidencia una única pérdida de masa irreversible en torno a 360 °C que se asocia a la pérdida de 0,09 moles de oxígenos intersticiales por fórmula unidad en el primer ciclo (Figura IV.3). El resto de ciclos de enfriamiento calentamiento presentan pequeñas pérdidas reversibles de masa.

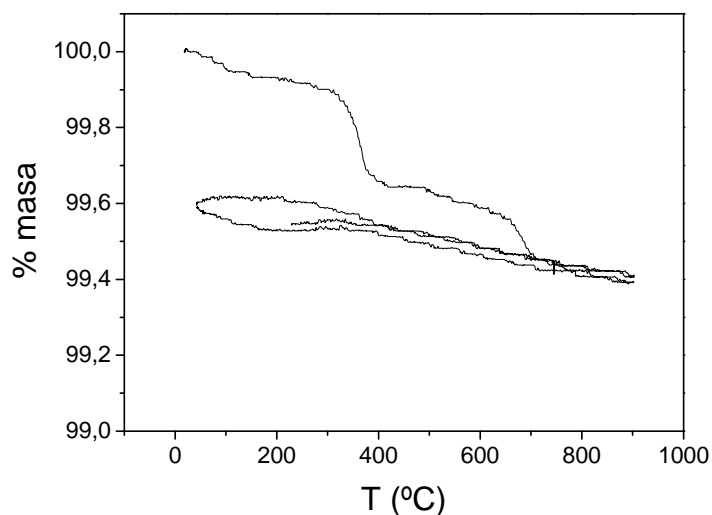


Figura IV.3. Análisis termogravimétrico ciclado en aire de la muestra $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4,16}$

El DTA en aire mostrado en la Figura IV.4 corrobora la falta de transiciones a lo largo del rango de temperatura estudiado, mostrando un único pico endotérmico a 370 °C que se asocia a la pérdida de masa irreversible observada en el análisis termogravimétrico.

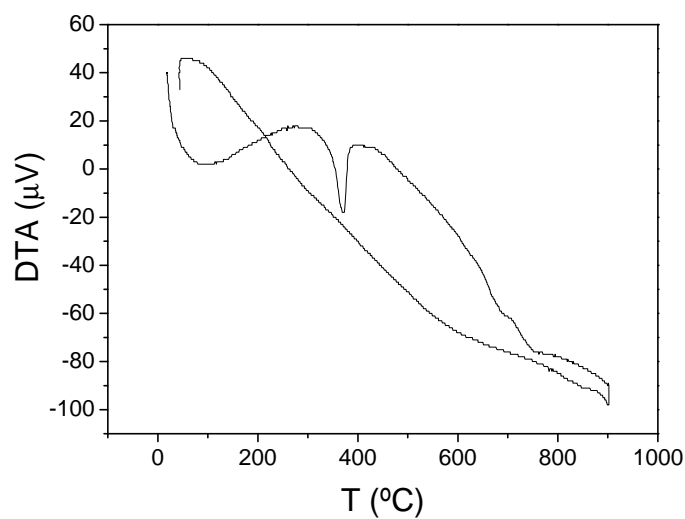


Figura IV.4. Análisis térmico diferencial ciclado en aire de la muestra $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4,16}$

IV.4. Caracterización estructural

IV.4.1. Caracterización estructural a temperatura ambiente de la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$

Todas las muestras se analizaron inicialmente por difracción de rayos X (Cu $K\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) para evaluar la pureza de las mismas. Una vez comprobadas la pureza y cristalinidad de los compuestos, se llevó a cabo la caracterización estructural mediante difracción de neutrones. Los datos obtenidos en el difractómetro HRTP de la fuente de espalación del SINQ del PSI en Suiza, muestran la obtención de una única fase con estructura tipo K_2NiF_4 a lo largo de todo el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ y 1).

La problemática del compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ ha sido ampliamente analizada en el capítulo III, apartado III.4.1. La estructura a temperatura ambiente ha quedado definida finalmente en el grupo espacial ortorrómbico $Fmmm$, con un factor de fiabilidad $R_{\text{Bragg}} (\%) = 6,5$. Como se ha comentado anteriormente, existen grandes discrepancias entre los distintos estudios realizados para describir la estructura cristalina de estos compuestos. En un primer intento, se comenzó con el ajuste del sistema en el sistema ortorrómbico $Fmmm$ por similitud estructural de estos compuestos con el compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ sin dopar. En la Figura IV.5 se ilustra el difractograma obtenido para la muestra $\text{La}_2\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ refinada en el grupo espacial ortorrómbico con un $R_{\text{Bragg}} (\%) = 7,47$.

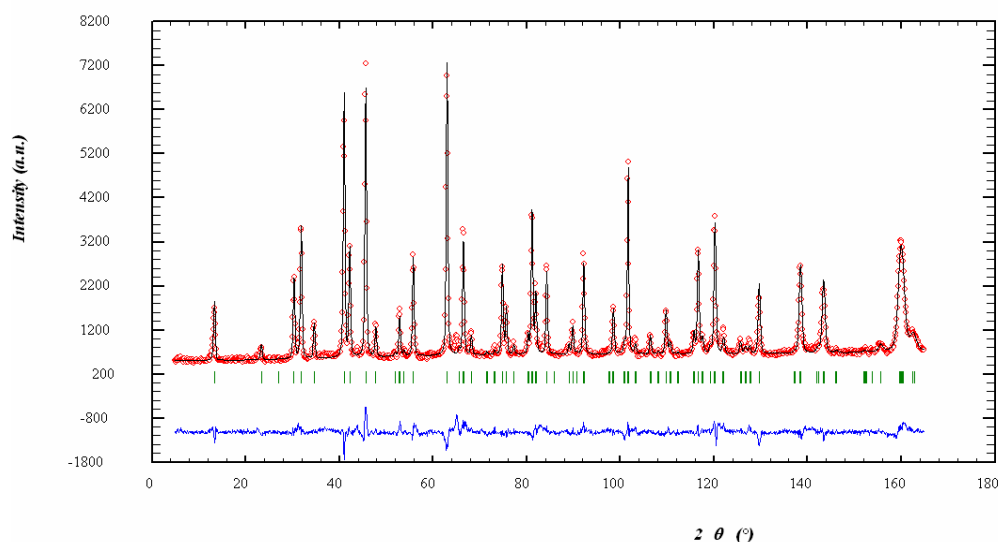


Figura IV.5. Diagrama de difracción de neutrones de la fase $\text{La}_2\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ refinado en el grupo espacial $Fmmm$

Refinamientos consecutivos de los compuestos $x = 0,4$ y $x = 0,6$ dieron lugar también a un buen ajuste en este grupo espacial con R_{Bragg} (%) = 6,22 y 6,68, respectivamente. Sin embargo, el intento de refinar el compuesto $x = 1$ en este grupo espacial ($Fmmm$) resultó en un ajuste un poco pobre con algunas reflexiones extras sin identificar (Figura IV.6).

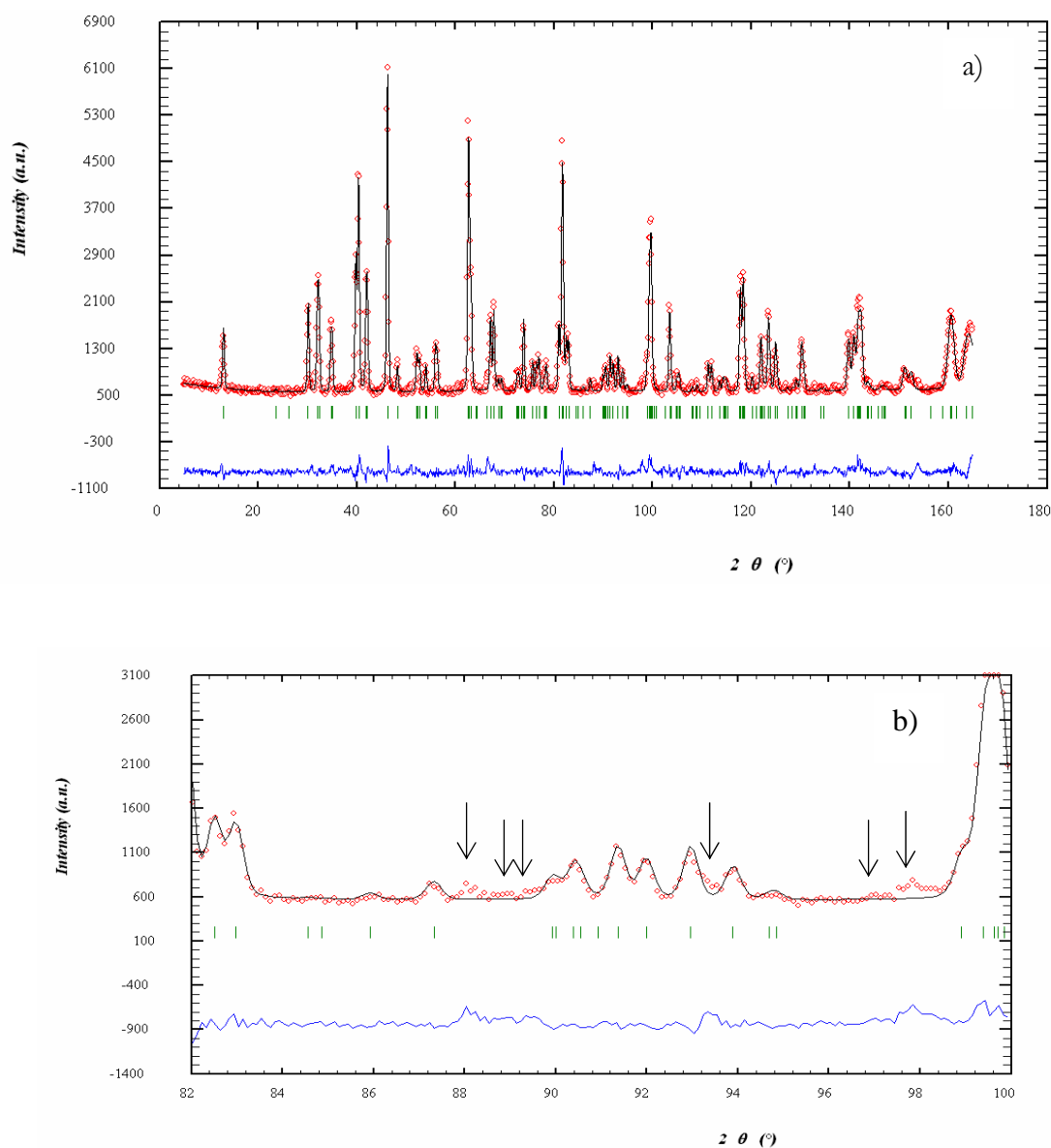


Figura IV.6. Diagrama de difracción de neutrones para la muestra $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ refinado en el grupo espacial $Fmmm$: a) extendido b) zoom

En el grupo espacial $Fmmm$, las posiciones que ocupan los átomos son las siguientes: La en $8i$ ($0, 0, z$), Ni(Co) en $4a$ ($0, 0, 0$) y los cuatro tipos de oxígeno cristalográficamente independientes O1, O2, O3 y O4 en $8e$ ($1/4, 1/4, 0$), $8i$ ($0, 0, z$), $32p$ (x, y, z) y $16j$ ($1/4, 1/4, z$), respectivamente. La presencia de estos picos extras llevó a pensar en la necesidad de utilizar un grupo espacial de menor simetría para describir el compuesto $x = 1$. En la Figura IV.7 se ilustra el diagrama

obtenido al refinar la muestra en el grupo espacial ortorrómbico $Cmca$, que da lugar a muy buenos resultados ($R_{\text{Bragg}}(\%) = 3,82$) con buen ajuste de los picos extras antes observados.

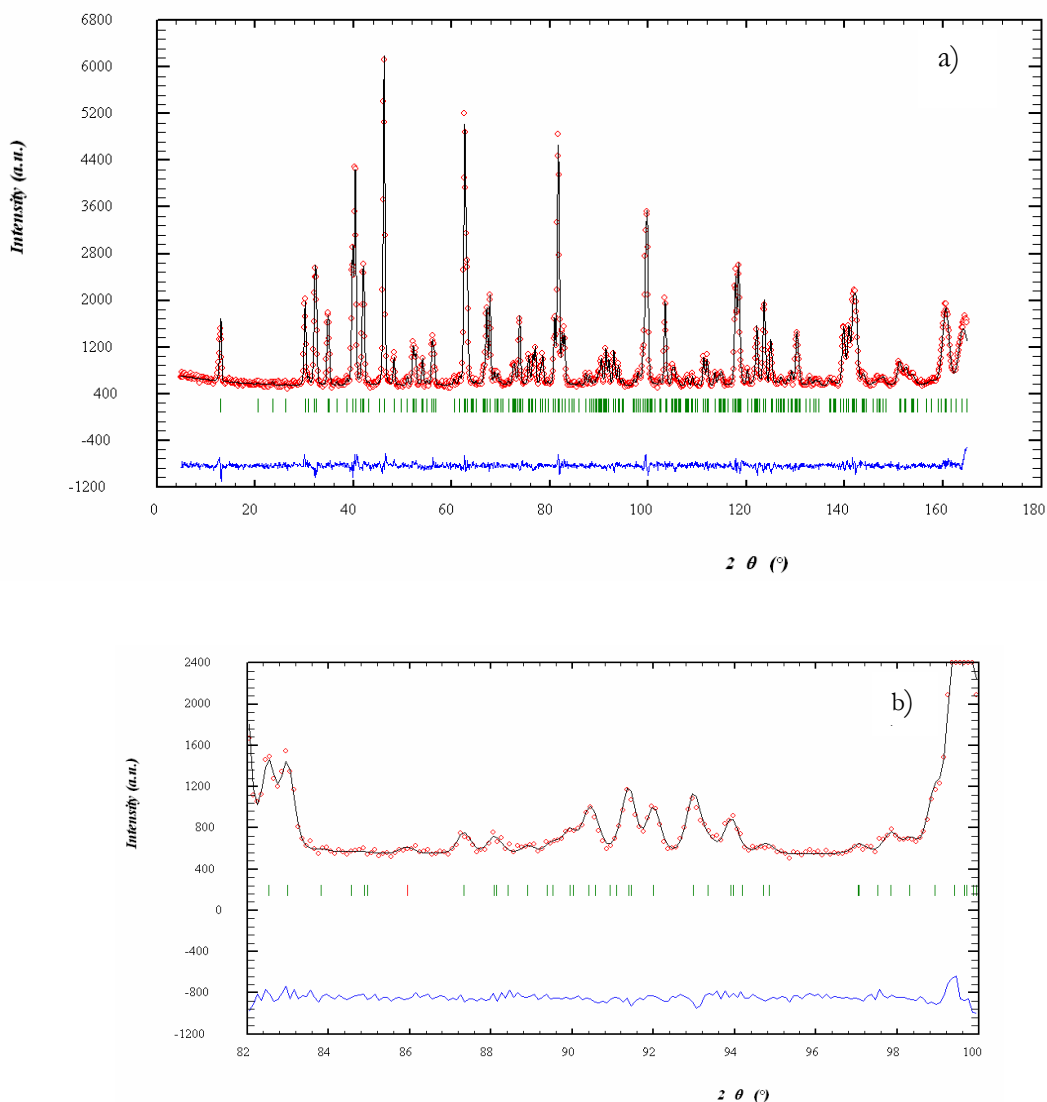


Figura IV.7. Diagrama de difracción de neutrones para la muestra $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ refinado en el grupo espacial $Bmab$: a) extendido y b) zoom

Las posiciones que ocupan los átomos en el grupo espacial $Cmca$ son: La en $8f(0, y, z)$, Ni en $4a(0, 0, 0)$, O1 en $8e(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z)$, O2 en $8f(0, y, z)$, O3 en $32m(x, y, z)$ y O4 en $16j(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z)$. En la Tabla IV.4 se incluyen los parámetros estructurales obtenidos.

Tabla IV.4.

Parámetros estructurales del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ obtenidos a partir de los datos de difracción de neutrones refinados en el grupo espacial $Fmmm$ ($x = 0, 0,2; 0,4$ y $0,6$) y en el grupo espacial $Cmca$ ($x = 1$)

Parámetros	x = 0	x = 0,2	x = 0,4	x = 0,6	x = 1
a	5,45739(2)	5,45363(3)	5,43546(3)	5,4115(1)	5,40495(1)
b	5,462857(2)	5,44634(3)	5,43133(3)	5,4109(1)	5,35838(1)
c	12,69067(3)	12,79063(5)	12,87932(2)	12,97316(2)	13,15140(2)
V	378,346(2)	379,912(3)	380,15(3)	380,383(5)	380,888(1)
La					
x	0	0	0	0	0,0068(5)
y	0	0	0	0	0
z	0,3604(1)	0,3618(2)	0,3615(1)	0,3613(1)	0,3621(1)
B(A)	0,87(3)	0,81(3)	0,71(2)	0,97(2)	0,41(3)
n	1	1	1	1	1
Ni(Cu)					
B(A)	0,80(3)	0,65(4)	0,41(3)	0,75(2)	
n	0,5	0,4	0,246(4)	0,2	
O(1)					
z	0	0	0	0	1,0077(3)
B(A)	1,18(6)	1,30(5)	0,72(3)	0,96(3)	0,73(3)
n	1	1	1	1	1
O(2)					
y	0	0	0	0	-0,035(1)
z	0,1756(4)	0,1709(7)	0,182(1)	0,1785(2)	0,198(3)
B(A)	1,1(1)	0,63(2)	0,9(1)	1,54(6)	1,03(4)
n	0,61(2)	0,62(2)	0,65(3)	0,76(1)	0,95(2)
O(3)					
x	-0,053(3)	-0,072(4)	-0,027(2)	-0,11(5)	0,05(3)
y	-0,081(4)	-0,050(4)	0	-0,055(2)	0
z					
z	0,171(1)	0,190(1)	0,1739(6)	0,184(2)	0,187(7)
B(A)	1,1(1)	0,63(2)	0,9(1)	1,54(6)	1,03(4)
n	0,39(2)	0,38(2)	0,31(3)	0,24(1)	0,05(2)
O(4)					
z	0,25(5)	0,284(1)	0,239(4)	0,22(2)	0,25(2)
B(A)	1,0(6)	1,0	1,0(5)	35(1)	0,4(9)
n	0,099(6)	0,108(9)	0,076(6)	0,065(1)	0,015(6)
χ^2	3,24	4,74	3,73	2,38	2,07
$R_p(\%)$	3,85	5,39	4,00	3,35	3,77
$R_{wp}(\%)$	4,83	7,04	5,06	4,28	4,85
$R_{exp}(\%)$	2,88	3,26	2,64	2,79	3,42
$R_{Bragg}(\%)$	6,72	7,44	6,22	6,68	3,82

En la Figura IV.8 se representa la variación de distorsión ortorrómbica (S) con el contenido en Cu. Sorprende observar que la distorsión ortorrómbica disminuye alcanzando valores próximos a cero para los compuestos $x = 0,4$ y $x = 0,6$.

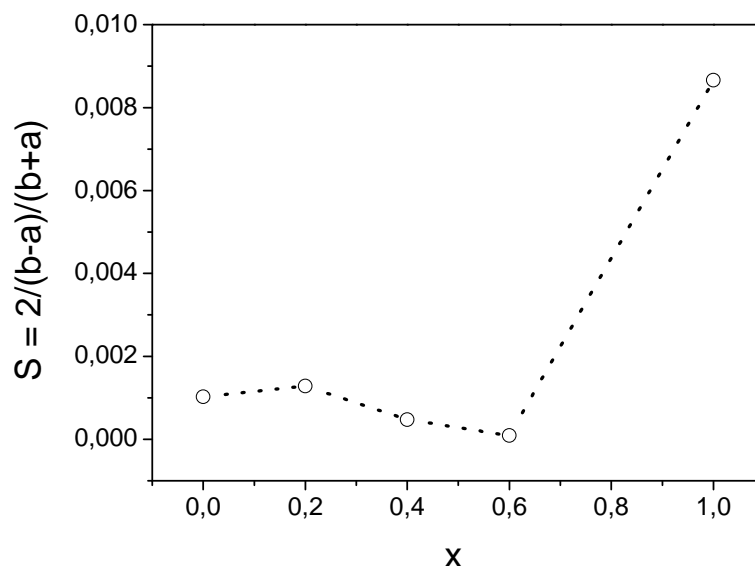


Figura IV.8. Variación de la distorsión ortorrómbica en el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ con el contenido de Cu

La pequeña distorsión ortorrómbica asociada a los compuestos $x = 0,4$ y $x = 0,6$ nos hizo pensar en la posibilidad de que tuviesen en realidad una simetría tetragonal en lugar de la ortorrómbica supuesta inicialmente. Para comprobar la verdadera simetría presentada por estos compuestos ($x=0,2$; $0,4$ y $0,6$) se llevó a cabo un segundo refinamiento en el grupo espacial tetragonal $F4/mmm$. Este refinamiento dio lugar a un mejor ajuste que el obtenido con el grupo espacial $Fmmm$ con factores de fiabilidad (R_{Bragg} (%)) de 6,90, 5,06 y 5,57 para $x = 0,2$, $x = 0,4$ y $x = 0,6$ respectivamente sin dejar picos extras sin explicar, lo que nos hizo decantarnos por el grupo espacial $F4/mmm$ para definir la estructura cristalina de estas muestras.

La Figura IV.9 recoge los difractogramas obtenidos mediante el refinamiento de estos compuestos en el grupo espacial $F4/mmm$. En el compuesto $x = 0,2$ se observa la aparición de picos extraños de baja intensidad que se asocian a la presencia en pequeña cantidad de alguna impureza no identificada.

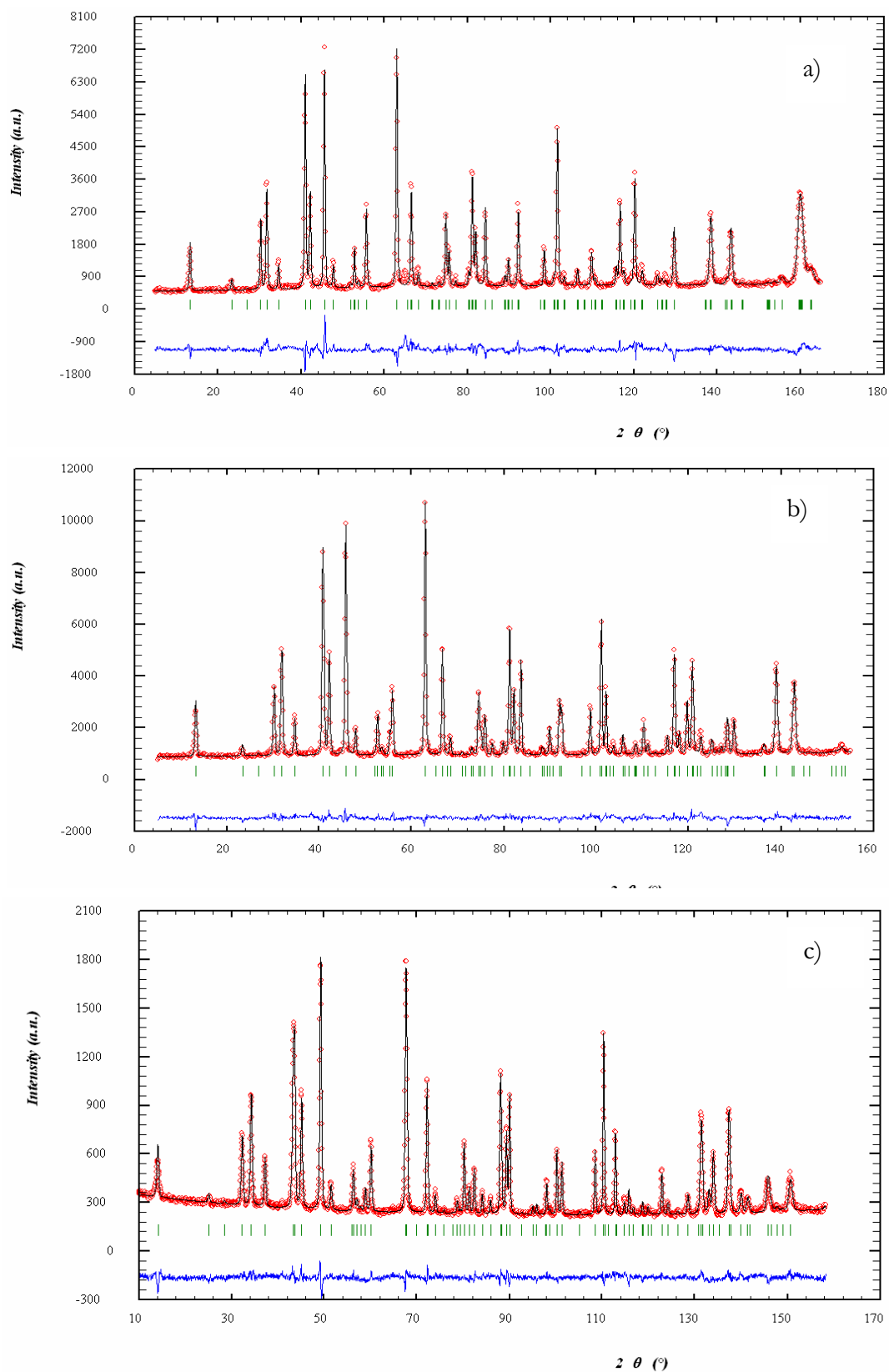


Figura IV.9. Diagramas de difracción de neutrones refinados en el grupo espacial $F4/mmm$ de las muestras: a) $x = 0,2$; b) $x = 0,4$ y c) $x = 0,6$

Al pasar de la composición $x = 0,2$ a $x = 0,4$ en el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$, se observa un desdoblamiento de picos a altos ángulos ($2\theta = 80-110^\circ$) (Figura IV.10) que no puede ser explicado por un aumento de la distorsión ortorrómbica, como evidencia la Figura IV.8. Si nos fijamos en las reflexiones de Bragg a las que corresponden los picos que se desdoblán, observamos que en el compuesto $x = 0,2$ solapan las reflexiones (440) y (3113); sin embargo, para $x = 0,4$ estas reflexiones dejan de solaparse y dan lugar a picos independientes. Esto se puede explicar por el efecto Jahn-Teller introducido por el Cu (d^9) en la estructura. A medida que aumenta el contenido en Cu la distorsión se hace más grande, generando el alargamiento del eje c . Esto hace que las reflexiones con una alta contribución de l como (3113), que tiene $l = 13$, se desplacen a ángulos menores, como consecuencia del incremento del parámetro c .

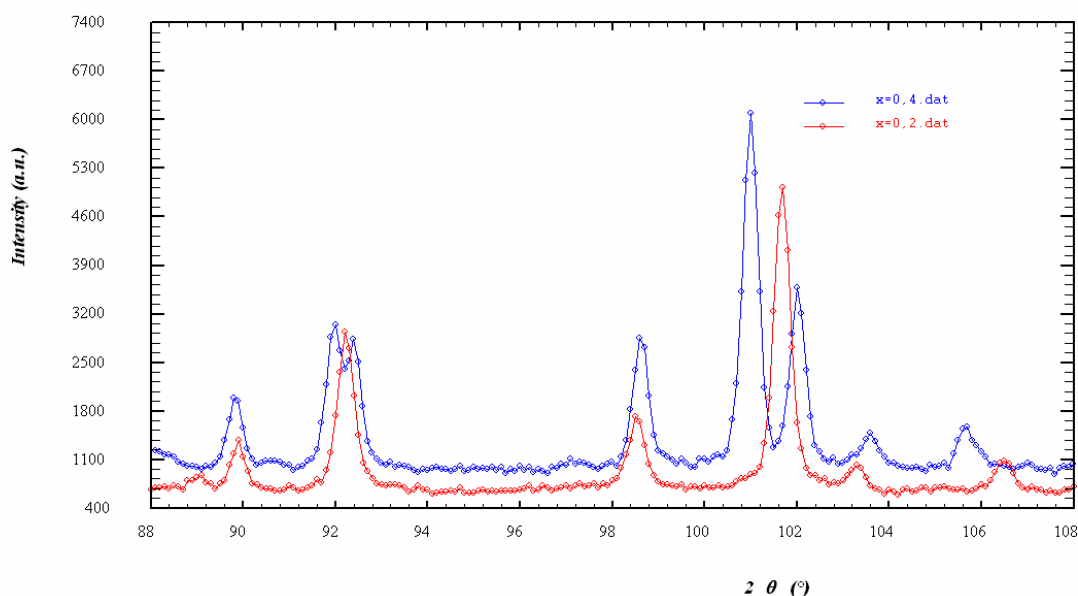


Figura IV.10. Desdoblamiento de picos al pasar de un contenido de Cu (x) 0,2 a 0,4 en el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$

En el grupo espacial tetragonal $F4/mmm$, las posiciones que ocupan los átomos son las siguientes: La, Sr y O2 en $8e$ (0,0, z), Ni en $4a$ (0,0,0), O1 en $8c$ ($1/4, 1/4, 0$), O3 en $32m$ (x,y,z) y O4 en $16e$. En la Tabla IV.5 se resumen los parámetros estructurales obtenidos para los compuestos $x = 0,2, 0,4$ y $0,6$ del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ refinados en el grupo espacial tetragonal $F4/mmm$.

Tabla IV.5.

Parámetros estructurales para los compuestos $x=0,2$; $0,4$ y $0,6$ del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ refinados en el grupo espacial tetragonal $F4/mmm$.

	x = 0,2	x = 0,4	x = 0,6
a=b (Å)	5,4502(1)	5,43333(6)	5,41070(5)
c (Å)	12,7901(5)	12,8788(2)	12,9701(2)
V (Å³)	379,92(2)	380,195(9)	379,708(7)
La			
z	0,3619(2)	0,3610(1)	0,3609(1)
B(Å²)	0,86(4)	0,61(2)	0,85(2)
n	1	1	1
Ni (Cu)			
B(Å²)	0,80(4)	0,71(3)	0,82(2)
n	0,1	0,2	0,3
O1			
B(Å²)	1,18(5)	1,02(3)	1,00(3)
n	1	1	1
O2			
z	0,1737(7)	0,1761(3)	0,181(1)
B(Å²)	1,4(2)	1,34(8)	1,62(6)
n	0,77(3)	0,73(2)	0,73(2)
O3			
x=y	-0,076(5)	-0,074(2)	-0,063
z	0,197(2)	0,185(2)	0,181(1)
B(Å²)	1,4(2)	1,34(8)	1,62(6)
n	0,23(3)	0,27(2)	0,27(2)
O4			
z	0,225(3)	0,242(6)	0,242(4)
B(Å²)	1,0	1,0	1,0
n	0,103(8)	0,067(4)	0,065(4)
χ^2	4,17	2,76	2,31
R_p(%)	5,04	3,38	3,32
R_{wp}(%)	6,67	4,38	4,22
R_{exp}(%)	3,30	2,67	2,79
R_{Bragg}	6,90	5,06	5,57

En la Figura IV.11 se observa que los parámetros a y b tienden a disminuir con el contenido de cobre. Por otro lado, c aumenta haciendo que el parámetro c/a también aumente con el contenido de Cu. Como se ha dicho anteriormente, esto se debe a la distorsión Jahn-Teller inducida en el sistema por la introducción de cobre (II) en configuración d^9 antes mencionada que da lugar a una elongación en la dirección paralela al eje c acompañada de una contracción en el plano basal ab .

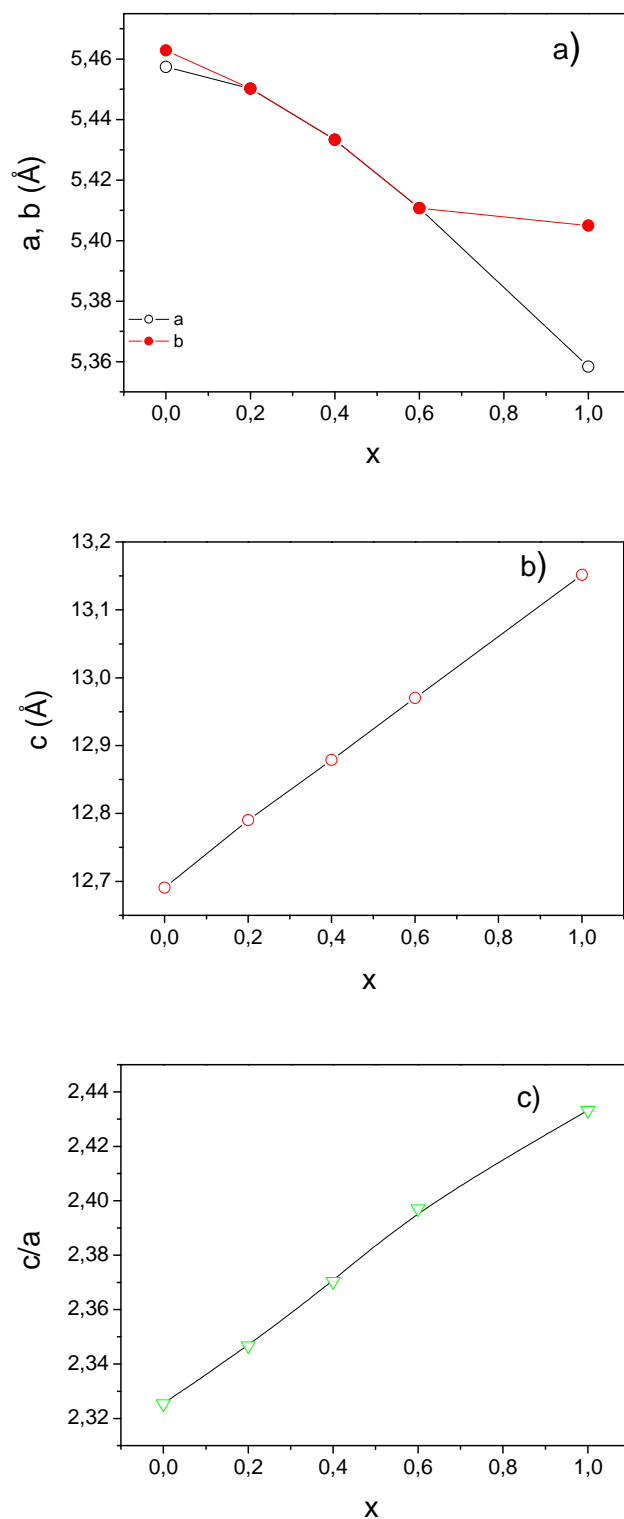


Figura IV.4.1.7. Variación con el contenido de Cu en el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ de los parámetros de red: a) a y b , b) c y c) c/a

Las distancias de enlace obtenidas a partir de los datos estructurales refinados se muestran en la Tabla IV.6 En ella se observa que las distancias Ni(Cu)-Oecuatorial (O(1)) presentan valores

inferiores a la suma de los radios iónicos teóricos ($r_{\text{Ni}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}} = 2,09 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}^{3+}} + r_{\text{O}^{2-}} = 2,0 \text{ \AA}$ y $r_{\text{Cu}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}} = 2,13 \text{ \AA}$), lo que puede indicar que el enlace tiene un marcado carácter covalente. Por otro lado, las distancias Ni (Cu)-Oaxial (O (2)) muestran valores significativamente superiores a la suma de radios iónicos, de donde se puede inferir que se trata de un enlace con carácter mayoritariamente iónico. Por tanto, el metal de transición se encuentra más enlazado a los oxígenos ecuatoriales que a los axiales, lo que pone de manifiesto la mayor labilidad de éstos últimos y explica el carácter anisotrópico de estos compuestos analizado por otros autores mediante medidas de transporte de monocristal¹¹ y estudios de simulación^{12,13}.

Tabla IV.6.

Distancias de enlace (Å) obtenidas a partir de los datos de difracción de neutrones refinados mediante el método Rietveld del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$)

Enlace	x = 0	x = 0,2	x = 0,4	x = 0,6	x = 1
La-O1x4	2,620(1)	2,614(2)	2,626(1)	2,6295(9)	2,681(3)
La-O2	2,350(7)	2,407(9)	2,382(5)	2,346(4)	2,362(6)
La-O2x4*	2,769(1)	2,763(2)	2,7583(8)	2,7570(9)	2,987(8)
La-O2x2	2,767(1)				2,549(8)
La-O3	2,44(2)	2,18(3)	2,33(2)	2,38(2)	2,3(1)
La-O3	2,38(2)	2,47(3)	2,42(1)	2,45(1)	2,6(1)
La-O3	2,52(2)				2,77(3)
La-O4	2,44(5)	2,60(3)	2,46(5)	2,46(4)	2,4(1)
La-O4	2,34(5)	2,23(2)	2,34(4)	2,33(3)	2,4(1)
Ni(Cu)-O1x4	1,9304(0)	1,9269(0)	1,9210(0)	1,9130(0)	1,9051(2)
Ni(Cu)-O2x2	2,228(6)	2,221(9)	2,268(4)	2,335(4)	2,418(5)
Ni(Cu)-O3	2,241(3)	2,59(3)	2,45(2)	2,39(2)	2,5(1)

* La multiplicidad de este enlace en el compuesto $x = 0$ refinado en el grupo espacial $Fmmm$ es 2

En la Figura IV.12 se muestra la variación de las distancias de enlace Ni(Cu)-O1 y Ni(Cu)-O2 a lo largo de la serie. La distancia de enlace ecuatorial Ni(Cu)-O1 disminuye con el contenido de cobre. Esta caída refleja la disminución observada anteriormente en los parámetros a y b de la celdilla unidad y podría suponer una mejora en el comportamiento metálico del sistema¹⁴.

Por otro lado, el aumento del parámetro c se ve reflejado en la variación de la distancia de enlace axial Ni(Cu)-O2, que tiende a crecer con el contenido de cobre. La sustitución de Ni^{2+} por Cu^{2+} ,

¹¹ C. N. R. Rao, D. J. Buttrey, N. Otsura, P. Ganguly, H. R. Harrison, C. J. Sandberg, J. M. Honig, J. Solid State Chem., **53**, 1984, 193

¹² L. Minervini, R. W. Grimes, J. A. Kilner, K. E. Sickafus, J. Mater. Chem., **10**, 2000, 2349

¹³ C. Frayret, A. Villesuzanne, M. Pouchard, Chem., Mater., **17**, 2005, 6538-6544

¹⁴ E. Boehm, J. M. Bassat, M. C. Steil, P. Dordor, F. Mauvy, J. C. Grenier, Solid State Sciences, **5**, 2003, 973

de mayor tamaño y con efecto Jahn-Teller, genera un alargamiento de la celdilla unidad a lo largo de la dirección (001).

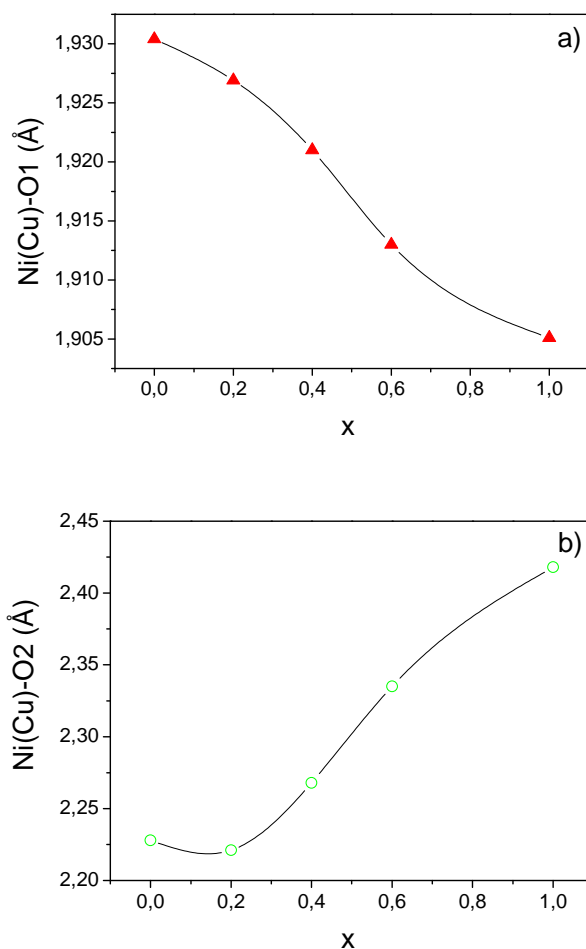


Figura IV.12. Variación de las distancias de enlace Ni(Cu)-O del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$: a) Ni-O1 y b) Ni-O2

A la hora de tener una idea global de cómo varían las distancias Ni(Cu)-Oaxial, hay que tener en cuenta que el oxígeno axial está en realidad dividido en dos posiciones O2 y O3 debido a la inserción de los oxígenos intersticiales en la estructura. Dado que conocemos el porcentaje de ocupación de cada una de estas posiciones, podemos promediar la distancia real Ni(Cu)-Oaxial en cada uno de los compuestos. En la Figura IV.13 se observa que el enlace Ni(Cu)-O2(O3) tiende a aumentar con el contenido en Cu presentando un mínimo para el compuesto $x = 0,4$.

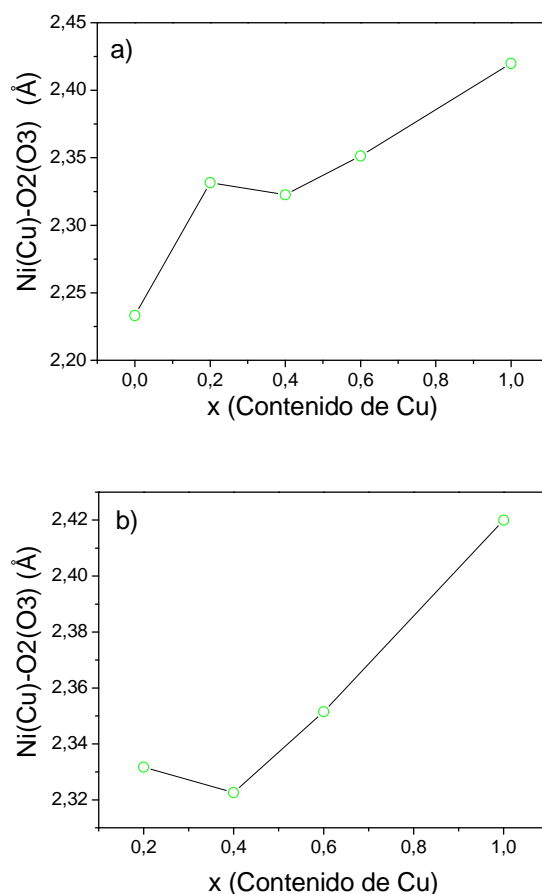


Figura IV.13. Variación de la distancia del enlace Ni-Oaxial promedio con el contenido de Cu: a) $0 \geq x \geq 1$; b) $x \geq 0,2$

Los enlaces La-O2 presentan dos tipos de distancias, unas distancias mucho mayores que la correspondiente suma de sus radios iónicos (2,56 Å) y otras mucho menores. Las distancias La-O2 más cortas son las responsables de la unión de la lámina La_2O_2 con la lámina perovskita, confiriéndole cohesión a la estructura¹⁵.

En la Tabla IV.7 se muestran las distancias de enlace del oxígeno intersticial O4 con los átomos de su entorno más cercano. Recordemos que el oxígeno intersticial introducido en la lámina LaO en la posición $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z)$ se encuentra rodeado por 4 átomos de La y cuatro átomos de oxígeno O3.

¹⁵ A. Demourgues, A. Wattiaux, J. C. Grenier, M. Pouchard, J. L. Soubeyroux, J. M. Dance, P. Hagenmuller, Journal of Solid State Chemistry, **105**, 1993, 458

Tabla IV.7.

Distancias de enlace (Å) del oxígeno intersticial, O4 en la red en función del contenido en Cu en la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$

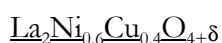
Enlace	x = 0	x = 0,2	x = 0,4	x = 0,6	x = 1
O4-Lax2	2,44(5)	2,60(2)	2,46(5)	2,46(4)	2,4(1)
O4-Lax2	2,33(5)	2,23(2)	2,34(4)	2,33(3)	2,4(1)
O4-O3x2	2,58(4)	2,54(3)	2,59(2)	2,52(2)	1,9(1)
O4-O3x2	1,71(5)	1,39(3)	1,54(4)	1,63(3)	2,2(1)
O4-O3x2*	2,26(4)	2,04(3)	2,13(3)	2,12(2)	
O4-O3x2*	2,10(4)	2,24(4)	2,21(3)	2,21(3)	
O4-O3x2	2,18(4)	2,70(3)	2,66(3)	2,60(3)	
O4-O3x2	2,34(4)	1,67(4)	1,64(4)	1,75(4)	
O4-O3x2	1,81(5)				
O4-O3x2	2,72(3)				

* La multiplicidad de estas distancias en las muestras tetragonales es 4

Para todos estos compuestos la situación es muy similar a la analizada en el Capítulo III para los compuestos $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ y $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$. La existencia de dos tipos de distancias O4-O3 una muy próxima a la distancia O-O de iones peróxido $(\text{O}_2)^{2-}$ y otra normal en un enlace O-O hace pensar en la posibilidad de que existan en la estructura tanto oxígenos intersticiales O^{2-} como iones peróxido $(\text{O}_2)^{2-}$. Con los datos que tenemos no podemos ni asegurar ni negar la presencia de estos iones. En todo caso, al pasar de la simetría ortorrómbica en $x = 0$ a la tetragonal en $x = 0,2; 0,4$ y $0,6$ se observa una disminución de las posibilidades de enlace O4-O3 debido al aumento de simetría producido en el sistema.

En la muestra $x = 1$ la cantidad de oxígenos intersticiales encontrada tanto por difracción de neutrones como por iodometría es muy pequeña $\sim 0,02$ moles por fórmula unidad. Esto hace que dichos oxígenos se localicen con mayor dificultad y el error asociado a sus enlaces sea mayor. De las distancias O3-O4 observamos que no hay posibilidad de formación de una unión peróxido en este compuesto.

IV.4.2. Estudio de la evolución de la estructura con la temperatura del compuesto



La difracción de neutrones a alta temperatura se llevó a cabo en el difractor D2B del ILL de Grenoble utilizando un portamuestras de cuarzo, abierto al aire por un extremo, para poder

estudiar la evolución de la estructura cristalina en aire, condiciones habituales de trabajo de un cátodo en SOFC. Las medidas se realizaron de 25 a 900 °C en una muestra de $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ oxigenada (350 °C y 200 bar) para poder detectar con mayor exactitud los oxígenos intersticiales.

Partiendo de la muestra $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ sin tratar estudiada en el apartado IV.4.1, se supuso que la muestra tratada a temperatura ambiente pertenecería también al grupo espacial tetragonal $F4/mmm$. En la Figura IV.14 se ilustra el diagrama de difracción de neutrones a 25 °C de la muestra $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ refinada en el grupo espacial tetragonal.

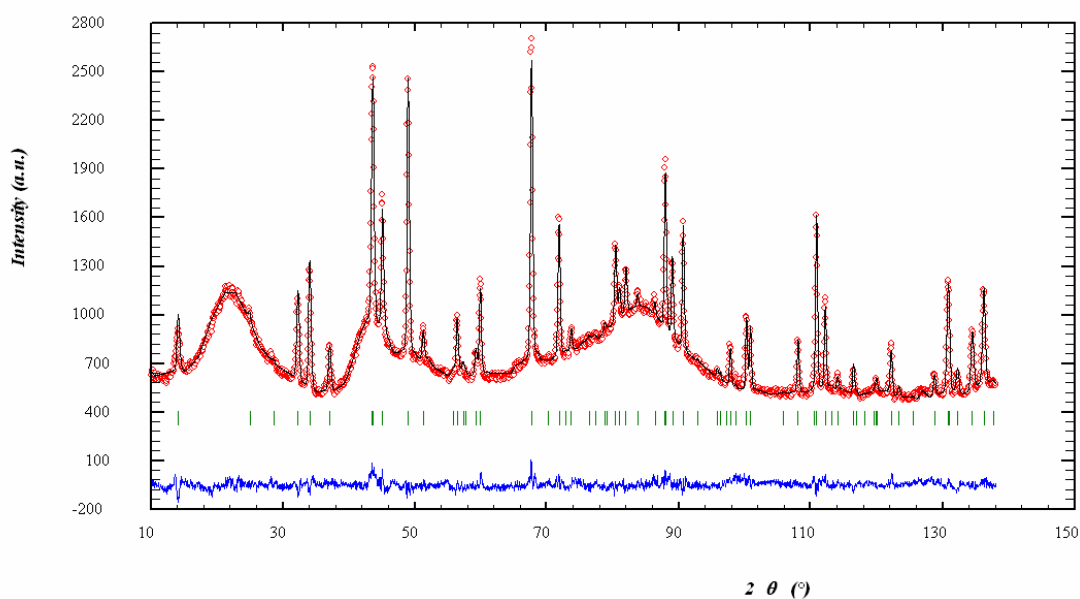
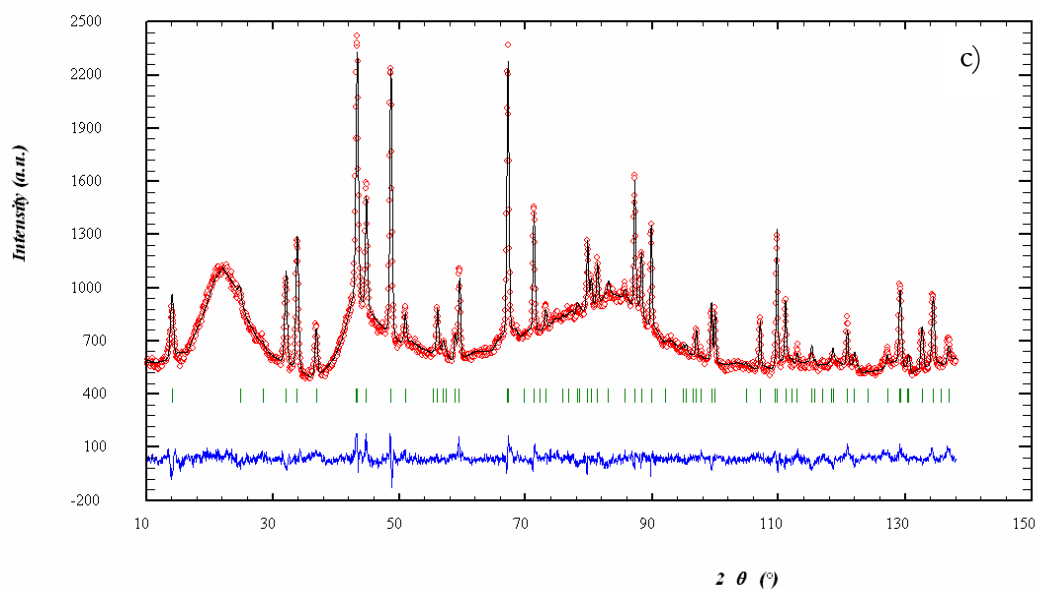
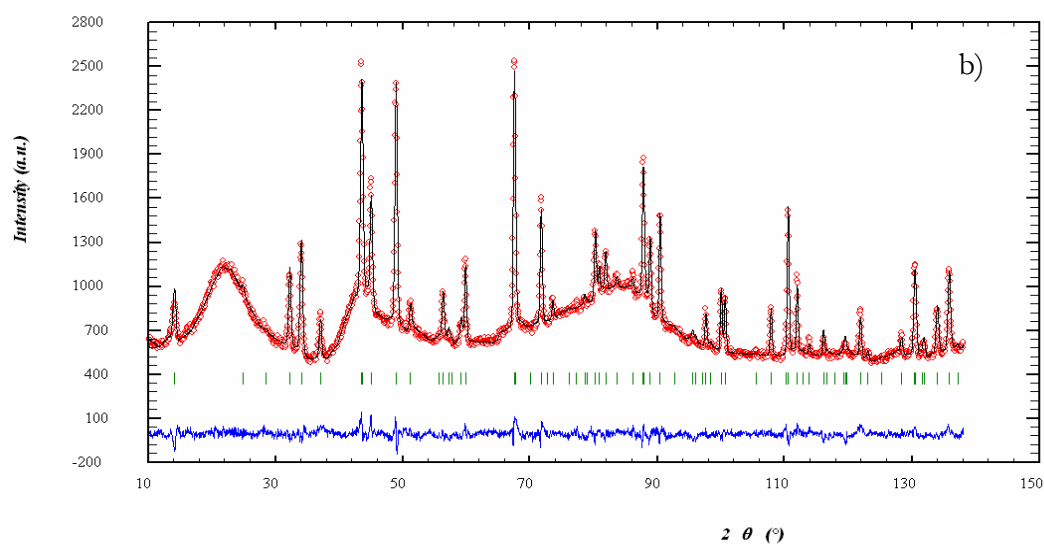
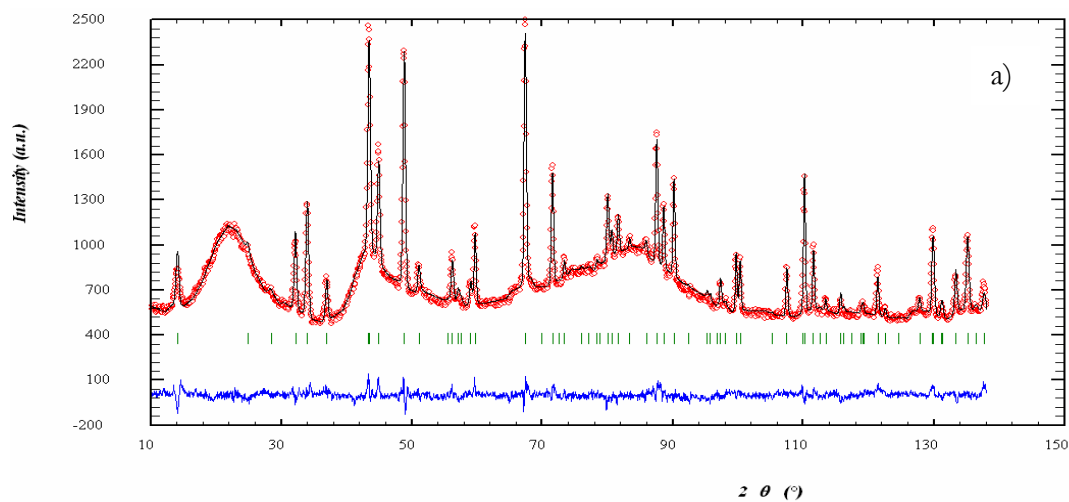


Figura IV.14. Diagrama de difracción de neutrones del compuesto $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ a 25 °C

En el grupo espacial $F4/mmm$, los átomos de La y O2 se localizan en las posiciones $8e$ (0, 0, z), el Ni en $4a$ (0, 0, 0), O1 en $8c$ ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, 0), O3 en $32m$ (x, y, z) y los oxígenos intersticiales O4 en $16e$ ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, z). La complejidad del sistema ha hecho necesario constreñir algunos parámetros para evitar que se acoplen dando lugar a resultados erróneos. Los factores de ocupación del O2 y del O3 fueron fijados en 0,6 y 0,4, respectivamente, ya que suponemos que es una posición resonante provocada por la introducción de aproximadamente 0,1 oxígenos intersticiales (O4) por fórmula unidad. La posición de los oxígenos intersticiales en la red se fijó a ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$), posición habitualmente utilizada para el oxígeno intersticial en compuestos con estructura tipo K_2NiF_4 y grupo espacial $F4/mmm$. Los factores térmicos isotrópicos de los oxígenos O2 y O3 se acoplaron mientras que el factor térmico isotrópico del O4 se constriñó a 1.

El refinamiento del resto de temperaturas en el grupo espacial $F4/mmm$ dio lugar a buenos resultados no apreciándose la presencia de ninguna transición estructural a lo largo del rango de temperatura estudiado (Figura IV.15). Este resultado está de acuerdo con los datos obtenidos en el DTA en el que sólo se veía un pico endotérmico (Figura IV.4) atribuible, según el análisis termogravimétrico, a la pérdida de oxígenos intersticiales (Figura IV.3).



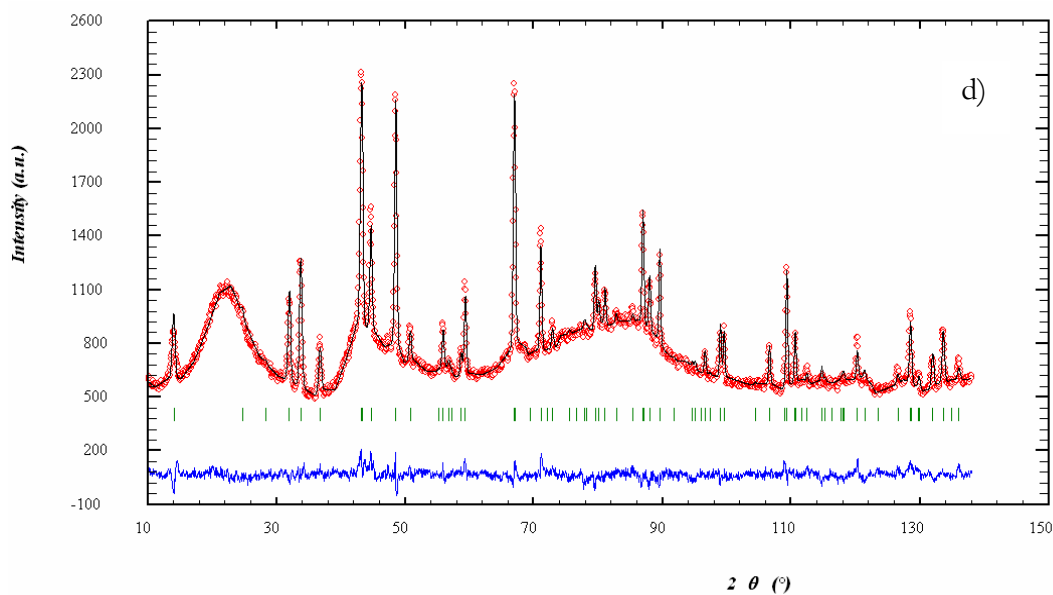


Figura IV.15. Diagrama de difracción de neutrones para la muestra $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ refinado en el grupo espacial $F4/mmm$ a) 200 °C, b) 400 °C, c) 600 °C y d) 800 °C

Las diferencias observadas entre un difractograma y otro se deben al aumento de vibraciones térmicas en la red. Esto provoca la dilatación de la red y el desplazamiento de los picos a ángulos menores, así como la disminución de la intensidad de los picos a ciertos ángulos. En la Tabla IV.8 se resumen todos los datos estructurales obtenidos del refinamiento en el rango de temperaturas 25-900 °C.

Tabla IV.8.a.

Parámetros estructurales obtenidos a partir del refinamiento mediante el método Rietveld en el grupo espacial $F4/mmm$ de los datos de difracción de neutrones de $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ a 25, 100, 200, 300 y 400 °C

T(°C)	25	100	200	300	400
$a=b$ (Å)	5,43156(8)	5,43328(8)	5,43891(8)	5,44525(9)	5,45242(9)
c (Å)	12,8847(3)	12,8924(3)	12,9134(3)	12,9327(3)	12,9423(3)
V (Å ³)	380,12(1)	380,59(1)	382,00(1)	383,46(1)	384,7681
La					
z	0,3603(2)	0,3602(2)	0,3606(2)	0,3604(2)	0,3612(2)
B (Å ²)	1,179(4)	1,230(4)	1,35(4)	1,46(4)	1,50(4)
n	1	1	1	1	1
Ni(Cu)					
B (Å ²)	0,98(4)	0,93(4)	1,11(5)	1,36(5)	1,25(5)
N (Cu)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
O1					
B (Å ²)	1,24(5)	1,41(5)	1,55(6)	1,56(5)	1,64(6)
n	1	1	1	1	1
O2					
z	0,1756(6)	0,1760(6)	0,1762(7)	0,1784(9)	0,177(1)
B (Å ²)	1,08(8)	1,49(9)	1,59(9)	1,9(1)	2,2(1)
n	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
O3					
$x=y$	-0,066(1)	-0,062(2)	-0,064(2)	-0,063(2)	-0,55(2)
z	0,188(1)	0,185(2)	0,184(2)	0,179(2)	0,183(2)
B (Å ²)	1,08(8)	1,49(9)	1,59(9)	1,9(1)	2,2(1)
n	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
O4					
z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
B (Å ²)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
n	0,080(5)	0,100(5)	0,087(5)	0,078(5)	0,068(5)
χ^2	2,64	2,40	2,59	2,67	2,86
R_p (%)	2,47	2,38	2,51	2,49	2,55
R_{wp} (%)	3,07	3,01	3,20	3,18	3,29
R_{exp} (%)	2,09	2,09	2,09	2,09	2,11
R_{Bragg}	10,6	8,14	10,7	10,9	9,77

Tabla IV.8.b.

Parámetros estructurales obtenidos a partir del refinamiento mediante el método Rietveld en el grupo espacial $F4/mmm$ de los datos de difracción de neutrones de $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ a 500, 600, 700, 800 y 900 °C

T (°C)	500	600	700	800	900
a=b (Å)	5,45959(9)	5,4674(1)	5,4752(1)	5,4832(1)	5,4913(1),
c (Å)	12,9587(3)	12,9756(4)	12,9922(4)	13,0096(4)	13,0290(4)
V (Å ³)	386,26(1)	387,87(2)	389,49(2)	391,14(2)	392,88(2)
La (Sr)					
z	0,3614(2)	0,3614(2)	0,3606(2)	0,3618(2)	0,3617(2)
B(Å ²)	1,77(4)	1,94(5)	2,06(6)	2,28(6)	2,56(6)
n	1	1	1	1	1
Ni					
B(Å ²)	1,26(5)	1,63(6)	1,79(6)	1,98(7)	2,06(7)
N(Cu)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
O1					
B(Å ²)	1,81(6)	2,13(7)	2,17(7)	2,52(8)	2,85(8)1
n	1	1	1	1	
O2					
z	0,179(1)	0,1778(9)	0,179(1)	0,1776(9)	0,178(1)
B(Å ²)	2,5(1)	2,3(1)	2,5(2)	2,4(1)	2,7(2)
n	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
O3					
x=y	-0,057(2)	-0,061(2)	-0,058(2)	-0,069(2)	-0,064(2)
z	0,184(2)	0,187(2)	0,186(2)	0,189(2)	0,184(2)
B(Å ²)	2,5(1)	2,3(1)	2,5(2)	2,4(1)	2,7(2)
n	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
O4					
z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
B(Å ²)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
n	0,068(5)	0,070(5)	0,060(6)	0,051(6)	0,058(6)
χ^2	2,44	2,71	2,75	2,65	2,59
R _p (%)	2,45	2,51	2,52	2,53	2,49
R _{wp} (%)	3,10	3,25	3,21	3,26	3,15
R _{exp} (%)	2,11	2,11	2,11	2,11	2,10
R _{Bragg}	10,4	2,37	13,5	14,5	12,6

El parámetro a aumenta regularmente con la temperatura debido a la dilatación térmica de la red. Sin embargo, en el parámetro c , se observa un incremento anormalmente bajo entre 300 y 400 °C, que involucra un efecto de contracción de este parámetro superpuesto al efecto de expansión de carácter puramente térmico. Esta expansión anómala también se observa en la variación de c/a que aumenta alcanzando su valor máximo en torno a 300 °C y después disminuye (Figura IV.16).

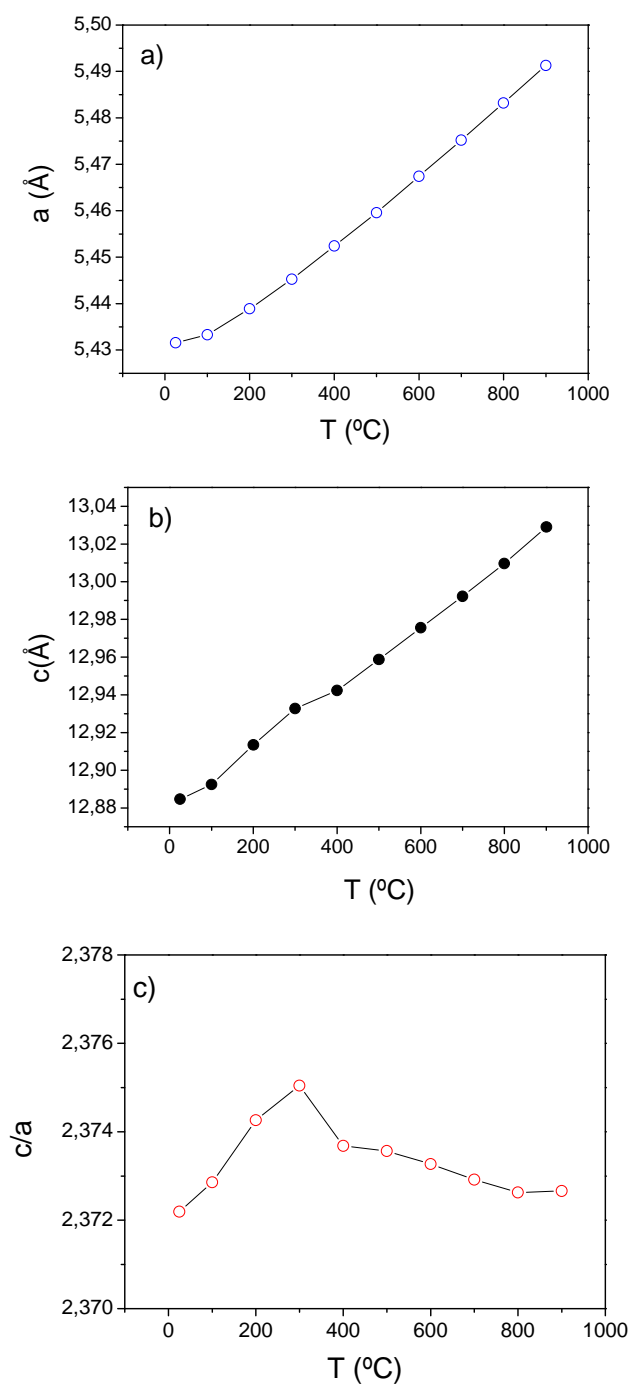


Figura IV.16. Variación térmica de los parámetros de red: a) a , b) c y c) c/a en el compuesto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$

Las distancias de enlace a cada temperatura se obtuvieron a partir de los datos del refinamiento. En la Tabla IV.9 se resumen los principales valores obtenidos.

Tabla IV.9.a.

Distancias de enlace (Å) del compuesto $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ refinados en el grupo espacial $F4/mmm$ a 25, 100, 200, 300 y 400 °C

Enlace/T(°C)	25	100	200	300	400
La-O1x4	2,632(2)	2,634(2)	2,634(2)	2,639(2)	2,635(2)
La-O2	2,380(8)	2,375(9)	2,38 (1)	2,35(1)	2,38(2)
La-O2x4	2,755(1)	2,756(2)	2,761(2)	2,768(2)	2,771(3)
La-O3	2,29(2)	2,31(2)	2,33(2)	2,39(3)	2,34(3)
La-O3	2,460(9)	2,474(9)	2,47(1)	2,46(1)	2,51(1)
La-O4	2,389(1)	2,390(1)	2,395(2)	2,397(2)	2,406(2)
Ni(Cu)-O1x4	1,9203(0)	1,9210(0)	1,9229(0)	1,9252(0)	1,9277(0)
Ni(Cu)-O2x2	2,263(7)	2,269(8)	2,276(9)	2,31(1)	2,29(1)
Ni(Cu)-O3	2,46(2)	2,43(2)	2,43(2)	2,37(3)	2,411(2)
O4-O3x4	2,562(9)	2,538(1)	2,56(1)	2,58(1)	2,51(2)
O4-O3x4	1,63(1)	1,67(1)	1,66(1)	1,71(2)	1,73(2)
O4-O3x8	2,15(1)	2,15(1)	2,16(1)	2,19(1)	2,15(2)

Tabla IV.9.a.

Distancias de enlace (Å) del compuesto $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ refinados en el grupo espacial $F4/mmm$ a 500, 600, 700, 800 y 900 °C

Enlace/T(°C)	500	600	700	800	900
La-O1x4	2,636(2)	2,640(2)	2,651(2)	2,644(2)	2,649(2)
La-O2	2,37(2)	2,38(1)	2,36(2)	2,40(12)	2,40(2)
La-O2x4	2,779(3)	2,781(2)	2,785(3)	2,789(2)	2,794(3)
La-O3	2,34(3)	2,31(3)	2,31(3)	2,31(3)	2,36(3)
La-O3	2,51(1)	2,51(1)	2,52(2)	2,48(1)	2,49(1)
La-O4	2,410(2)	2,414(2)	2,411(2)	2,424(2)	2,427(2)
Ni(Cu)-O1x4	1,9303(0)	1,9330(0)	1,9358(0)	1,9386(0)	1,9415(0)
Ni(Cu)-O2x2	2,32(2)	2,31(1)	2,32(2)	2,31(1)	2,32(2)
Ni(Cu)-O3	2,42(3)	2,48(3)	2,46(3)	2,51(2)	2,47(3)
O4-O3x4	2,52(2)	2,54(1)	2,53(2)	2,60(1)	2,59(2)
O4-O3x4	1,72(2)	1,67(2)	1,70(2)	1,62(2)	1,67(2)
O4-O3x8	2,16(2)	2,15(2)	2,15(2)	2,16(1)	2,18(2)

La variación de las distancias Ni(Cu)-O se ilustran en la Figura IV.17 La distancia del enlace ecuatorial Ni(Cu)-O1 aumenta con la temperatura como era de esperar debido a la expansión térmica de la red. Sin embargo, el enlace axial Ni(Cu)-O2 presenta un descenso abrupto en torno a 400 °C de acuerdo con lo esperado por la contracción observada en c en ese rango de temperaturas. Como veremos más adelante, esta contracción de la distancia Ni(Cu)-O2

(superpuesta a la expansión térmica) se podrá correlacionar con las propiedades de transporte de esta material, puesto que contiene una componente electrónica que se puede interpretar como la metalización del sistema.

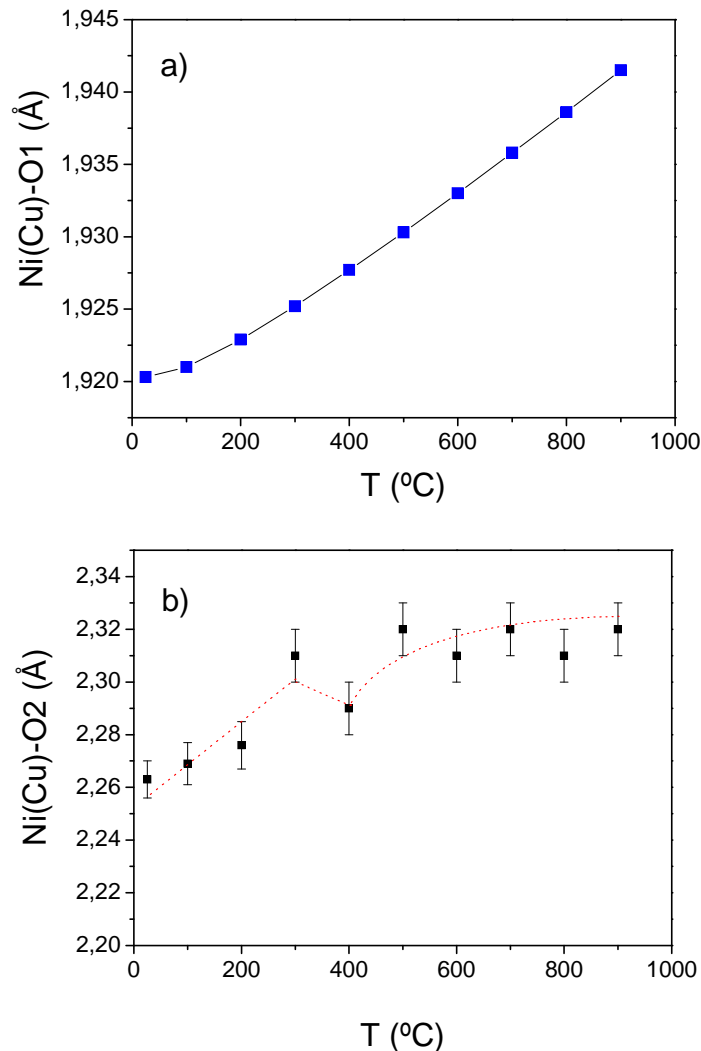


Figura IV.17. Variación térmica de las distancias Ni(Cu)-O a) Ni(Cu)-O1 y b) Ni(Cu)-O2 para el compuesto $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$

Las distancias La-O1 se mantienen prácticamente constantes a lo largo de todo el rango de temperaturas. Con respecto a las distancias La-O2, ocurre como en lo explicado para el compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en el que el La se une con el oxígeno axial O2 u O3 en posiciones próximas a un intersticial de oxígeno dando lugar a dos tipos de enlaces diferentes: Uno más corto, responsable de la cohesión de la estructura entre las láminas con estructura tipo cloruro sódico y las láminas con estructura tipo perovskita y otro más largo y lábil, que corresponde a un enlace fundamentalmente iónico.

Con respecto a las distancias O4-O3, no existe una variación clara con la temperatura presentando a altas temperaturas valores muy similares a los obtenidos a temperatura ambiente, existiendo la posibilidad de que el oxígeno se encuentre como ión O^{2-} o como ión peróxido $(\text{O}_2)^{2-}$. Si bien es cierto que la naturaleza de los oxígenos intersticiales no está clara, hemos encontrado evidencias de la oxidación del Ni^{2+} por la contracción observada en los enlaces Ni-O tras el tratamiento a alta presión de oxígeno de 1,9210(0) a 1,9203(0) Å en el enlace Ni-O1 ecuatorial, y de 2,268(4) a 2,263 (7) Å, en el enlace Ni-O2 axial.

IV.5. Análisis dilatométrico

IV.5.1. Estudios de sinterización

Algunas propiedades a estudiar en un posible cátodo de SOFC se deben medir en muestras densificadas. Para conocer las condiciones óptimas de sinterización de cada uno de los componentes del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$, se llevó a cabo el estudio de sinterización en un dilatómetro LINSEIS L75S1550. Las pastillas en verde, sin densificar se obtuvieron mezclando aproximadamente 0,5 g de producto con una espátula de polietilenglicol. Tras la adecuada homogeneización mediante molienda, el polvo obtenido se prensó uniaxialmente a 3 Tm/cm² durante 5 min. Las pastillas así obtenidas se introdujeron en el dilatómetro y se sometieron a una rampa de calentamiento en aire de 25 a 1300-1500 °C a una velocidad de 5 °C·min⁻¹. De las curvas de sinterización se obtuvieron las temperaturas de sinterización (Capítulo II apartado II.5). El tiempo de permanencia a la temperatura de sinterización para lograr una densificación máxima se obtuvo realizando un segundo experimento isotérmico a cada una de las temperaturas obtenidas. Las condiciones óptimas para sinterización máxima en aire para cada compuesto de la serie se resumen en la Tabla IV.10.

Tabla IV.10.

Condiciones sinterización para los compuestos de la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$

Composición	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
x = 0,2	1350	4
x = 0,4	1250	4
x = 0,6	1250	4
x = 1	1200	4

IV.5.2. Coeficiente de expansión térmica

La determinación del coeficiente de expansión térmica (CET) se llevó a cabo en muestras densas (densidad teórica $\geq 90\%$) y pulidas para lograr una superficie lo más plana posible. Para ello la pastilla densificada con un espesor ≥ 10 mm se introdujo en el dilatómetro y se calentó en aire a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$, manteniéndose 4 h a esta temperatura. El valor del CET se obtuvo de la pendiente de la zona lineal de la representación de la expansión relativa ($\Delta L/L_0$) frente a la temperatura (T) (Figura VI.18). Para obtener una medida reproducible, el experimento se realizó 4 veces consecutivas para cada pastilla.

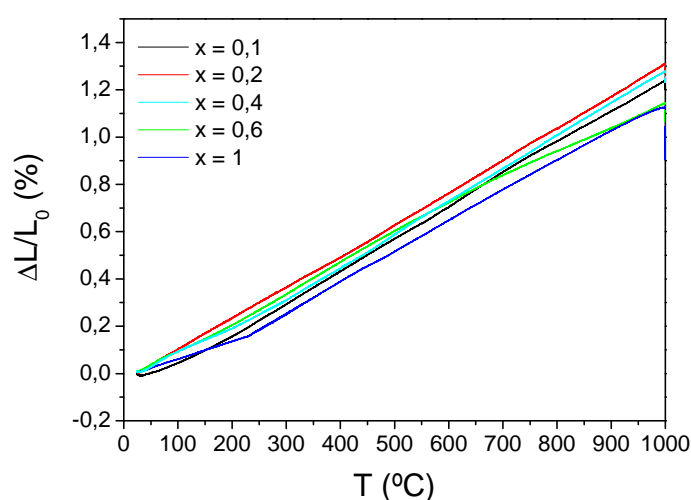


Figura IV.18. Variación térmica de la expansión relativa para la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$

En la Tabla IV.11 se resumen los coeficientes de expansión térmica obtenidos entre $600\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ para evaluar la compatibilidad mecánica de estos posibles cátodos, tanto con los componentes típicos de SOFC a alta temperatura ($1000\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$), como con los de baja ($800\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$).

Tabla VI.11.

Valores obtenidos del coeficiente de expansión térmica lineal (CET) para el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$

Composición	CET $_{50-1000\text{ }^\circ\text{C}}$ (10^{-6}K^{-1})	CET $_{50-800\text{ }^\circ\text{C}}$ (10^{-6}K^{-1})	CET $_{50-600\text{ }^\circ\text{C}}$ (10^{-6}K^{-1})
x = 0	12,62	12,62	12,14
x = 0,2	13,94	13,63	13,05
x = 0,4	13,02	12,93	12,60
x = 0,6	13,50	13,44	13,12
x = 1	10,62	10,85	10,80

IV.6. Propiedades de transporte

IV.6.1. Conductividad eléctrica

La conductividad en función de la temperatura de cada uno de los compuestos del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ se midió en aire mediante el método de las cuatro puntas de 350 a 950 °C (Figura IV.19). Todas las medidas se realizaron en muestras densificadas y pulidas. Las conductividades se midieron en las dos configuraciones indicadas en el apartado II.7.1 a lo largo de la rampa de calentamiento y de enfriamiento cada 50 °C en ciclos repetidos al menos 2 ó 3 veces. Los datos representados resultan de las medias realizadas de cada una de estas medidas.

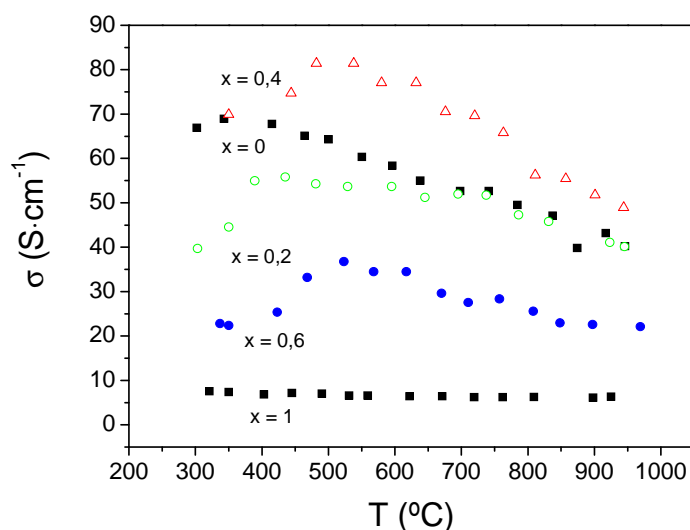


Figura IV.19. Variación térmica de la conductividad total del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$

En la gráfica se observa, a una determinada temperatura, una tendencia en el sistema al disminuir la conductividad a medida que aumenta el contenido en Cu. Sin embargo, el máximo de conductividad se alcanza con el compuesto $x = 0,4$ ($87 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 580 °C), lo que quizá podría explicarse por el acortamiento observado en la distancia axial Ni-O2(O3) a lo largo del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ para $x = 0,4$ (Figura IV.13).

En los compuestos $x = 0; 0,2; 0,4$ y $0,6$, se observa que inicialmente la conductividad aumenta al aumentar la temperatura, y a partir de un determinado punto disminuye. Este comportamiento se puede asociar a una transición semiconductor-metálico al aumentar la temperatura, como le sucede al compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Apartado III.5). En el compuesto $x = 1$ no se observa variación

de la conductividad, por lo que su comportamiento es metálico a lo largo de todo el rango de temperaturas estudiado.

En la Figura IV.20 se representa la conductividad en función de la temperatura en el compuesto $x = 0,4$ tratado a alta presión de oxígeno (350 °C, 200 bar).

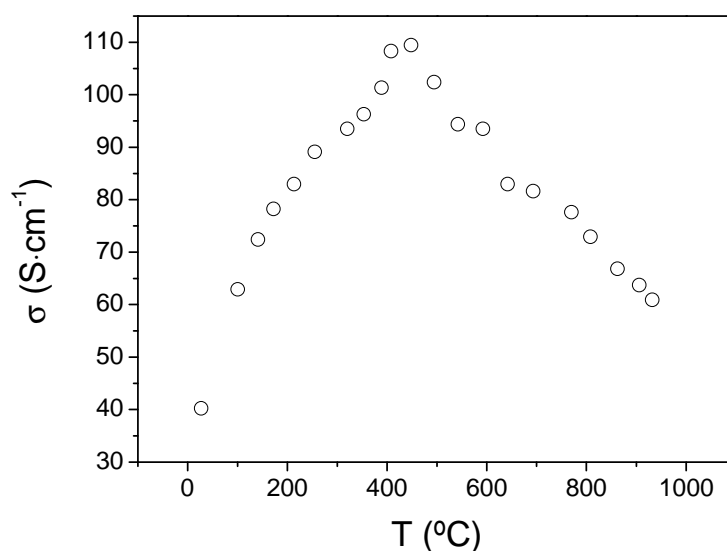


Figura IV.20. Variación térmica de la conductividad en el compuesto $x = 0,4$ del sistema $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ tratado a 350 °C y 200 bar de O_2

Una transición semiconductor-metálico en torno a 400 °C se observa claramente en este compuesto. Teniendo en cuenta los datos estructurales se aprecia que, al igual que en el compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ (apartado III.4.3), existe una relación entre el acortamiento en el enlace Ni-O2 (Figura IV.17) y el máximo de conductividad a 400 °C ($110 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). En el momento en el que se produce la metalización de la muestra existe un acortamiento simultáneo de dichas distancias, debido a la mejora del solapamiento entre los orbitales de Ni(Cu) y O. Ambos fenómenos son simultáneos, concomitantes, y desde luego, resulta difícil decir cuál es la causa y cuál es el efecto.

Como en el caso descrito para el compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en el apartado III.6, otro aspecto a tener en cuenta en la transición es que ésta coincide en temperatura con la pérdida de oxígeno intersticial observada tanto por valoración iodométrica (apartado III.2) como por análisis termogravimétrico (apartado III.3). Algunos autores relacionan la transición semiconductor-metálico observada con la pérdida de masa detectada, tanto mediante el análisis termogravimétrico en aire (Figura IV.3), como mediante los datos obtenidos por difracción de

neutrones¹⁶, encontrado una clara relación entre el comportamiento electrónico presentado por estas muestras y su contenido en oxígeno^{17,18}.

Es interesante destacar el aumento de conductividad producido en la muestra $x = 0,4$ con el tratamiento de oxígeno. En la Figura IV.21 se comparan las conductividades obtenidas para la muestra tratada y sin tratar en el rango de temperaturas 350-950 °C.

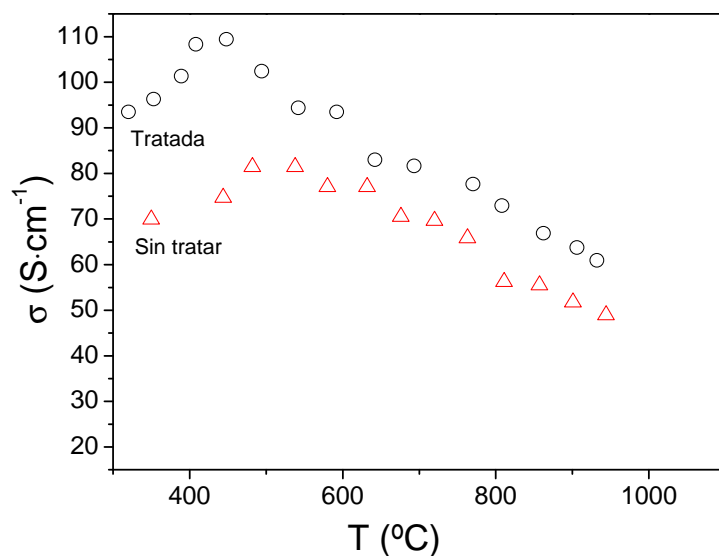


Figura IV.21. Comparativa del valor de conductividad en la muestra $x = 0,2$ tratada y sin tratar en el rango de temperatura 350-950 °C

La mejora en la conductividad inducida por el tratamiento térmico a alta presión de oxígeno (350 °C, 200 bar) se puede explicar en términos de aumento de portadores de carga positivos en la banda de conducción del Ni. La introducción de exceso de oxígeno en la estructura provoca la oxidación de Ni^{2+} a Ni^{3+} para mantener la neutralidad de carga en el sistema. En este tipo de compuestos la conductividad electrónica se produce fundamentalmente por “hopping” o saltos electrónicos a través de los enlaces $\text{Ni}^{2+}\text{-O-Ni}^{3+}$, por lo que un aumento en la proporción de Ni^{3+} en la estructura debería favorecer la conducción de electrones en el sistema. Este hecho se refleja también en una ligera disminución de las distancias Ni-O1 en la muestra oxigenada, de 1,9210(0) a 1,9203(0) Å (Tablas IV.6 y IV.9, respectivamente).

¹⁶ J. M. Bassat, P. Odier, J. P. Loup, J. Solid State Chem., **110**, 1994 124

¹⁷ S. Nishiyama, D. Sakaguchi, T. Hattori, Solid State Comm., **97**, 1995, 279

¹⁸ M. V. Patrakeev, E. N. Naumovich, V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, E. V. Tsipis, P. Nuñez, J. R. Frade, Solid State Ionics **176**, 2005, 179

En otro ensayo se midió la estabilidad de la conductividad en una muestra de $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ en función del tiempo. Para ello, la conductividad total se midió en una muestra densificada mediante el método de 4 puntas utilizado en los experimentos anteriores a $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 560 h. Inicialmente se observa un aumento brusco de la conductividad en las primeras 80 h del experimento; después, la conductividad de la muestra se mantuvo prácticamente constante en $87\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ como muestra la Figura IV.22.

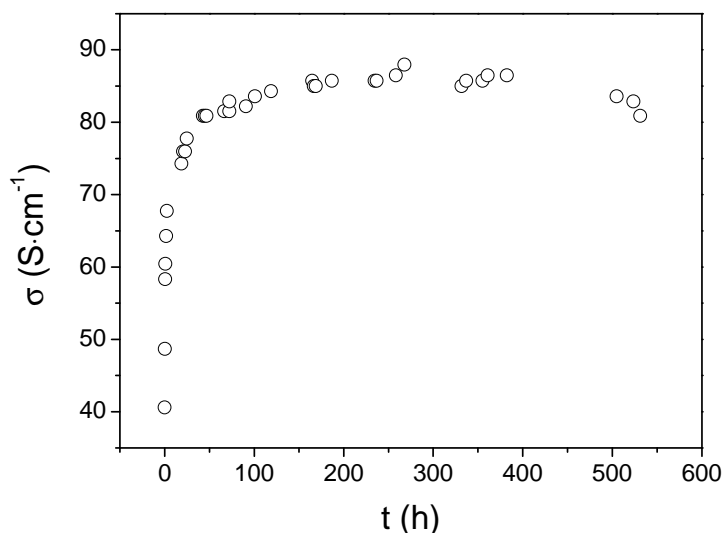


Figura IV.22. Estabilidad de la conductividad con el tiempo a $750\text{ }^\circ\text{C}$ de la muestra $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$

IV.6.2. Medidas de coeficiente de difusión y constante de intercambio superficial en la muestra

$\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ mediante SIMS

La técnica utilizada para medir el coeficiente de difusión (D^*) y la constante de intercambio superficial (k) ha sido SIMS (secondary ion mass spectroscopy) que como se explicó en el capítulo II, se basa en la medida de la concentración del O^{18} en una pastilla altamente densificada ($> 95\%$) en función de la distancia de la superficie de la pastilla. Para ello se utilizó el espectrómetro de masas de ión secundario ATOMIKA 6500 del Departamento de Materiales del Imperial College de Londres.

Previo a la medida de difusión, se estudió la densidad del material mediante el método de Arquímedes, obteniéndose un valor de densidad relativa del 98 %. La rugosidad de la pastilla, tras su adecuado pulido, se determinó también con un rugosímetro Zygo. En la Figura IV.23 se muestra la superficie de la pastilla pulida y densificada. La rugosidad medida es inferior a $0,3\text{ }\mu\text{m}$

(Figura IV.24) por lo que la pastilla cumple con los requisitos de rugosidad para realizar lo que esta de acuerdo con los requisitos necesarios para el análisis.

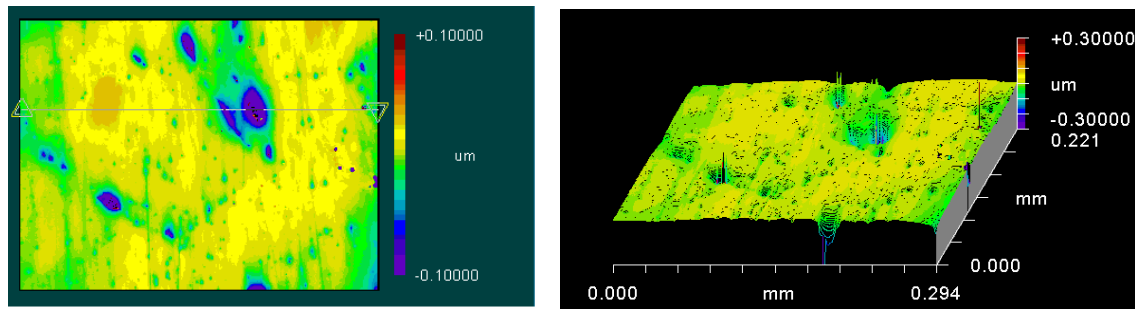


Figura IV.23. Rugosidad superficial de la pastilla $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ pulida y densificada al 98 %

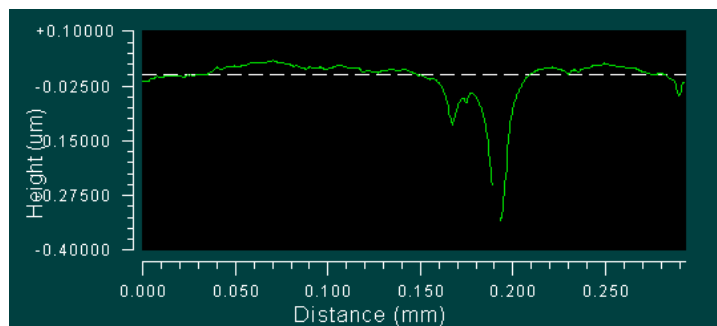


Figura IV.24. Perfil transversal que representa la rugosidad máxima encontrada en la superficie de la pastilla de $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$

La homogeneidad superficial con respecto a la composición química de la pastilla se verificó mediante imágenes de ión secundario (SIMS) como se muestra en la Figura IV.25.

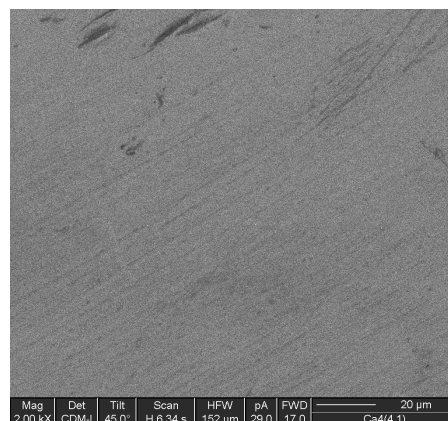


Figura IV.25. Imagen SIM de la superficie de la pastilla de $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$

Previamente al intercambio isotópico, la muestra se equilibró con ^{16}O a 200 bar durante aproximadamente diez veces el tiempo necesario para el intercambio isotópico a la temperatura

dada. Este paso previo es de vital importancia para asegurar que la composición en oxígeno es homogénea a lo largo de la muestra. El intercambio con ^{18}O se llevó a cabo a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h en una atmósfera enriquecida en O^{18} (60% $^{18}\text{O}_2$, 10% $^{16}\text{O}_2$ y 30 % N_2) a 200 bar.

Las propiedades de transporte iónico, D^* y k , se determinaron atendiendo a la visualización del camino andado por el ^{18}O durante la hora que se ha mantenido la muestra en una atmósfera enriquecida en ^{18}O a $600\text{ }^\circ\text{C}$. La distribución del ^{18}O se evaluó mediante la obtención de un perfil en profundidad de la composición de la muestra utilizando un espectrómetro de masas de ión secundario SIMS Atomika 6500. Para ello se hizo incidir un haz de N_2^+ de 5 KeV, 160 nA durante 17 h, alcanzándose una profundidad de $100\text{ }\mu\text{m}$ como se observa en la Figura IV.26.

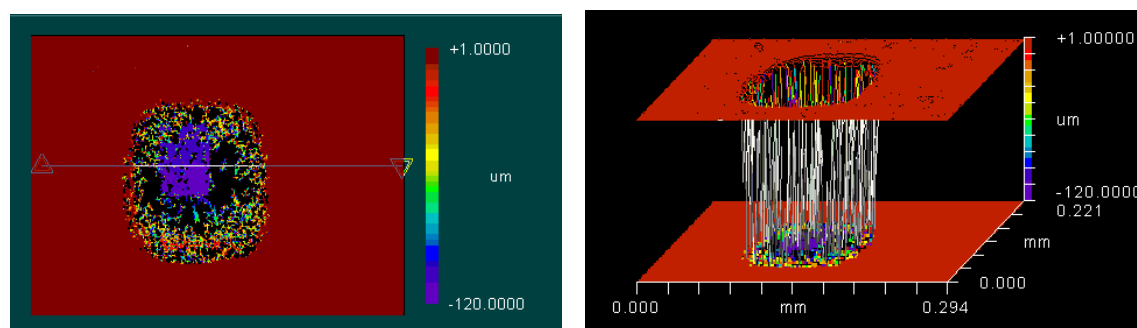


Figura IV.26. Imagen cráter creado tras hacer incidir el haz de N_2^+ 5 KeV durante 17 h en la pastilla de $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$

Los iones analizados en el perfil de profundidad fueron: O^{16} , O^{18} , Cl^{35} , Ni^{58} , Cu^{63} y La^{139} . La Figura IV.27 presenta los perfiles obtenidos para cada elemento. El Cl es un contaminante superficial que desaparece enseguida al introducirnos en el seno del compuesto.

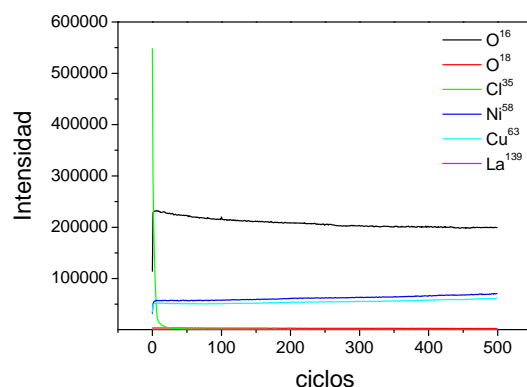


Figura IV.27. Perfil de profundidad de los diferente elementos estudiados en $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$

Los valores de D^* y k se obtuvieron mediante el ajuste de los datos experimentales del perfil en profundidad de $\text{O}^{18}/(\text{O}^{16}+\text{O}^{18})$ (Figura IV.28) a la ecuación utilizando el programa MATLAB:

$$(C_x - C_{bg}) / (C_g - C_{bg}) = \text{erfc}[x/2\sqrt{D^*t}] - [\exp(hx + h^2D^*t)] \text{xerfc}[x/2\sqrt{D^*t} + h\sqrt{D^*t}] \quad (\text{IV.1})$$

Donde C_x es la concentración isotópica a la profundidad x ; C_g es la concentración isotópica del gas, C_{bg} la concentración natural del isótopo en el blanco, $h = k/D^*$ y t es el tiempo de difusión.

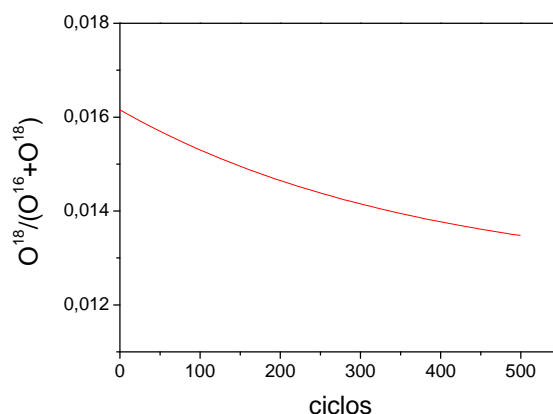


Figura IV.28. Perfil en profundidad de la fracción de O^{18} en la muestra $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$

Del ajuste de este perfil obtuvimos los siguientes valores: $D^* = 8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y $k = 5 \times 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ que nos da un valor del flujo de oxígeno ($h = k/D^*$) a través del material de $6,25 \text{ cm}^{-1}$, lo que está de acuerdo con los valores obtenidos por otro autores en composiciones similares¹⁹. Sin embargo, estos valores aunque esperanzadores, no cumplen con los requisitos impuestos por Steele²⁰ para el adecuado funcionamiento de una SOFC. Para un electrodo de $0,1 \text{ mm}$ de espesor que opere a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ con una densidad de corriente entre $0,1$ y $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^2$ en una SOFC, los valores de D^* y k para el electrodo deben tener valores del orden de $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y $10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente.

En futuros trabajos se analizará el efecto, tanto de la temperatura, como del contenido intersticial, en los valores de D^* y k , para ver si podemos relacionarlo con las variaciones estructurales estudiadas y entender el mecanismo de conducción iónica de estos materiales.

¹⁹ E. Boehm, J.-M. Bassat, M. C. Steil, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier, *Solid State Sci.*, **5**, 2003, 973-981

²⁰ B. C. H. Steele, *Materials Sci. Eng. B*, **13**, 1992, 79.

IV.7. Análisis mediante impedancia compleja

El objeto de este estudio es determinar el efecto del dopado con Cu en las propiedades electroquímicas del compuesto original, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Para ello se han llevado a cabo medidas de impedancia en aire en el rango de temperaturas 600-800 °C sobre celdas simétricas electrodo-electrolito-electrodo siendo el electrodo el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ y 1). La preparación de las celdas simétricas se realizó según el procedimiento indicado en el apartado II.8.2 utilizándose una temperatura de sinterización de 1000 °C.

En la Figura IV.29 se muestran los espectros de impedancia compleja obtenidos en función de la temperatura para cada uno de los electrodos medidos.

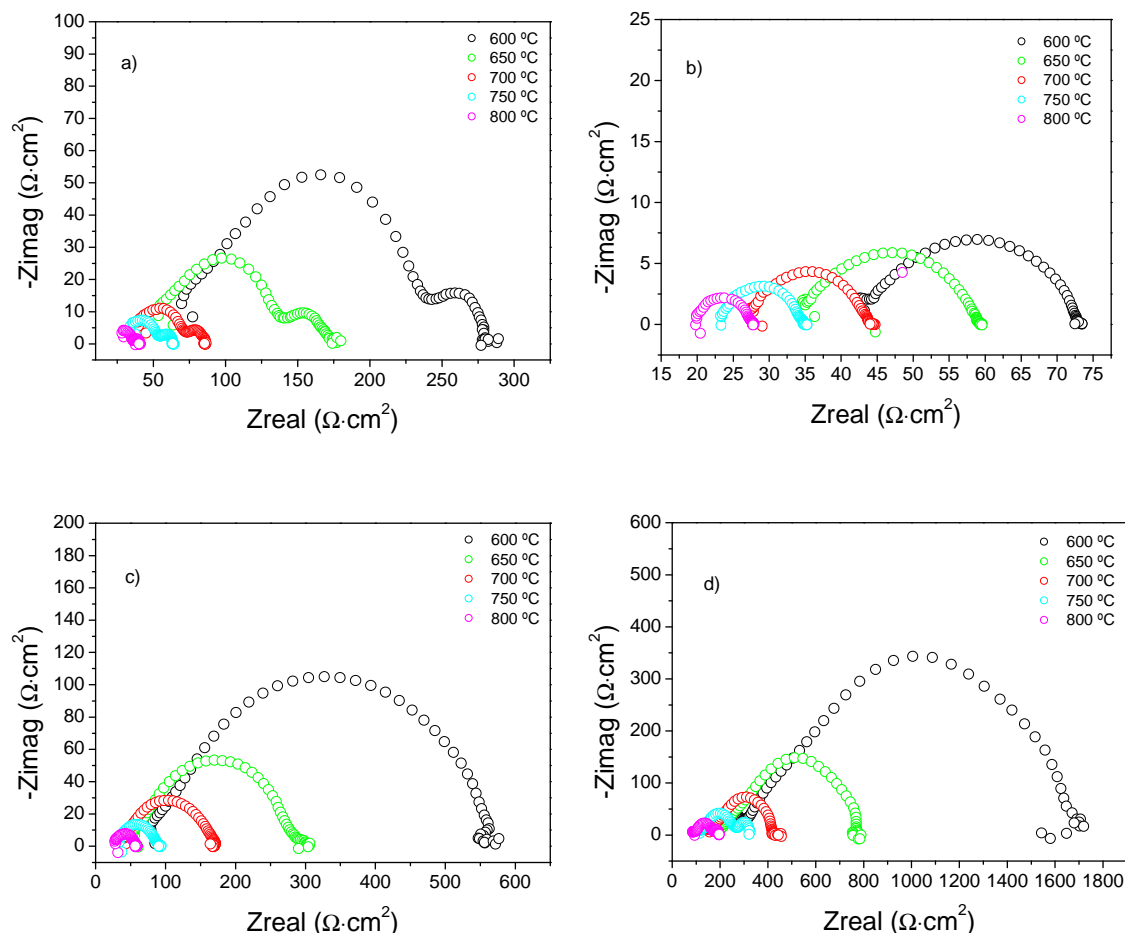


Figura IV.29. Espectros de impedancias a diferentes temperaturas de celdas simétricas $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}/8\text{YSZ}/\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ para: a) $x = 0,2$; b) $x = 0,4$; c) $x = 0,6$ y d) $x = 1$

Como se esperaba, se observa un aumento de la amplitud de los arcos al disminuir la temperatura. En general, a medida que aumenta el contenido en Cu de la celda simétrica

aumenta el valor de la impedancia, a excepción de la celda con contenido en Cu de $x=0,4$ que muestra el menor valor de impedancia. Esto puede ser debido a que el compuesto $x = 0,4$ es el que presenta mayor conductividad eléctrica de la serie, tal y como se estudió en apartado IV.6.1.

En la Figura IV.30 se observa la existencia de dos arcos para el compuesto $x = 0,2$, que corresponden a la regiones de alta y media frecuencia. A medida que aumenta el contenido de Cu, ($x \geq 0,4$) sólo se observa un arco, lo cual indica que los arcos de alta y media frecuencia están solapados. La incorporación de Cu en la estructura está generando la modificación de los procesos implicados en la reacción de reducción de oxígeno en la interfase electrodo-electrolito.

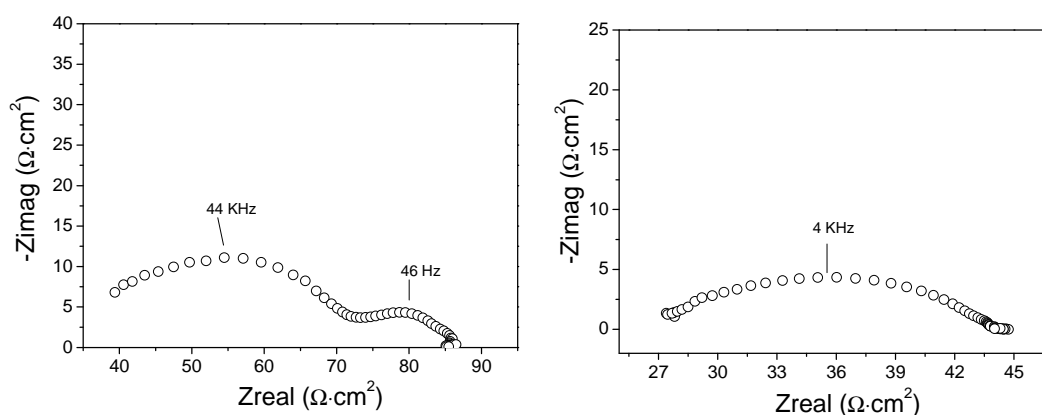


Figura IV.30. Espectro de impedancias a 700 °C para los compuestos: a) $x = 0,2$ y b) $x = 0,4$ del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$

Según los resultados obtenidos para la interfase $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -8YSZ, se pueden estar dando los siguientes efectos:

- Por un lado, el arco de alta frecuencia asociado a procesos de transporte de iones en la interfase electrodo-electrolito, se encuentra altamente influenciado por la microestructura del electrodo²¹. Como se analizó en el apartado IV.2, el tamaño de partícula de estos compuestos aumenta al aumentar el contenido de Cu, lo que da lugar a una menor área activa del electrodo y mayor dificultad en la transferencia de iones, ampliando el arco de altas frecuencias.
- Por otro lado, el arco de media frecuencia asociado a procesos de transferencia de carga y difusión, se ve influenciado por la incorporación de Cu, lo que puede indicar que el Cu es peor electrocatalizador para la reducción del oxígeno.

²¹ Tesis E. Bohem, Universidad de Burdeos, 2002

Para determinar el efecto global del contenido de Cu en la reacción de reducción de oxígeno, se va a analizar la variación de la resistencia específica, ASR, calculada a partir de la diferencia entre los dos valores de la intercepción del arco con el eje de valores reales con el contenido de Cu (Figura IV.31).

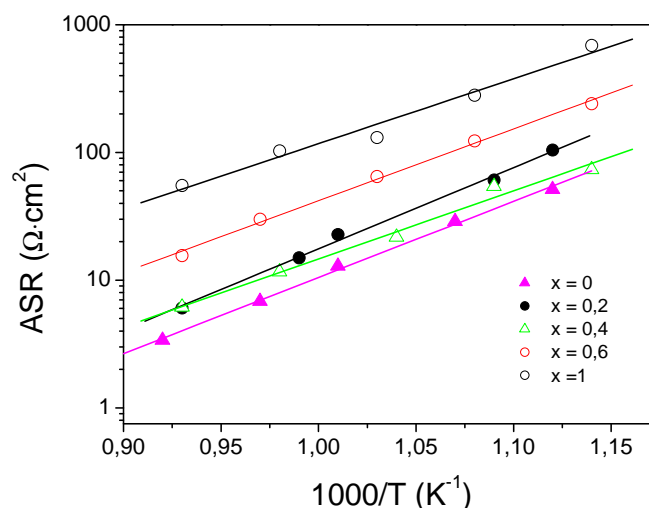


Figura IV.31. Variación térmica de la resistencia de área específica en la interfase $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}/8\text{YSZ}$ en función del contenido de Cu

La resistencia de área específica tiende a aumentar con el contenido en Cu excepto para el compuesto $x = 0,4$, que presenta valores inferiores a los determinados para el resto de compuestos de la serie y que quizá pueda deberse a la mayor conductividad presentada por este compuesto, tal y como se observó en el apartado IV.6 de este capítulo.

Si representamos las resistencias de área específica en función de la temperatura, podemos determinar las energías de activación de la reacción de reducción de oxígeno en la interfase de cada celda en función del contenido en Cu (Figura IV.32).

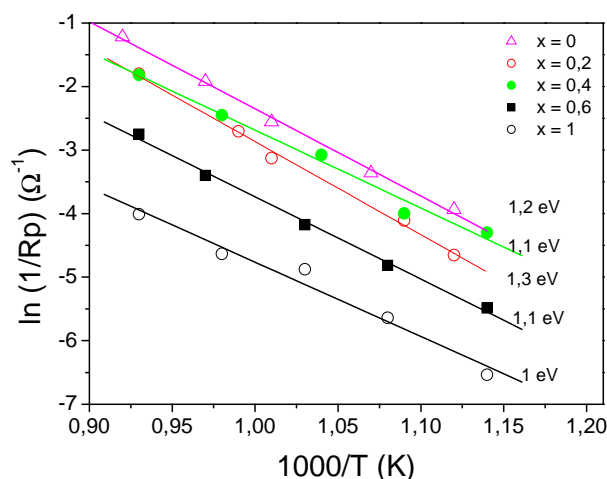


Figura IV.32. Representación Arrhenius de las resistencias de polarización en función de la temperatura en el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$

Las energías de activación varían ligeramente con el contenido en Cu, lo que quizá podría indicar una menor actividad electrocatalítica a la reacción de reducción de oxígeno. Es importante recordar que el aumento del contenido de Cu conlleva la disminución de oxígenos intersticiales en el sistema lo que afecta directamente a las propiedades de transporte de ión-oxígeno.

IV.8. Resumen y valoración

En este capítulo se ha estudiado el efecto del dopado con Cu en serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ sobre las propiedades estructurales, morfológicas, transporte, térmicas y electroquímicas con respecto a la muestra prístina, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

La caracterización morfológica muestra un incremento del tamaño de partícula con el contenido de Cu. La inserción de contenidos de Cu para $x \leq 0,6$ produce una relajación de la distorsión ortorrómbica que da lugar a que los compuestos $x = 0,2; 0,4$ y $0,6$ se definan en el grupo espacial tetragonal $F4/mmm$. Sin embargo, el compuesto $x = 1$ muestra una gran distorsión ortorrómbica que hace necesario utilizar el grupo espacial $Cmca$ para definir la estructura. Esto supone que, al contrario de lo que ocurre con el resto de compuestos de la serie, en la muestra $x = 1$ los octaedros se encuentren girados en el plano ecuatorial Cu-O1-Cu con un ángulo distinto de 180° , de $173,939(8)^\circ$. La variación de los parámetros de red con el contenido en Cu viene determinada por el efecto Jahn-Teller introducido por el Cu^{2+} en configuración d^9 , que da lugar a una elongación en la dirección paralela al eje c acompañada de una contracción en el plano basal ab . La variación de las distancias de enlace es concomitante con la observada para los parámetros

de red; no obstante, en la distancia promediada Ni-O axial encontramos un mínimo a $x = 0,4$ que podría asociarse a la mayor conductividad encontrada para este compuesto con respecto al resto de elementos de la serie debido a un mejor solapamiento de los orbitales que faciliten el tránsito electrónico a lo largo de la dirección c .

La muestra $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ tratada ($\delta = 0,16$) no muestra transiciones de estructura en el rango de temperaturas estudiado 25-900 °C, manteniéndose en el grupo espacial $F4/mmm$ en todo el intervalo. Los parámetros a y c aumentan regularmente con la temperatura debido a la dilatación térmica de la red. Sin embargo, para el parámetro c se observa un crecimiento anormalmente bajo entre 300 y 400 °C, que involucra el efecto de contracción de este parámetro superpuesto al efecto de expansión térmica. Esta contracción también se evidencia en la distancia axial Ni-O2 a 400 °C y se puede correlacionar con las propiedades de transporte de este material, puesto que la componente electrónica alcanza su máximo a dicha temperatura, lo que se puede interpretar como la metalización del sistema. Se ha observado también una mejora de la conductividad inducida por el incremento de oxígenos intersticiales en la muestra tras el tratamiento a alta presión de oxígeno. Esto se ha explicado como un aumento de portadores de carga positivos por la oxidación de Ni^{2+} a Ni^{3+} debido a la inserción de oxígenos intersticiales en el sistema. Si bien es cierto que la naturaleza de los oxígenos intersticiales no está clara, hemos encontrado evidencias de esta oxidación por la contracción observada en los enlaces Ni-O tras el tratamiento a alta presión de oxígeno, de 1,9210(0) a 1,9203(0) Å en el enlace Ni-O1 ecuatorial y de 2,268(4) a 2,263 (7) Å en el enlace Ni-O2 axial.

Los coeficientes de expansión térmica de los materiales densificados de la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ muestran valores entre $10,62 \times 10^{-6}$ y $13,94 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a las temperaturas típicas de operación de una SOFC, 600, 800 y 1000 °C. Estos valores son próximos a los presentados por los componentes habituales de una SOFC.

La conductividad eléctrica tiende a disminuir con el contenido en Cu; no obstante, la muestra con $x = 0,4$ es la que mayor valor de conductividad presenta, alcanzando una magnitud de $87 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 580 °C. En esta muestra se ha observado también una mejora de la conductividad inducida por el incremento de oxígenos intersticiales tras el tratamiento a alta presión de oxígeno a $110 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 400 °C. Esto se ha explicado como un aumento de portadores de carga positivos por la oxidación de Ni^{2+} a Ni^{3+} debido a la inserción de oxígenos intersticiales en el sistema. El máximo de conductividad de esta muestra corresponde al cambio de comportamiento del material de

semiconductor (baja temperatura) a conductor metálico (alta temperatura). Esta transición se encuentra asociada a la metalización del sistema a lo largo de la dirección c , tal y como demuestra el acortamiento de las distancias Ni-O axial. Esta muestra presenta una gran estabilidad de la conductividad con el tiempo, manteniéndose constante a $87 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 580 h.

El análisis de impedancia compleja en la interfase $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ -8YSZ muestra que, en general, a medida que aumenta el contenido en Cu de la celda simétrica aumenta el valor de la impedancia debido al cambio en la microestructura y a la menor actividad electrocatalítica del Cu frente al Ni en la reacción de reducción de oxígeno. Sorprendentemente, el electrodo con contenido de Cu, $x=0,4$ muestra menor valor de impedancia de lo esperado, lo que puede ser debido a que este compuesto es el que presenta mayor conductividad eléctrica.

Capitulo V- El sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$

V. INTRODUCCIÓN

El mecanismo de conductividad iónica en los compuestos con estructura tipo K_2NiF_4 no está muy claro todavía, aunque muchos autores creen que el mecanismo fundamental se da a través del movimiento de los oxígenos intersticiales de la lámina con estructura tipo cloruro sódico^{1,2}. En este sentido el dopado en la posición del metal de transición con un metal con gran capacidad de oxidarse a M(III) podría beneficiar la introducción de más intersticiales que podrían aumentar la conductividad iónica del sistema.

En este capítulo, el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ se ha elegido por la mayor capacidad del cobalto (a partir de ahora se nombrará como Co para facilitar su escritura) a oxidarse a Co^{3+} . En aras de determinar las posibilidades que presenta el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ como posible cátodo en IT-SOFC hemos analizado el efecto del dopaje con Co en la estructura cristalina y en las propiedades de transporte. Para ello se han realizado estudios estructurales mediante difracción de neutrones, medidas del coeficiente de expansión térmica (CET), conductividad total e impedancia compleja.

La síntesis de estos compuestos es muy complicada debido a la tendencia del Co a encontrarse como Co^{3+} , dando lugar a la formación de compuestos de la familia Ruddlesden-Popper $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$. Esta dificultad de obtención ha hecho que existan muy pocos estudios sobre esta serie Amow *et al.*^{3,4} han estudiado la estructura cristalina del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ a temperatura ambiente en función del contenido en Co, observando una transición estructural del grupo espacial $F4/mmm$ al $Bmab$ para contenidos de $\text{Co} \geq 0,6$, dejando, sin embargo, muchos aspectos estructurales sin explicar. Por otro lado, el compuesto $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ ha sido estudiado a temperatura ambiente mediante difracción de neutrones de monocristal^{5,6}. En esta Tesis se analiza por primera vez la evolución estructural con la temperatura de los compuestos $x = 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ y 1 de la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$, así como el efecto del contenido en oxígeno intersticial en la estructura.

¹ V. V. Kharton, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques, J. Mater. Chem., **9**, 1999, 2623

² J. M. Bassat, P. Odier, A. Villesuzanne, C. Marín, M. Pouchard, Solid State Ionics, **167**, 2004, 341

³ G. Amow, P.S. Whitfield, I. J. Davidson, R. P. Hammond, C. N. Munnings, S. J. Skinner, Ceramic International, **30**, 2004, 1635

⁴ G. Amow, P. S. Whitfield, I. J. Davidson, R. P. Hammond, C. Munnings, S. Skinner, Mat. Res. Symp. Proc., **755**, 2003, 347

⁵ R. Le Toqoquin, W. Paulus, A. Cousson, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, Phys. B, **350**, 2004, E269

⁶ J. S. Gardner, D. McK. Paul, B. Lebeck, Phys. B, **234**, 1997, 721

V.1. Síntesis de la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$

La síntesis de esta serie se llevó a cabo para los compuestos $x = 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ y 1 mediante la ruta nitrato-citrato descrita anteriormente a partir de los siguientes reactivos: La_2O_3 (98,5%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%), ácido cítrico (>99%) y HNO_3 (60%). La deshidratación de la disolución a $100\text{ }^\circ\text{C}$ dió lugar a la formación de una resina que, como en casos anteriores, se calcinó a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5h. Los precursores así formados se molieron e inicialmente, se calcinaron a $950\text{ }^\circ\text{C}$ en aire dando lugar a la formación no deseada de fases de Ruddlesden-Popper: $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{A}_4\text{B}_3\text{O}_{10}$ y ABO_3 . La formación de estas fases secundarias se debe a la gran tendencia del cobalto a oxidarse a Co^{3+} , promocionando la evolución desde la fase K_2NiF_4 hasta la perovskita tridimensional. Para evitar la formación de estas fases, en un segundo intento se realizó el calcinado en N_2 a $950\text{ }^\circ\text{C}$. Esto inhibió la formación de la fase perovskita AMO_3 , pero no impidió la formación de fases Ruddlesden-Popper menor oxidadas junto con la fase con estructura tipo K_2NiF_4 . La fase con estructura tipo K_2NiF_4 es la termodinámicamente más estable de las que forman parte de la familia de compuestos de Ruddensden-Popper, por lo que un aumento en la temperatura de calcinado suele favorecer su formación. La obtención de las fases con estructura tipo K_2NiF_4 puras se logró con el calcinado a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 h en N_2 en los compuestos $x = 0,1$ y $0,2$ y con el calcinado a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 12 h en N_2 para los compuestos $x = 0,4; 0,6; 0,8$ y 1 .

Los compuesto así obtenidos se trataron a alta presión de oxígeno en un horno VAS. El tratamiento utilizado fue de $350\text{ }^\circ\text{C}$ a 200 bar de presión de oxígeno durante 12 h.

V.2. Caracterización química y morfológica

El análisis químico mostró que la relación catiónica obtenida experimentalmente coincide con la esperada teóricamente. De modo que no se observa deficiencia de lantano en la estructura y, por tanto, no se espera la formación de vacantes catiónicas de lantano y/o níquel o cobalto en estos materiales (Tabla V.1)

Tabla V.1.Porcentajes metálicos obtenidos para la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$

Elemento	Composición nominal						
	x = 0	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,4	x = 0,6	x = 0,8	x = 1
La(%)	64	65	66	66	68	68	65
Ni(%)	13	12	11	9,2	6,9	3	0,14
Co(%)	0,001	1,4	3,6	7,5	8,6	11	13
x experimental	0,00	0,10	0,25	0,45	0,55	0,79	0,99

La determinación del oxígeno no estequiométrico (δ) en estos materiales se llevó a cabo mediante análisis termogravimétrico, ya que la gran tendencia a oxidarse del Co daba lugar a resultados por defecto en los análisis realizados mediante valoración iodométrica. Los resultados relativos al análisis termogravimétrico se dan en el siguiente apartado.

Mediante análisis granulométrico se observa que el tamaño de partícula aumenta enormemente con el contenido en Co. El incremento mayor se da entre el compuesto $x = 0,2$ y $x = 0,4$ debido por un lado al aumento en el contenido de Co y por otro al aumento en la temperatura y tiempo de calcinado par las muestras $x \geq 0,4$. Los diámetros al 50, 10 y 90 % para cada compuesto se resumen la Tabla V.2.

Tabla V.2.Variación del tamaño de partícula con el contenido de Co en el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$

Composición	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
x = 0	2,43	3,40	4,52
x = 0,1	3,27	5,44	7,59
x = 0,2	3,24	5,52	7,76
x = 0,4	4,18	7,12	10,11
x = 0,6	4,77	7,96	11,37
x = 1	5,86	9,21	12,45

El análisis mediante SEM también muestra este aumento de tamaño de partícula con el contenido de Co (Figura V.1). En este caso como en el estudiado para la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ se observa la formación de agregados que dejan paso a una porosidad interconectada en la estructura. En el caso de la muestra $x = 1$ no es posible observar esta porosidad. En esta última muestra es interesante la aparente formación de maclas en el interior de los agregados.

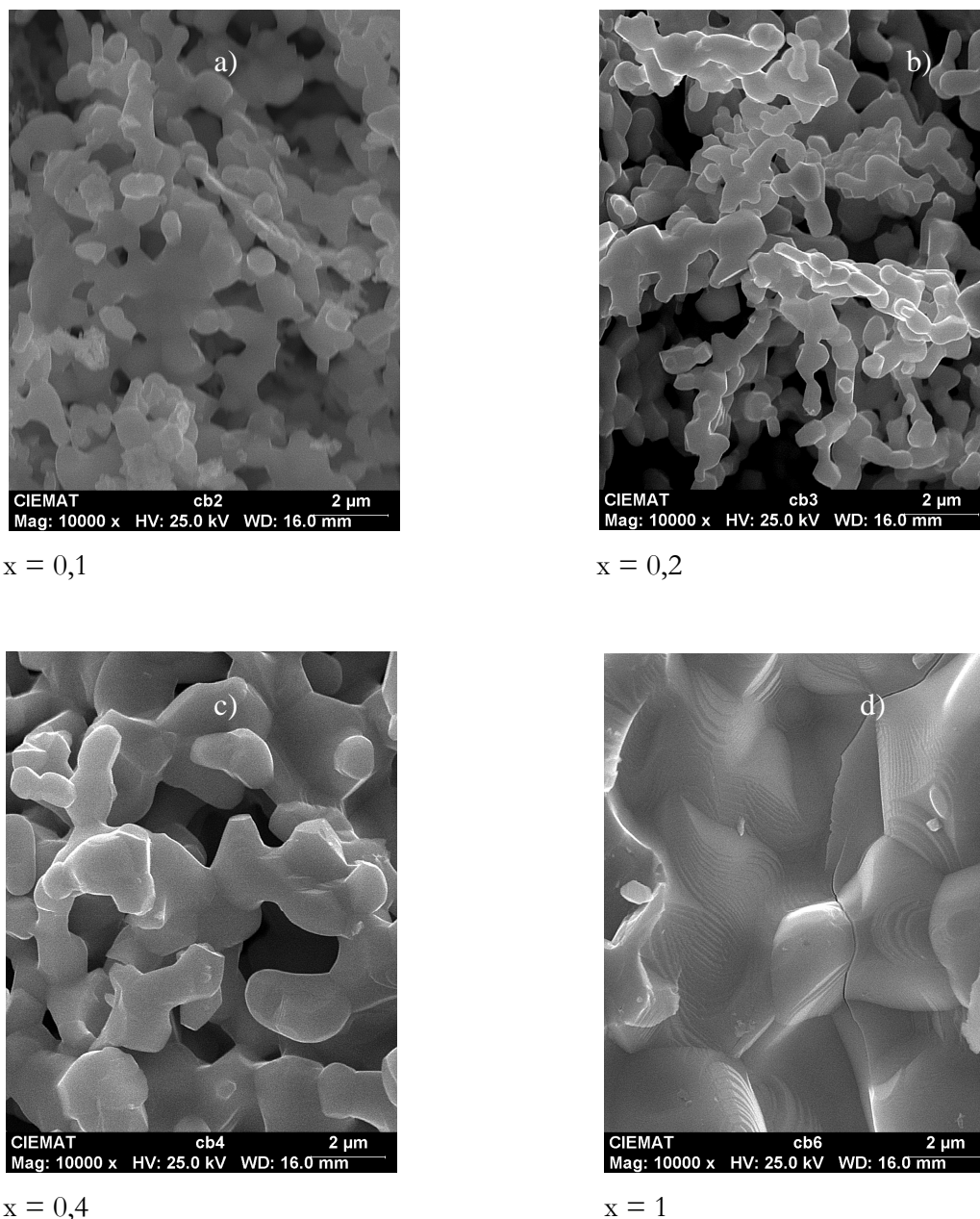


Figura V.1. Imágenes SEM del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$: a) $x = 0$; b) $x = 0,2$; c) $x = 0,4$ y d) $x = 1$

V.3. Análisis térmico

La determinación de oxígeno no estequiométrico se llevó a cabo mediante análisis termogravimétrico calentando la muestra en corriente de $\text{H}_2:\text{N}_2$ 5:95 % entre 25 y 900 °C a una velocidad de $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. En la Tabla V.3 se resumen los valores de δ obtenidos en función del contenido en Co. Es interesante destacar la enorme capacidad de admisión de oxígeno no estequiométrico que presentan estos compuesto ya que presentan valores de $\delta > 0$ aun habiendo llevado a cabo la síntesis en atmósfera de N_2 .

Tabla V.3.Oxígeno no estequiométrico en función del contenido de Co en el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$

Composición (x)	δ
0	0,17
0,1	0,18
0,2	0,20
0,4	0,16
0,6	0,20
1	0,22

En la Figura V.2 se muestra las curvas TG obtenidas para la muestra $x = 1$ y $x = 0,2$.

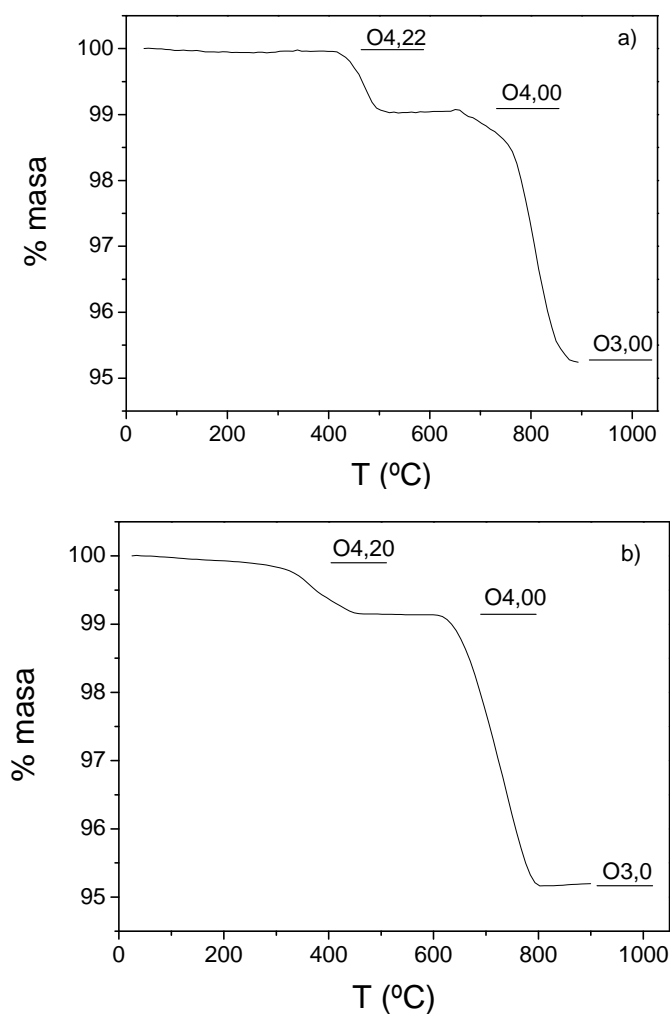


Figura V.2. Análisis termogravimétrico en corriente de H_2/N_2 (5:95) de las muestras: a) $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ y b) $\text{La}_2\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$

El tratamiento térmico a alta presión de oxígeno (350 °C, 200 bar) dio lugar a un aumento en el contenido de oxígeno no estequiométrico en todos los casos (Tabla V.4) excepto para la muestra $x = 0,6$ en la que el tratamiento produjo la descomposición de la muestra en La_2O_3 y fases secundarias de Ruddlesden-Popper y por eso no se ha introducido en la Tabla.

Tabla V.4.

Contenido en oxígeno intersticial (δ) tras el tratamiento térmico a 350 °C, 200 bar de oxígeno en función del contenido de Co en el sistema $\text{La}_a\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$

Composición (x)	δ
0	0,30
0,2	0,30
0,4	0,27
1	0,32

En la Figura V.3 se ilustra la curva TG obtenida para el compuesto $x = 1$ tratado en la que se observa una nueva pérdida de masa previa a la observa en la muestra sin tratar y el claro aumento de oxígeno no estequiométrico introducido con el tratamiento.

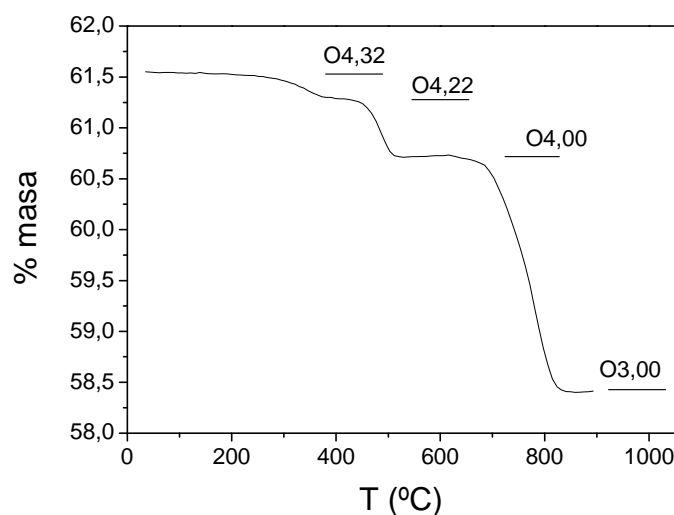


Figura V.3. Análisis termogravimétrico en corriente de N_2/H_2 (5:95) de la muestra $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ tratada a 350 °C, 200bar

El estudio de estabilidad térmica en aire se realizó mediante TG/DTA en aire estático entre 25 y 900 °C para la muestra $x = 0,2$ y en aire dinámico con un flujo de $80 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ entre 25 y 650 °C para la muestra $x = 1$. En ambos casos, se llevaron a cabo varios ciclos de calentamiento-enfriamiento, para determinar la reversibilidad de los procesos observados. La velocidad de calentamiento-enfriamiento para ambas muestras fue de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

En la Figura V.4 se presenta el diagrama correspondiente al análisis termogravimétrico en aire para la muestra $x = 0,2$. Se observa que inicialmente la muestra gana una ligera cantidad de masa (0,03%) para luego empezar a perderla paulatinamente desde 330 a 900 °C. El porcentaje total de masa perdida durante el calentamiento es en torno a un 0,18 % de la masa inicial, que luego recupera totalmente durante la etapa enfriamiento. La pérdida de oxígeno intersticial en este

compuesto es, por tanto, reversible, repitiéndose este comportamiento en todos los ciclos de enfriamiento-calentamiento realizados.

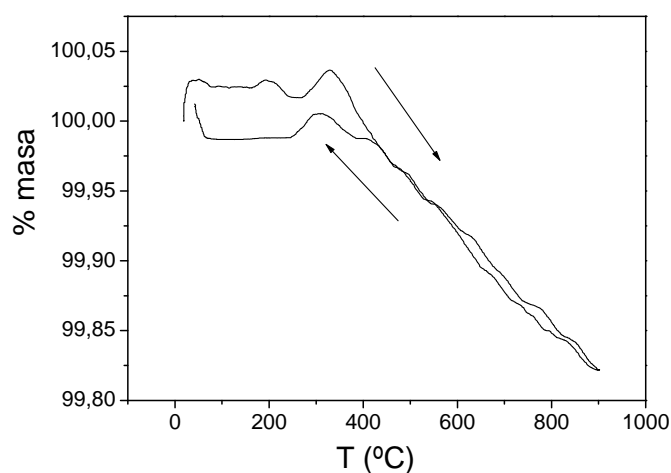


Figura V.4. Análisis termogravimétrico ciclado en aire de la muestra $\text{La}_2\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$

La Figura V.5 ilustra el análisis térmico diferencial (DTA) obtenido para la muestra $\text{La}_2\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ en aire estático de 25 a 900 °C. Durante el calentamiento, el compuesto muestra un pico exotérmico a 209 °C, mientras que a altas temperaturas aparece un pequeño pico endotérmico en torno a 733 °C y uno más intenso a 900 °C. Durante el enfriamiento se aprecia la aparición de un pequeño pico exotérmico en torno a 718 °C y luego no se detecta ningún otro pico, lo que sugiere que los dos procesos observados a 209 y 900 °C son irreversibles. En este caso, no hay ningún pico asociado a la pérdida de masa, porque ésta se produce de manera paulatina a lo largo del rango de temperaturas medido.

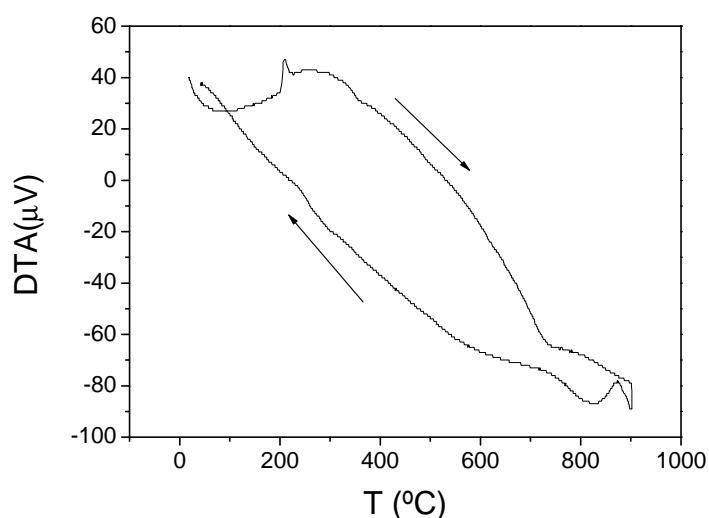


Figura V.5. Análisis térmico diferencial ciclado en aire de la muestra $\text{La}_2\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$

El compuesto $x = 1$ presenta, en cambio, un comportamiento muy diferente. El análisis termogravimétrico llevado a cabo en aire evidencia una gran tendencia de la muestra a tomar oxígeno (Figura V.6). Entre 25 y 100 °C, el material toma oxígeno del aire abruptamente aumentando su masa en un 0,32 % (0,80 oxígenos intersticiales por fórmula unidad). Después, la muestra pierde un poco de masa entre 100 y 380 °C, momento en el cual recupera el oxígeno perdido para luego perder paulatinamente, entre 400 y 600 °C, un 0,13 % de la masa ganada inicialmente. Luego, en la etapa de enfriamiento no sólo se recupera la masa perdida con el calentamiento, sino que aumenta terminando a 30 °C con un 0,36 % más de masa de la inicial.

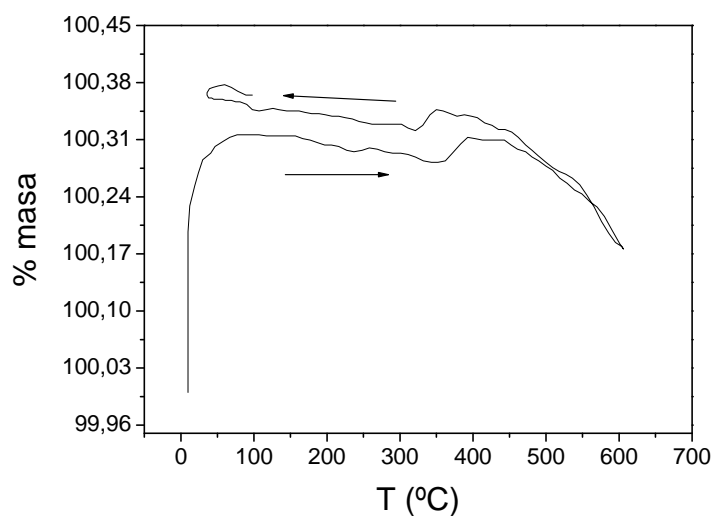


Figura V.6. Análisis termogravimétrico ciclado en aire del compuesto $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por otros autores que detectan una oxidación espontánea de este compuesto a temperatura ambiente⁷⁸ responsable del alto coeficiente de difusión de estas muestras a temperatura ambiente.

El DTA de este compuesto evidencia tres transiciones de fase reversibles en el rango de temperaturas de 25 a 600 °C en aire. La Figura V.7 muestra tres picos endotérmicos a 375, 420 y 590 °C durante el calentamiento y tres exotérmicos durante el enfriamiento a 332, 409 y 573 °C.

⁷ A. Nemudry, P. Rudolf, R. Schöllhorn, *Solid State Ionics*, **109**, 1998, 213

⁸ F. Girgsdies, R. Schöllhorn, *solid State Com.*, **91**, 1994, 111

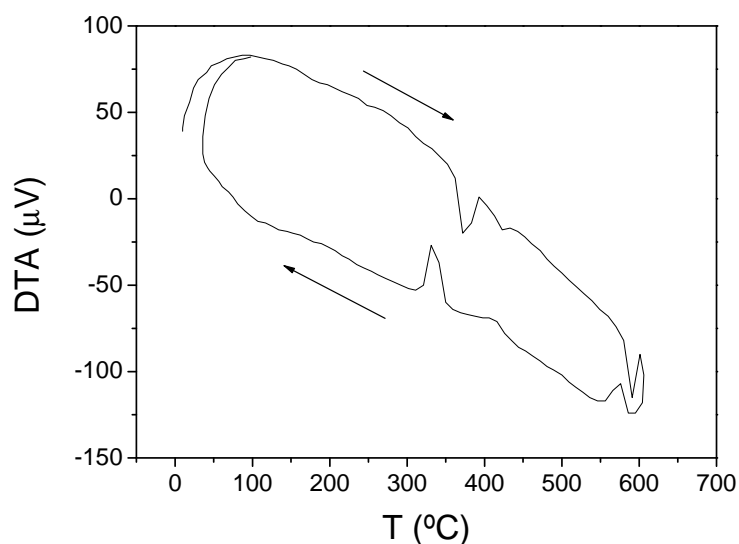


Figura V.7. Análisis térmico diferencial en aire ciclado del compuesto $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$

Para determinar el efecto de la atmósfera en las transiciones observadas, se realizó un DTA en N_2 del óxido $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$. En la Figura V.8 se muestra que las tres transiciones reversibles detectadas en el DTA en flujo de aire también aparecen cuando el experimento se lleva a cabo en atmósfera de N_2 por lo que, en principio, estas transiciones no deberían estar asociadas a la presencia de oxígeno en la atmósfera. De todos modos, hay que tener en cuenta que esta medida ha sido realizada en un flujo de N_2 que contiene un cierto porcentaje de aire, no en ausencia total de O_2 .

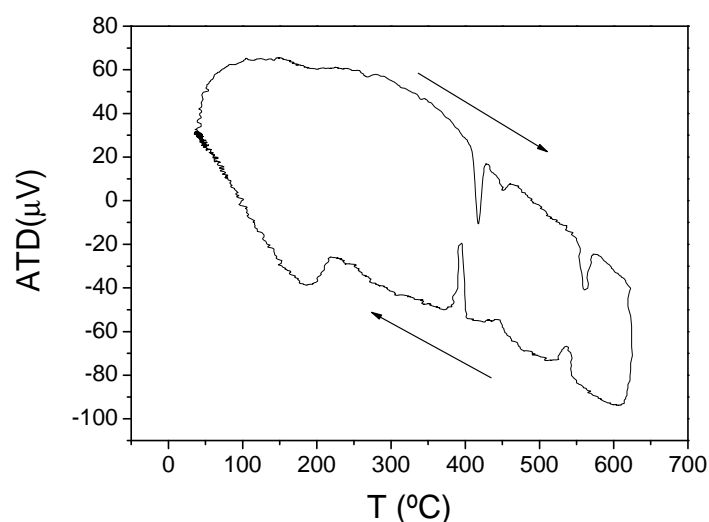


Figura V.8. Análisis térmico diferencial en N_2 ciclado del compuesto $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$

Otros autores⁹ han detectado dos transiciones a 387 y 577 °C en lugar de las tres observadas en nuestro caso. La primera de ellas se ha asociado a una transición estructural entre dos grupos espaciales ortorrómbicos, y tiene un efecto directo en las propiedades físicas del sistema, puesto que los autores detectan un aumento de la susceptibilidad magnética y una disminución de la resistencia eléctrica a partir de este punto. La segunda transición la atribuyen a un cambio de simetría de ortorrómbico a tetragonal.

V.4. Caracterización estructural

V.4.1. Caracterización estructural de la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) a temperatura ambiente

Todas las muestras se analizaron inicialmente por difracción de rayos X (Cu $K\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) para evaluar la pureza de las mismas. La Figura V.9 presenta el diagrama de difracción de rayos X de la muestra $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ indexado en el grupo espacial ortorrómbico.

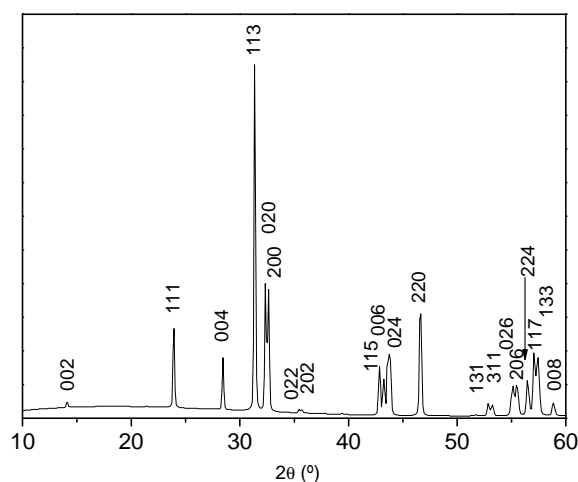


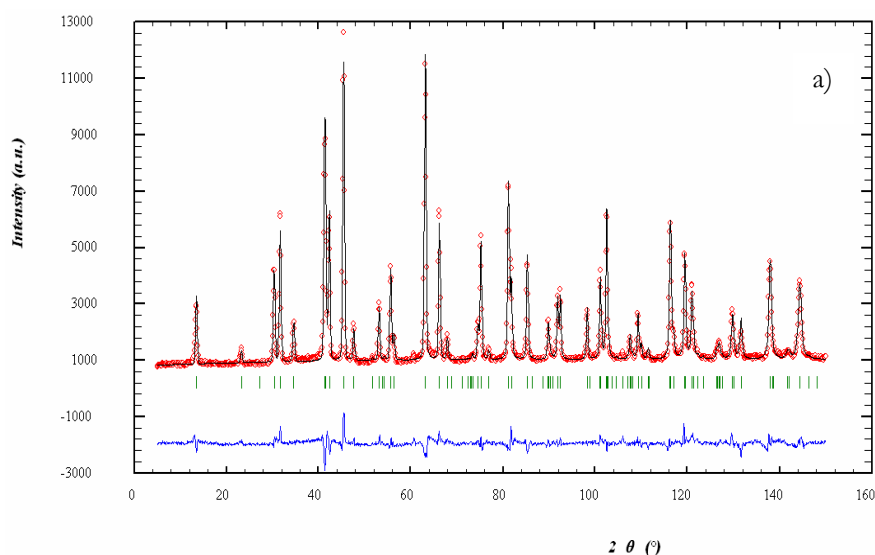
Figura V.9. Diagrama de DRX para el compuesto $x = 1$ de la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ indexado en una celdilla unidad ortorrómbica con $a = 5,4875(1) \text{ \AA}$, $b = 5,5328(1) \text{ \AA}$ y $c = 12,5509(3) \text{ \AA}$

Una vez comprobadas la pureza y cristalinidad de los compuestos, se llevó a cabo la caracterización estructural mediante difracción de neutrones en el difractor D1A del ILL en Grenoble ($\lambda = 1,91 \text{ \AA}$). Para ello, en torno a 2 g de muestra se depositaron en un portamuestras cilíndrico de vanadio recogiendo los datos durante un período de 2 h.

⁹ P. Lehude, M. Daire, C. R. Acad. Sci., **276**, 1973, 1783

El Ni y el Co presentan factores de scattering muy diferentes entre sí con valores de 10,3 y 2,49 fm, respectivamente. Esta diferencia hace posible distinguir perfectamente los átomos de Ni de los de Co, elementos adyacentes de la tabla periódica, indistinguibles mediante difracción de rayos X. Por esta razón, hemos refinado los factores de ocupación de los átomos de Ni y de Co que ocupan las mismas posiciones cristalográficas en la red. Una vez refinados los factores de ocupación de los metales de transición en todos los compuestos, las composiciones exactas estudiadas de la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$, han sido: $x = 0$; 0,16; 0,22; 0,58; 0,62; 0,79 y 1. Sorprendentemente, el contenido de Co en la muestra $x = 0,4$ resultó ser muy superior al nominal. A partir de ahora nombraremos las diferentes muestras por su contenido real en Co, obtenido en los refinamientos.

La estructura cristalina del $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ se describe ampliamente en el capítulo III, por lo que no volveremos a discutirla en este capítulo, sólo utilizaremos los resultados obtenidos para compararlos con los de este sistema y poder ver el efecto del dopaje con Co. Inicialmente todos los compuestos se refinaron en el grupo espacial ortorrómbico $Fmmm$ por semejanza con la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Los resultados obtenidos mediante este refinamiento son bastante buenos en todo el rango de composición estudiada con factores de fiabilidad (R_{Bragg}) de 4,9-7,3 %. La Figura V.10 ilustra algunos de los difractogramas obtenidos.



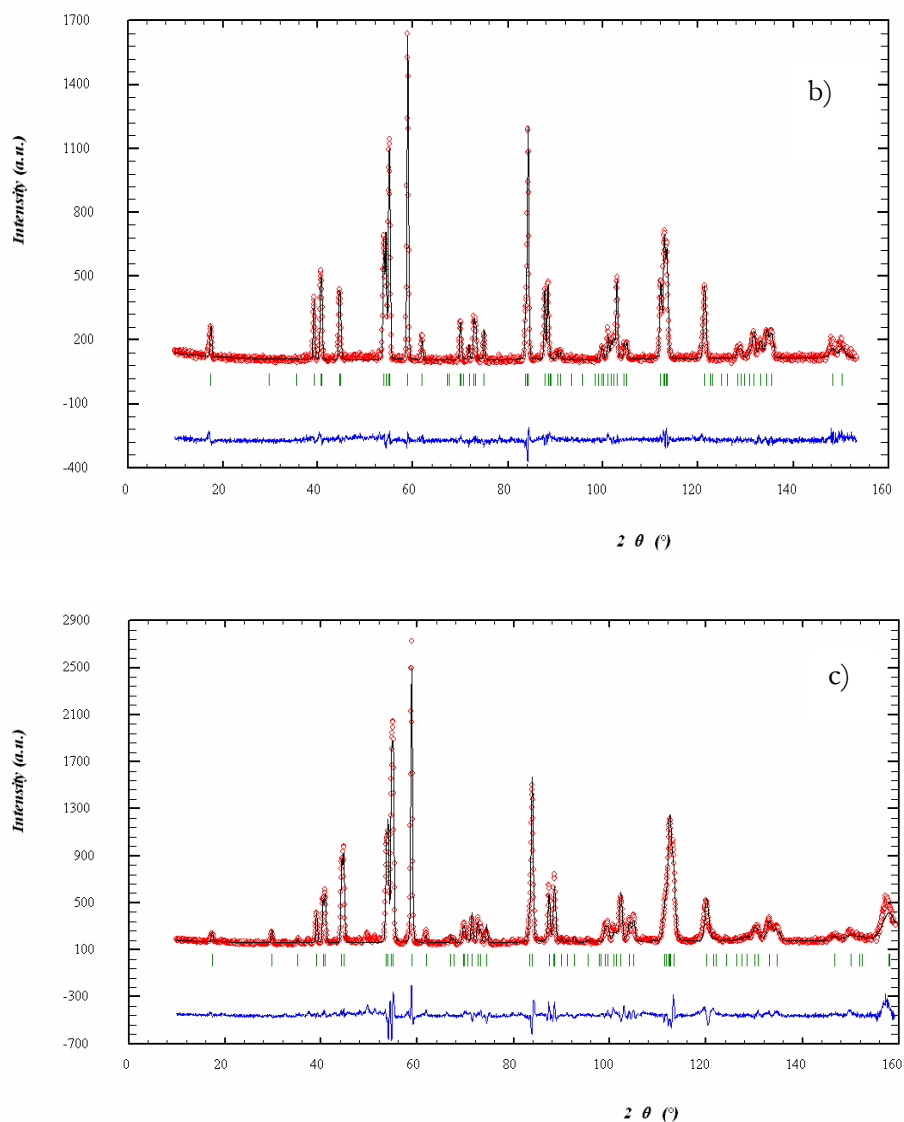


Figura V.10. Diagramas de difracción de neutrones de la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ a 25 °C refinados en el grupo espacial $Fmmm$ para: a) $x = 0,16$ b) $x = 0,62$ y c) $x = 1$

Sin embargo, la distorsión ortorrómbica a lo largo de la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ presenta una tendencia a anularse para los compuestos $x = 0,16$ y $0,22$ (Figura V.11). Este resultado junto con otros dados en la bibliografía en los compuestos con $x \leq 0,6$ que se describen con una simetría tetragonal¹⁰, nos hizo decantarnos por el grupo espacial $F4/mmm$ para describir la estructura cristalina de estas dos muestras. La Figura V.12 ilustra los difractogramas obtenidos en ambos casos.

¹⁰ Referencias Amow

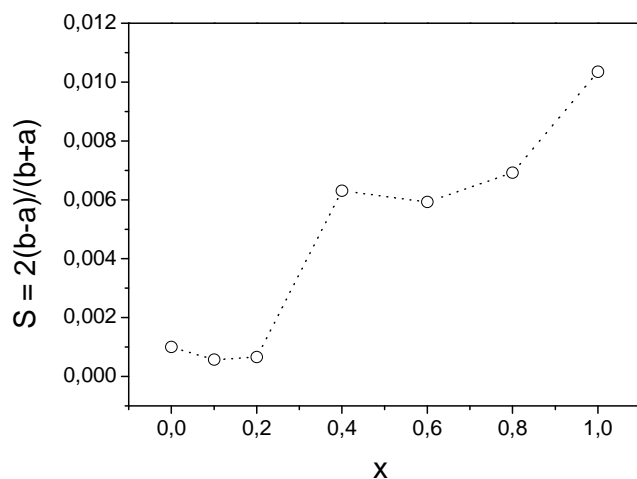


Figura V.11. Variación de la distorsión ortorrómbica (S) con el contenido de Co en el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$

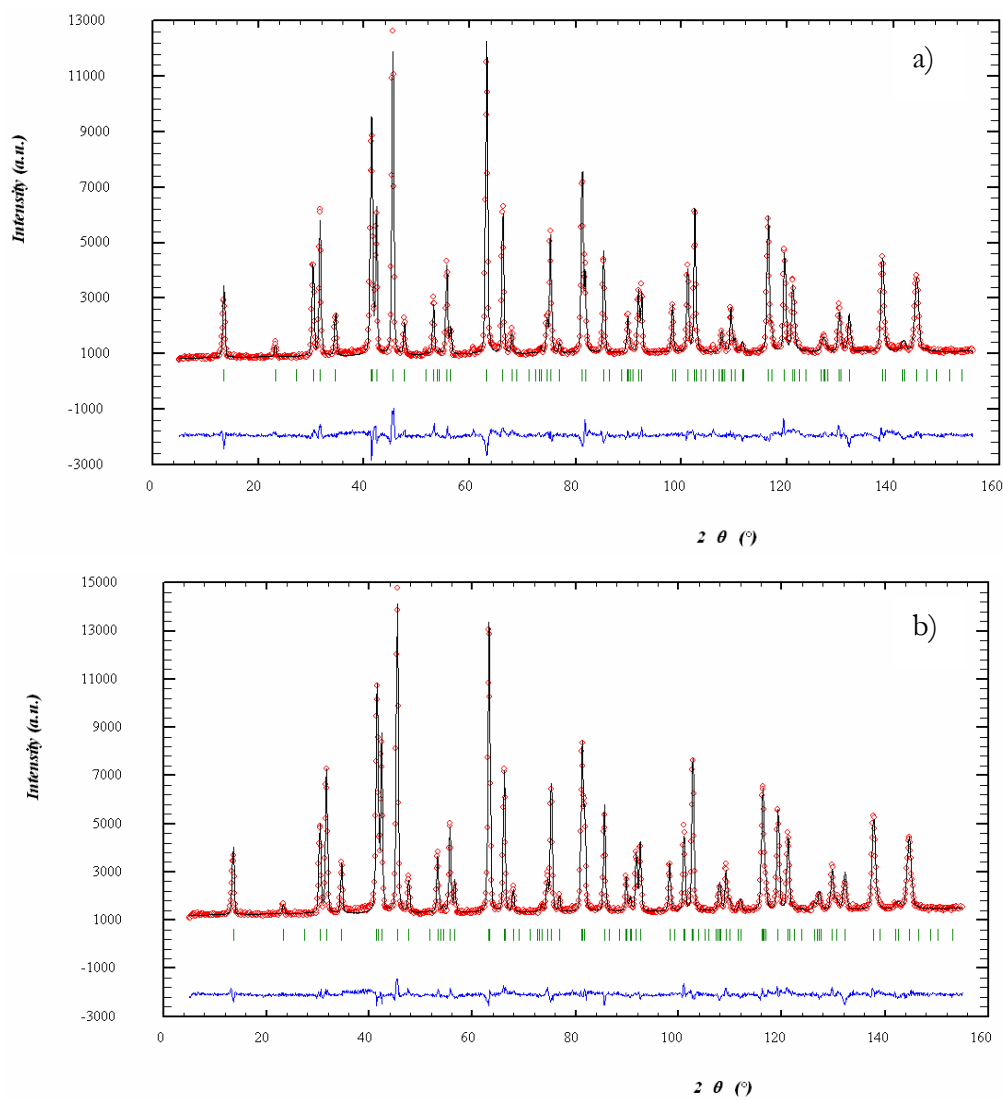


Figura V.4.12. Diagramas de difracción de neutrones del sistema refinados en el grupo espacial $F4/mmm$ para: a) $x = 0,16$ y b) $x = 0,22$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$

Según los resultados obtenidos para el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$, los compuestos $x = 0,16$ y $0,22$ fueron refinados en el grupo espacial tetragonal $F4/mmm$ mientras que los óxidos $x > 0,22$ lo fueron en el grupo espacial $Fmmm$. Los parámetros estructurales obtenidos para las composiciones $x = 0,16$ y $0,22$ refinadas en el grupo espacial tetragonal $F4/mmm$ se recogen en la Tabla V.5, y los obtenidos para composiciones $x > 0,22$ refinadas en el grupo espacial ortorrómbico $Fmmm$, en la Tabla V.6.

Tabla V.4.5.

Parámetros estructurales para los compuestos $x = 0,16$ y $0,22$ del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ refinados en el grupo espacial $F4/mmm$. Las posiciones que ocupan los átomos en este grupo espacial son las siguientes: La en $8e$ (0, 0, z), Ni(Co) en $4a$ (0, 0, 0) y los cuatro tipos de oxígeno cristalográficamente independientes O1, O2, O3 y O4 en $8c$ ($1/4, 1/4, 0$), $8e$ (0, 0, z), $32m$ (x, y, z) y $16e$ ($1/4, 1/4, z$).

	x = 0,1	x = 0,2
a=b (Å)	5,4701(1)	5,47581(8)
c (Å)	12,6531(3)	12,6155(3)
V (Å³)	378,61(1)	378,27(1)
La		
z	0,3608(1)	0,3610(1)
B(Å²)	0,48(4)	0,64(3)
n	1	1
Ni (Co)		
B(Å²)	0,62(6)	0,55(5)
n(Co)	0,080(5)	0,114(4)
O1		
B(Å²)	1,42(6)	1,01(4)
n	1	1
O2		
z	0,1706(5)	0,1722(4)
B(Å²)	1,0(1)	1,06(8)
n	0,63(2)	0,64(1)
O3		
x=y	-0,065(3)	-0,068(2)
z	0,173(1)	0,173(1)
B(Å²)	1,0(1)	1,06(8)
n	0,37(2)	0,36(1)
O4		
z	0,313(3)	0,251(8)
B(Å²)	1,1(6)	1,9(6)
n	0,12(1)	0,094(6)
χ^2	5,10	3,61
R_p(%)	4,52	3,25
R_{wp}(%)	5,72	4,19
R_{exp}(%)	2,55	2,23
R_{Bragg}	5,71	5,01

Tabla V.6.

Parámetros estructurales para los compuestos $x = 0; 0,58; 0,62; 0,79$ y 1 de la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ refinados en el grupo espacial $Fmmm$. Las posiciones que ocupan los átomos en este grupo espacial son las siguientes: La en $8i$ (0, 0, z), Ni(Co) en $4a$ (0, 0, 0) y los cuatro tipos de oxígeno cristalográficamente independientes O1, O2, O3 y O4 en $8e$ ($1/4, 1/4, 0$), $8i$ (0, 0, z), $32p$ (x, y, z) y $16j$ ($1/4, 1/4, z$)

x	0	0,58	0,62	0,79	1
a (Å)	5,45739(2)	5,47627(2)	5,47832(2)	5,47829(2)	5,47526(3)
b (Å)	5,462857(2)	5,50884(2)	5,51299(2)	5,51633(2)	5,53224(3)
c (Å)	12,69067(3)	12,55982(3)	12,55856(3)	12,58743(4)	12,64147(5)
V (Å ³)	378,346(2)	378,903(2)	379,293(2)	380,393(2)	382,915(3)
La					
z	0,3604(1)	0,3600(2)	0,3603(1)	0,3601(1)	0,3604(1)
B(Å ²)	0,87(3)	0,72(5)	0,66(4)	0,66(4)	0,88(5)
n	1	1	1	1	1
Ni(Co)					
B(Å ²)	0,80(3)	0,4(1)	0,4(1)	0,1(1)	1,7(2)
n(Co)	0	0,293(4)	0,308(4)	0,397(3)	0,5
O1					
B(Å ²)	1,18(6)	0,77(7)	0,95(6)	0,65(6)	0,92(6)
n	1	1	1	1	1
O2					
z	0,1756(4)	0,166(3)	0,1684(8)	0,1703(5)	0,1711(4)
B(Å ²)	1,1(1)	1,7(3)	1,56(1)	1,9(1)	1,1(1)
n	0,61(2)	0,6(1)	0,65(3)	0,75(2)	0,71(1)
O3					
x	(-)0,053(3)	0,049(8)	0,061(4)	0,047(5)	0,066(3)
y	(-)0,081(4)	-0,06(1)	-0,076(5)	-0,094(6)	-0,104(4)
z	0,171(1)	0,178(2)	0,177(1)	0,178(2)	0,178(1)
B(Å ²)	1,1(1)	1,7(3)	1,56(1)	1,9(1)	1,1(1)
n	0,39(2)	0,4(1)	0,35(3)	0,25(2)	0,29(1)
O4					
z	0,25(5)	0,229(3)	0,239(8)		0,25(1)
B(Å ²)	1,0(6)	1,7(9)	5(1)		1,0
n	0,099(6)	0,136	0,129(8)		0,103(5)
χ²					
	3,24	3,24	1,94	2,99	6,56
R_p(%)					
	3,85	5,76	4,86	5,13	6,45
R_{wp}(%)					
	4,83	7,57	6,16	6,59	7,93
R_{exp}(%)					
	2,88	4,38	4,69	4,03	3,25
R_{Bragg}					
	6,72	7,34	5,88	5,71	6,46

En la Figura V.13 se muestra la variación de los parámetros estructurales en función del contenido de Co en el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$.

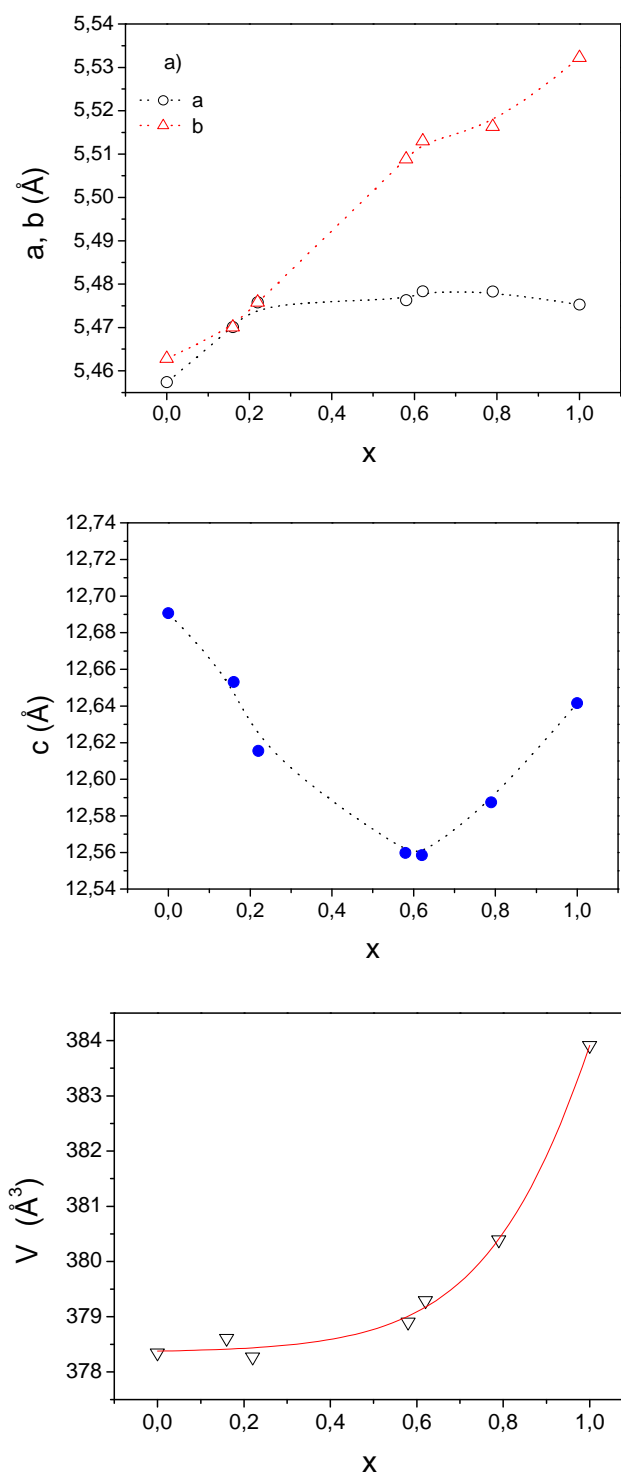


Figura V.13. Variación con el contenido de Co en la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ de los parámetros de red: a) a y b ; b) c y c) V

Los parámetros de red a , b y c varían de forma muy diferente con el contenido de Co: el parámetro a aumenta ligeramente hasta $x = 0,22$ y luego se mantiene más o menos estable para contenidos de Co mayores. Por otro lado, b tiende a aumentar con el contenido de Co a lo largo de toda la serie y c disminuye, alcanzando su mínimo para $x = 0,58-0,62$, para luego aumentar con el contenido de Co. Estas variaciones de los parámetros de red hacen que, globalmente, el volumen de la celdilla unidad aumenta con el contenido de Co de una manera casi inapreciable a bajos contenidos de Co y mucho más abruptamente a altos contenidos de Co.

La explicación a estas variaciones de los parámetros de red la debemos encontrar en la variación de los radios iónicos de los metales de transición a lo largo de la serie.

El Ni^{2+} es un metal de transición d^8 con un radio iónico de $0,69 \text{ \AA}$, mientras que el Co^{2+} es un metal de transición d^7 que puede estar en configuración de bajo espín con un radio iónico de $0,65 \text{ \AA}$ o de alto espín con un radio iónico de $0,745 \text{ \AA}$. En las dobles perovskitas que se conocen con Co^{2+} , el Co se encuentra siempre en configuración de alto espín¹¹¹²¹³ por lo que cabe esperar que, en este caso, en el que el Co^{2+} se encuentra en el bloque de perovskita, ocurra lo mismo tal y como prevén algunos autores¹⁴¹⁵. Si es así, el Co^{2+} tiene un radio iónico de $0,745 \text{ \AA}$, por lo que la sustitución del Ni^{2+} por Co^{2+} debería dar lugar a un aumento de la celdilla unidad a lo largo de la serie. Esto es lo que de hecho se observa para $x > 0,62$. Sin embargo, para valores de $x \leq 0,62$, el volumen prácticamente se mantiene constante como consecuencia de la disminución del parámetro c . Esto puede deberse a que está actuando otro factor contrapuesto. Para bajos niveles de dopaje, la presencia de Co aumenta el contenido de oxígenos intersticiales en el sistema que generan la oxidación del Co^{2+} a Co^{3+} (con radio iónico $0,61 \text{ \AA}$ en configuración de alto espín y $0,545 \text{ \AA}$ en configuración bajo espín), lo que promovería una disminución en el volumen de la celdilla unidad.

El parámetro c es el más afectado por el estado de oxidación del Co como ya observaron Amow *et al.*⁴ en estudios anteriores. Las distancias de enlace obtenidas a partir de los datos refinados se resumen en la Tabla V.7.

¹¹ R. Pinacca, M.C. Viola, J. C. Pedregosa, A. Muñoz, J. A. Alonso, J. L. Martínez, R. E. Carbonio, Dalton Trans, 2005, 447-551

¹² M. C. Viola, M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, J. L. Martínez, J. M. Carbonio, Chem. Mater., **15**, 2003, 1655

¹³ M. S. Augsburger, M. C. Viola, J. C. Pedregosa, A. Muñoz, J. A. Alonso, R. E. Carbonio, J. Mater. Chem., **15**, 2005, DOI: 10.1039/b413976c

¹⁴ K. Yamada, M. Matsuda, Y. Heñido, B. Keimer, R. J. Birgeneau, S. Onodera, J. Mizusaki, T. Matsuura, G. Shirane, Phys. Rev. B, **39**, 1989, 2336

¹⁵ S. Nishiyama, D. Sakaguchi, T. Hattori, Solid State Comm., **94**, 1995, 279

Tabla V.7.a.

Distancias de enlace (Å) en función del contenido de Co para las muestras $x = 0; 0,16$ y $0,22$ del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$

Enlace	$x = 0$	$x = 0,16$	$x = 0,22$
La-O1x4	2,620(1)	2,616(1)	2,6118(9)
La-O2	2,350(7)	2,406(7)	2,382(5)
La-O2x4*	2,769(1)	2,764(1)	2,7699(8)
La-O2x2	2,767(1)		
La-O3x4	2,44(2)	2,42(2)	2,43(1)
La-O3x8**	2,38(2)	2,44(1)	2,433(9)
La-O3x4	2,52(2)		
La-O4x4	2,44(5)	2,02(1)	2,38(6)
La-O4x4	2,34(5)	2,93(3)	2,40(6)
Ni-O1x4	1,9304(0)	1,9340(0)	1,9360(0)
Ni-O2x2	2,228(6)	2,158(7)	2,173(5)
Ni-O3x8	2,241(3)	2,25(2)	2,24(1)

Tabla V.7.b.

Distancias de enlace (Å) en función del contenido de Co para las muestras $x = 0,58; 0,62; 0,79$ y 1 del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$

Enlace	$x = 0,58$	$x = 0,62$	$x = 0,79$	$x = 1$
La-O1x4	2,620(1)	2,618(1)	2,623(1)	2,628(1)
La-O2	2,44(4)	2,41(1)	2,389(7)	2,393(5)
La-O2x4*	2,774(4)	2,780(1)	2,785(1)	2,7941(7)
La-O2x2	2,758(4)	2,763(1)	2,766(1)	2,7659(7)
La-O3	2,31(2)	2,36(2)	2,36(2)	2,40(2)
La-O3	2,51(5)	2,41(3)	2,31(4)	2,27(2)
La-O3	2,54(4)	2,48(2)	2,58(3)	2,51(2)
La-O4	2,54(2)	2,47(6)	2,56(3)	2,497(1)
La-O4	2,24(2)	2,31(5)	2,24(2)	2,532(1)
				2,2856(9)
				2,2819(9)
Ni-O1x4	1,9419(0)	1,9430(0)	1,9436(0)	1,9459(0)
Ni-O2x2	2,09(4)	2,12(1)	2,144(7)	2,161(5)
Ni-O3	2,28(2)	2,29(2)	2,32(3)	2,35(2)

Las distancias Ni-O1 ecuatoriales, tienden a aumentar con el contenido de Co (Figura V.14) de una manera muy similar a la observada para el parámetro b (Figura V.13).

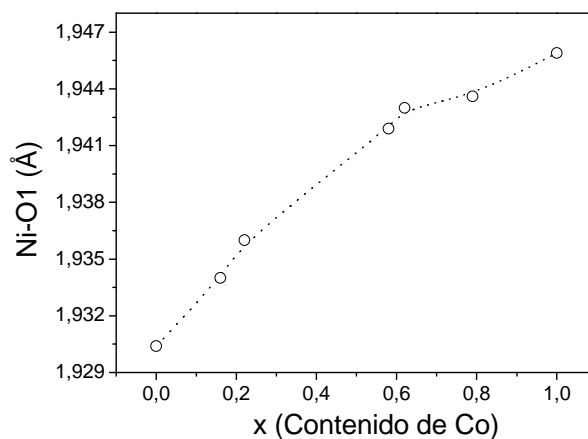


Figura V.14. Variación de la distancia de enlace Ni-O1 con el contenido de Co en el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$

Por otro lado, las distancias Ni-O2 axiales tienden a disminuir con el contenido de Co alcanzando un valor mínimo a $x = 0,58$ para luego aumentar hasta $x = 1$ (Figura V.15). Esta variación es concomitante con la evolución observada en el parámetro c .

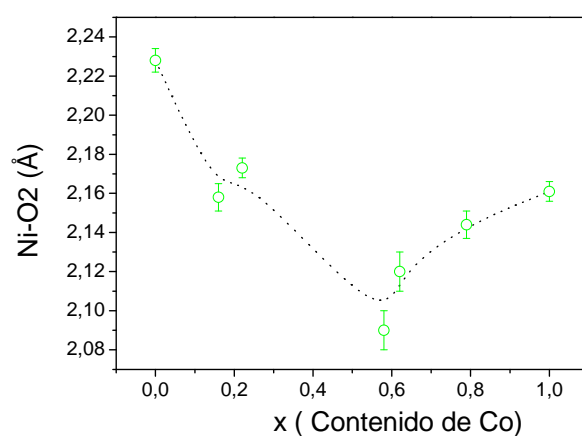


Figura V.15. Variación de la distancia de enlace Ni-O2 con el contenido de Co en el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$

Las variaciones pueden ser explicadas en términos de porcentaje de especies Ni^{2+} , Co^{2+} y Co^{3+} en cada compuesto como se ha hecho en el caso de los parámetros de red.

Las distancias de enlace O4-O3 se resumen en la Tabla V.8.

Tabla V.8.

Distancias de enlace (Å) del oxígeno intersticial, O4 en la red en función del contenido en Cu en la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$

Enlace	x = 0,16	x = 0,22	x = 0,58	x = 0,62	x = 0,79	x = 1
O4-O3x2	2,28(4)	2,65(4)	2,21(2)	2,11(5)	2,28(4)	2,30(1)
O4-O3x2	2,67(3)	1,72(6)	2,10(4)	2,06(3)	1,94(3)	2,04(1)
O4-O3x2*	2,00(1)	2,23(5)	2,59(3)	2,43(5)	2,57(3)	2,64(2)
O4-O3x2*	2,44(1)	2,22(4)	1,61(3)	1,66(5)	1,54(3)	1,50(2)
O4-O3x2	1,44(1)	2,64(4)	1,76(3)	1,93(3)	1,83(4)	1,46(2)
O4-O3x2	2,74(4)	1,71(6)	2,69(4)	2,61(4)	2,76(6)	2,72(2)
O4-O3x2			2,22(5)	2,27(5)	2,18(4)	2,00(2)
O4-O3x2			2,33(5)	2,32(5)	2,49(4)	2,82(2)

* La multiplicidad de estas distancias en las muestras tetragonales es 4

Las distancias O3-O4 son similares a las encontradas en el Capítulo III para los compuestos $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ y $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$. La existencia de dos tipos de distancias O4-O3, una muy próxima a la distancia O-O de iones peróxido $(\text{O}_2)^{2-}$ y otra normal entre dos oxígenos no enlazados, hace pensar en la posibilidad de que existan en la estructura tanto oxígenos intersticiales O^{2-} como iones peróxido $(\text{O}_2)^{2-}$. Con los datos que tenemos, como en el resto de series estudiadas, no podemos ni asegurar ni negar la presencia de estos iones.

V.4.2. Estudio de la evolución de la estructura con la temperatura del compuesto $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$

La difracción de neutrones a alta temperatura se llevó a cabo en el difractor D1A del ILL de Grenoble utilizando un portamuestras de cuarzo, abierto al aire por un extremo, para poder estudiar la evolución de la estructura cristalina en aire, condiciones habituales de trabajo de un cátodo en SOFC. Las medidas se realizaron de 100-600 °C recogiendo datos cada 100 °C.

El análisis de la evolución de la estructura del $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ ha resultado muy complejo y todavía no se ha podido completar, pues requiere acudir a técnicas complementarias como la difracción de electrones o el estudio del magnetismo entre 25 y 600 °C para poder entenderlo adecuadamente. Básicamente, en el diagrama de difracción de neutrones existen reflexiones extras a determinadas temperaturas que no están asociadas a fases secundarias y que pueden deberse tanto a transiciones de espín como a ordenamiento de defectos (intersticiales o vacantes) que es preciso seguir estudiando.

Inicialmente vamos a mostrar la evolución térmica de los diagramas de difracción de neutrones evidenciando los distintos cambios estructurales producidos a cada temperatura y asociándolos con las transiciones detectadas mediante DTA (capítulo V.3). Los datos recogidos a 100 °C muestran que el compuesto presenta una simetría ortorrómbica por el desdoblamiento del pico (200) en (200) y (020) (Figura V.16)

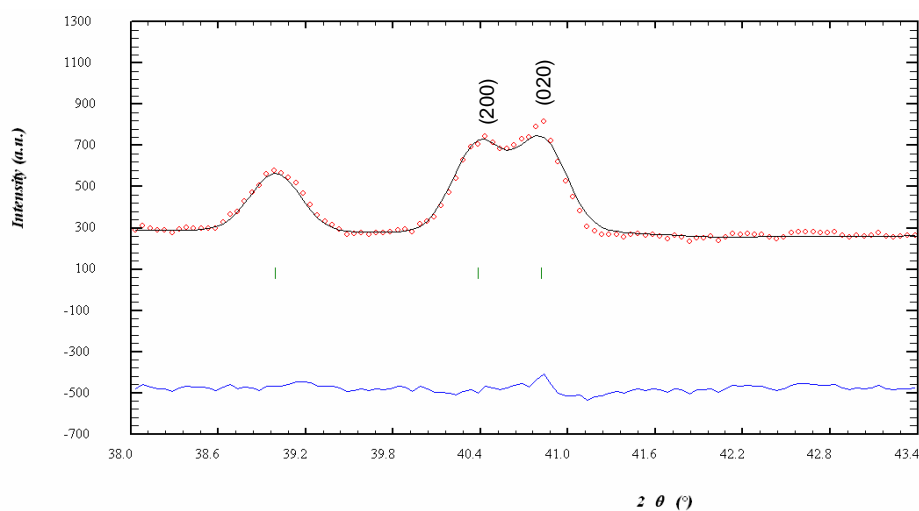


Figura V.16. Desdoblamiento de los picos (200) y (020) en la muestra $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ a 100 °C

En la Figura V.17 se han representado superpuestos los datos recopilados a 100, 300, 400, 500 y 600 °C para mostrar la evolución con la temperatura.

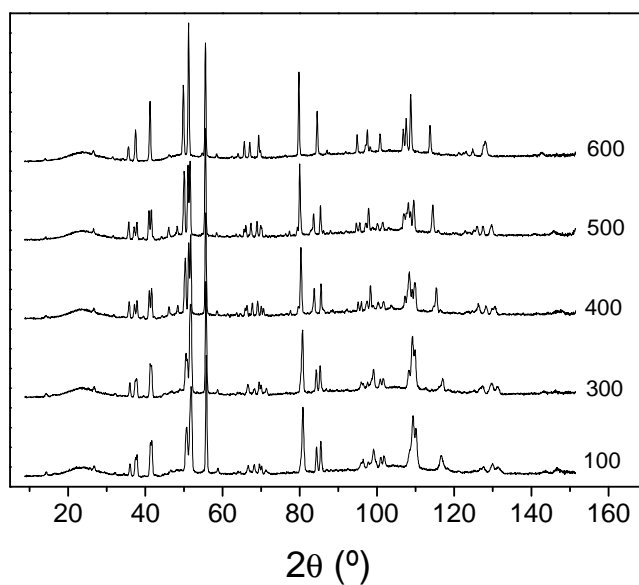


Figura V.17. Superposición de los diagramas de difracción de neutrones a 100, 300, 400, 500 y 600 °C de la muestra $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$

Atendiendo a las variaciones observadas en los difractogramas y a las transiciones detectadas mediante DTA, que se recuerda en la Figura V.18, se han detectado dos transiciones estructurales.

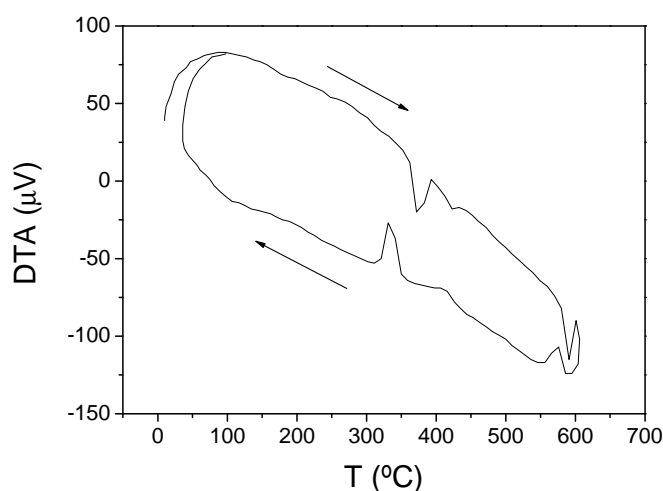


Figura V.18. Análisis térmico diferencial ciclado en aire de la muestra $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$

A 375 °C, el DTA muestra una transición endotérmica que algunos autores¹⁶ han asociado a una transición de fase ortorrómbica I-ortorrómbica II. En la Figura V.17 se observa que al pasar a 400 °C se produce un mayor desdoblamiento de los picos junto con la aparición de nuevas reflexiones. Esto podría hacernos pensar que la muestra a 400 °C pertenece a un grupo espacial ortorrómbico de menor simetría que la presentada por el compuesto a 300 °C. Denominaremos O^{I} a la fase ortorrómbica hasta 300 °C y O^{II} a la fase ortorrómbica de menor simetría observada a partir de 400 °C.

A 590 °C, el DTA muestra otra transición endotérmica. La superposición de los datos recogidos a 500 y 600 °C evidencia un claro aumento de simetría en el sistema lo que hace pensar que a esta temperatura se está produciendo una transición ortorrómbico II-tetragonal.

El pico endotérmico que se muestra en el DTA a 420 °C, no se puede asociar, *a priori*, a ninguna transición estructural, por lo que sospechamos que se pueda tratar de una transición de tipo magnético.

El refinamiento de los datos recolectados a 100, 200, 300, 400 y 500 °C se realizó en el grupo espacial ortorrómbico $Fmmm$. A 400 °C aparecen picos extras (Figura V.19), que se mantienen a 500 °C para luego desaparecer a 600 °C. La presencia de estas reflexiones no se pudo explicar en

¹⁶ P. Lehude, M. Daire, C. R. Acad. Sci., 1973, 276, 1783

el grupo espacial $Fmmm$, por lo que estas fases se intentaron refinar en el grupo espacial $Bmab$ dando lugar a peores resultados.

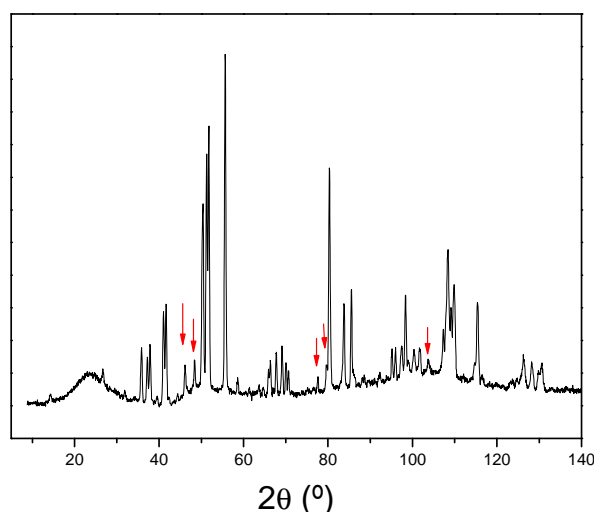


Figura V.19. Diagrama de difracción de neutrones a 400 °C de la muestra $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$. Las flechas rojas indican las reflexiones extras a esta temperatura

La falta de ajuste de los resultados a 400 y 500 °C a un grupo espacial ortorrómbico sencillo nos hizo pensar en la posibilidad de que se estuviese produciendo un ordenamiento a larga distancia de los oxígenos intersticiales, dando lugar a superestructuras a esa temperatura. En primer lugar, para descartar la posibilidad de estar utilizando un grupo espacial ortorrómbico inadecuado se llevó a cabo la realización de un *pattern-matching* en el grupo espacial ortorrómbico $Pmmm$ por ser el más general. Un *pattern matching* es un método que busca el perfil más parecido al experimental sin requerir modelo estructural, únicamente en base al tamaño de la celdilla y el grupo espacial considerado.

El *pattern matching* en el grupo espacial ortorrómbico $Pmmm$ no permitió explicar todas las reflexiones, por lo que en un segundo intento duplicamos el parámetro a ($a = 10,9554 \text{ \AA}$). Como se observa en la Figura V.20, con este modelo se explican perfectamente todas las reflexiones extras encontradas.

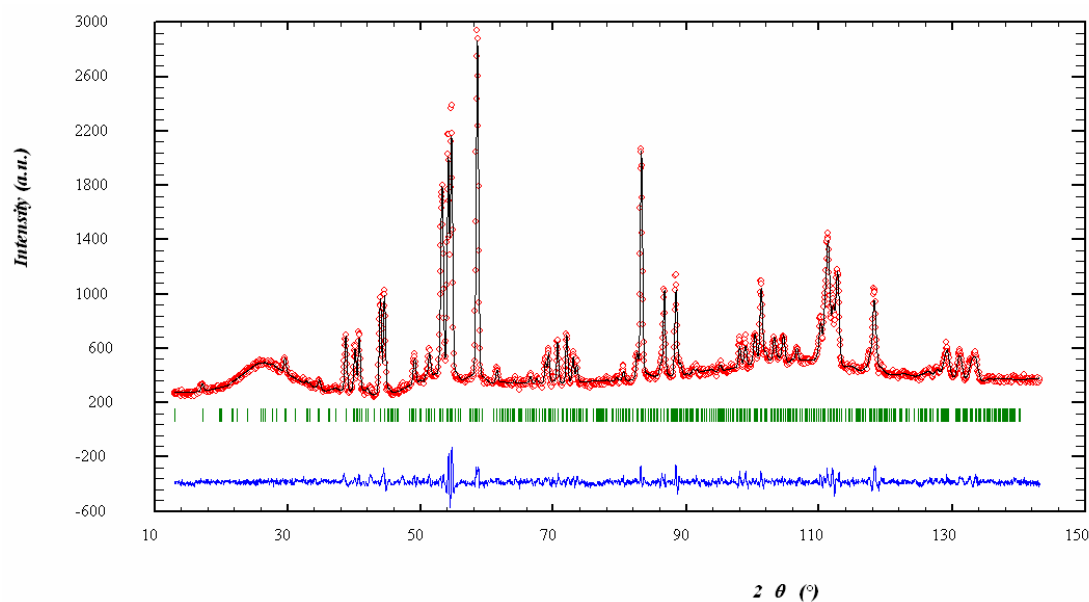


Figura V.20. Diagrama de difracción de neutrones de la muestra $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ a 400°C obtenido mediante pattern matching en el grupo espacial $Pmmm$ con el parámetro a duplicado

Esto supone que a 400°C podría estar produciéndose un ordenamiento atómico a lo largo del eje a que suponga la aparición de una superestructura en esa dirección.

Con objeto de estudiar la evolución térmica de la estructura, se refinaron los datos recogidos a 100 , 200 , 300 , 400 y 500°C en el grupo espacial ortorrómbico $Fmmm$ y los datos a 600°C en el grupo espacial tetragonal $F4/mmm$. En todos los casos se utilizó el modelo propuesto por Jorgensen *et al.*¹⁷, explicado en capítulos anteriores, para explicar la inserción de los oxígenos intersticiales O4 en el sistema. Debido a esto, tanto el factor de ocupación, como los factores térmicos isotrópicos de los O2 y O3, se acoplaron en el refinamiento y los oxígenos intersticiales O4 se introdujeron en la posición $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z)$. En la Figura V.21 se muestran los diagramas de difracción de neutrones refinados en el grupo espacial $Fmmm$ a 100 y 300°C y en el $F4/mmm$ a 600°C .

¹⁷ J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. R. Richards, D. G. Hinks, Phys. Rev. B, 1989, **40**, 2187

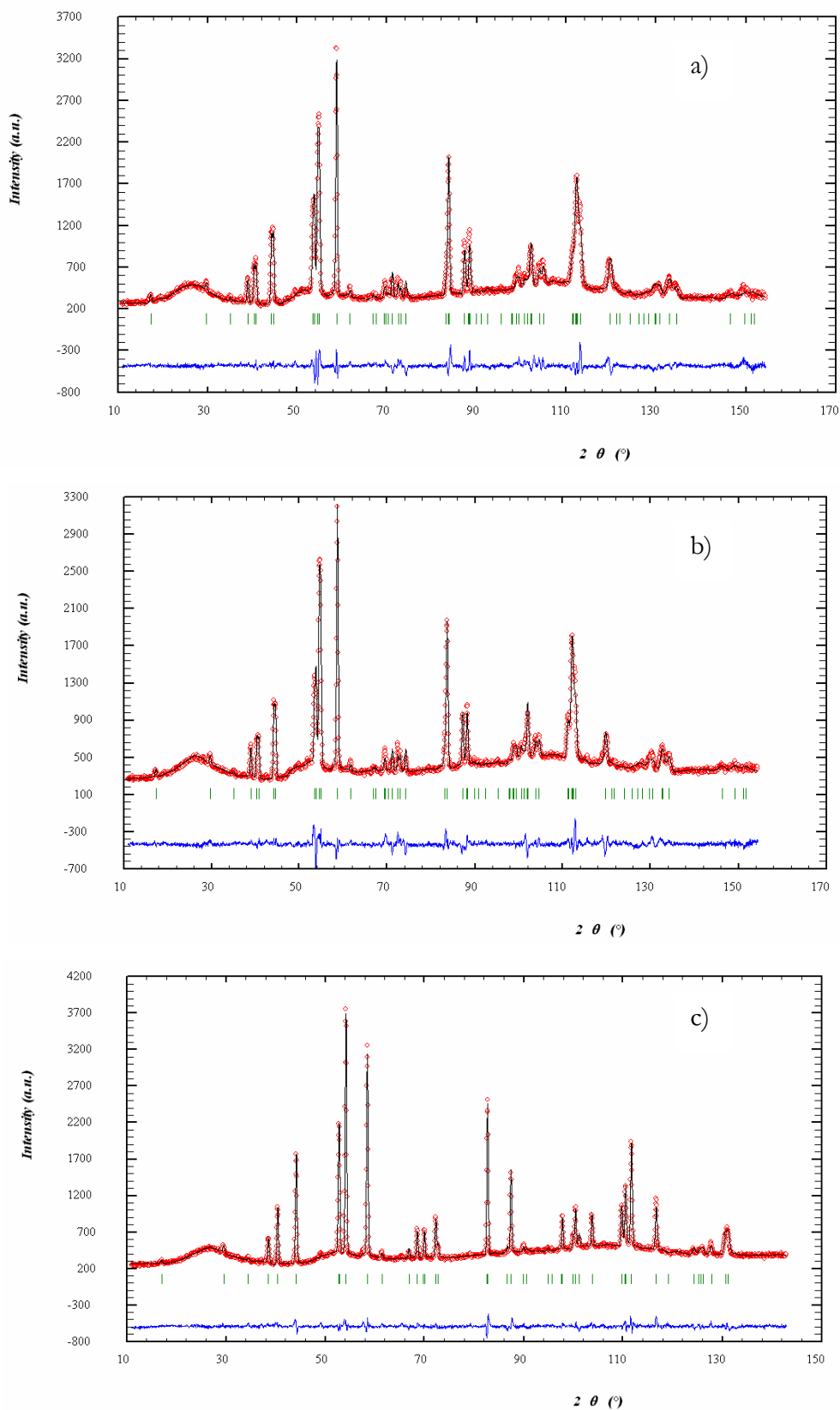


Figura V.21. Diagrama de difracción de neutrones para la muestra $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ refinada en el grupo espacial $Fmmm$ a) 100 °C, b) 300 °C y el grupo espacial $F4/mmm$ a c) 600 °C

En la Tabla V.9 se muestran los parámetros estructurales obtenidos para cada una de las temperaturas refinadas en el grupo espacial $Fmmm$

Tabla V.9.

Parámetros estructurales del compuesto $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ a 100, 200, 300, 400 y 500 °C obtenidos del refinamiento mediante el método Rietveld en el grupo espacial $Fmmm$. Las posiciones que ocupan los átomos en este grupo espacial son las siguientes: La en $8i$ (0, 0, z), Co en $4a$ (0, 0, 0) y los cuatro tipos de oxígeno cristalográficamente independientes O1, O2, O3 y O4 en $8e$ ($1/4$, $1/4$, 0), $8i$ (0, 0, z), $32p$ (x, y, z) y $16j$ ($1/4$, $1/4$, z)

T(°C)	100	200	300	400	500
a (Å)	5,47716(3)	5,48676(3)	5,48734(3)	5,47766(2)	5,48515(2)
b (Å)	5,53344(3)	5,52587(3)	5,53793(3)	5,56500(2)	5,57315(2)
c (Å)	12,66291(6)	12,69780(6)	12,66052(5)	12,76265(4)	12,82779(4)
V (Å³)	383,782(3)	384,986(4)	384,734(3)	389,046(3)	392,140(2)
La					
z	0,3601(3)	0,3595(2)	0,3598(2)	0,3590(2)	0,3586(2)
B(Å²)	1,34(5)	1,70(6)	1,44(6)	1,28(5)	1,55(5)
n	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Co					
B(Å²)	1,5(2)	2,5(2)	0,6(2)	0,6(2)	1,1(2)
n(Co)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
O1					
B(Å²)	1,04(8)	1,82(8)	1,12(8)	1,55(8)	1,89(9)
n	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
O2					
z	0,152(2)	0,1717(3)	0,1698(4)	0,1708(7)	0,1724(8)
B(Å²)	1,0	3,4(2)	5,2(1)	2,6(2)	2,3(2)
n	0,33(4)	0,90(1)	1,0	0,61(2)	0,54(2)
O3					
x	0,040(2)	0,36(1)		0,046(4)	0,058(3)
y	-0,050(2)	-0,11(1)		-0,101(4)	-0,096(4)
z	0,183(1)	0,269(6)		0,172(2)	0,175(1)
B(Å²)	1,0	3,4(2)		2,6(2)	2,3(2)
n	0,67(4)	0,10(1)		0,39(2)	0,46(2)
O4					
z	0,281(3)	0,281(2)	0,276(2)	0,269(3)	0,266(4)
B(Å²)	1,0	1,0	2,5(9)	2,8(9)	5(1)
n	0,120(6)	0,115(6)	0,17(1)	0,18(1)	0,18(1)
χ^2	5,02	5,6	5,17	5,44	5,50
R_p(%)	4,32	4,49	4,24	4,20	4,16
R_{wp}(%)	5,86	6,19	5,91	5,71	5,70
R_{exp}(%)	2,66	2,15	2,64	2,65	2,66
R_{Bragg}	8,84	9,90	8,78	8,60	9,81

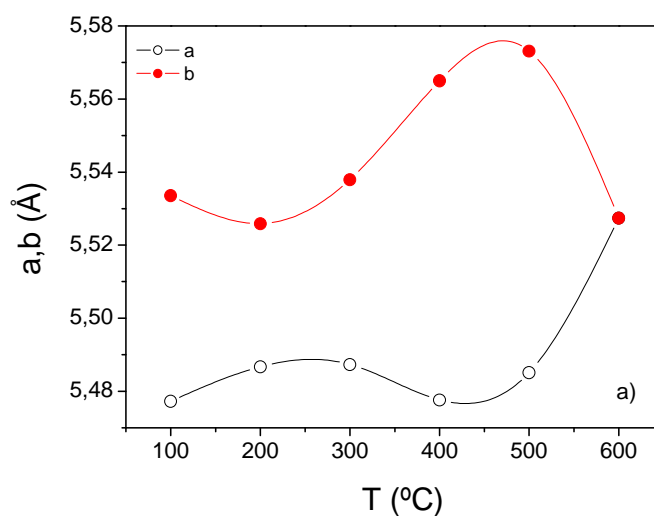
Los datos recogidos a 600 °C se refinaron en el grupo espacial tetragonal $F4/mmm$, obteniéndose un ajuste muy bueno con un factor de fiabilidad (R_{Bragg}) de 5,05 %. Esto supone que, efectivamente, podemos atribuir la transición endotérmica observada en el DTA a 590 °C a una transición ortorrómbico-tetragonal reversible. Los parámetros estructurales obtenidos se resumen en la Tabla V.10.

Tabla V.10.

Parámetros estructurales del compuesto $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ a 600 °C obtenidos del refinamiento mediante el método Rietveld en el grupo espacial $F4/mmm$ a partir de los datos de difracción de neutrones $a = b = 5,52745(9)$, $c = 12,8814(3)$ Å y $V = 393,56(1)$ Å³ con $\chi^2 = 2,80$, $R_p = 3,24\%$, $R_{wp} = 4,24\%$, $R_{exp} = 2,67\%$, $R_{Bragg} = 5,06\%$. Donde “n” representa la estequiometría por fórmula unidad.

Átomo	Sitio	x	y	z	B (Å ²)	n
La	8e	0	0	0,3578(1)	2,02(4)	1
Co	4a	0	0	0	2,3(1)	0.5
O1	8c	0,25	0,25	0	2,38(6)	1
O2	8e	0	0	0,171(1)	2,3(1)	0,46(3)
O3	32m	-0,067(3)	-0,067(3)	0,176(1)	2,3(1)	0,54(3)
O4	16e	0,25	0,25	0,25	4,1(6)	0,154(7)

Generalmente, al calentar un compuesto, su red se expande debido al aumento de las vibraciones térmicas, mostrando un incremento lineal de los parámetros de red con la temperatura (como hemos visto para los compuestos $\text{La}_2\text{NiO}_{4,30}$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4,16}$). Sin embargo, en el caso del compuesto $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$, el comportamiento es diferente, tal y como se muestra en la Figura V.22.



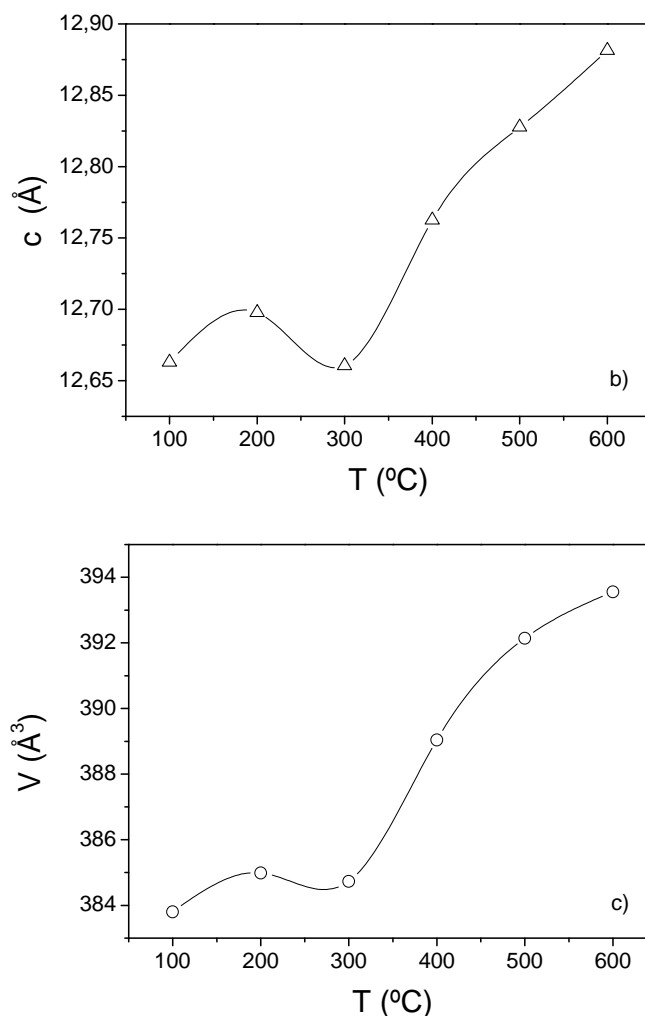


Figura V.22. Variación térmica de los parámetros de red a) a y b, b) c y c) volumen (V) del $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$

El comportamiento frente a la temperatura es muy anisotrópico; por un lado, b disminuye ligeramente de 100 a 200 °C y luego tiende a aumentar con la temperatura hasta que la muestra se hace tetragonal a 600 °C, mientras que a aumenta inicialmente de 100 a 300 °C para luego disminuir a 400 °C volviendo a aumentar entre 400 y 600 °C. Por otro lado, c tiende a aumentar prácticamente de manera lineal con la temperatura, excepto a 300 °C, en el que se observa un mínimo.

Esto genera una expansión global de la celdilla unidad en todo el rango estudiado, excepto a 300 °C, en donde se produce una compresión del sistema. Como veremos más adelante, esta compresión se detecta también mediante dilatometría y parece estar relacionada con el proceso endotérmico reversible detectado a 375 °C mediante DTA.

La distorsión ortorrómbica (S) muestra un claro aumento entre 300 y 400 °C, rango en el que hemos supuesto se produce la transición O^I a O^{II} de menor simetría. Entre 400 y 500 °C la

distorsión no varía, haciéndose cero a 600 °C, temperatura a la cual la muestra ya es tetragonal (Figura V.23).

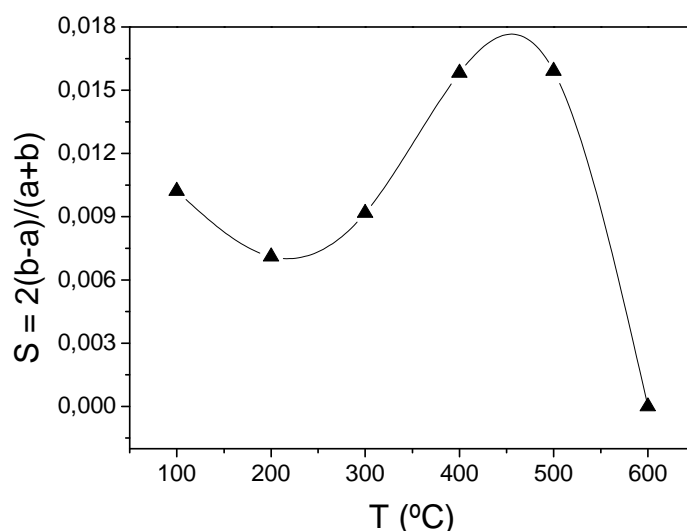


Figura V.23. Variación térmica de la distorsión ortorrómbica (S) en el compuesto $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$

Las distancias de enlace obtenidas a partir de los datos de difracción de neutrones refinados en el grupo espacial $Fmmm$ (100, 200, 300, 400 y 500 °C) y $F4/mmm$ (600 °C) se resumen en las Tablas V.11 y V.12, respectivamente.

Tabla V.11.

Distancias de enlace (Å) del compuesto $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ refinadas en el grupo espacial $Fmmm$ a 100, 200, 300, 400 y 500 °C

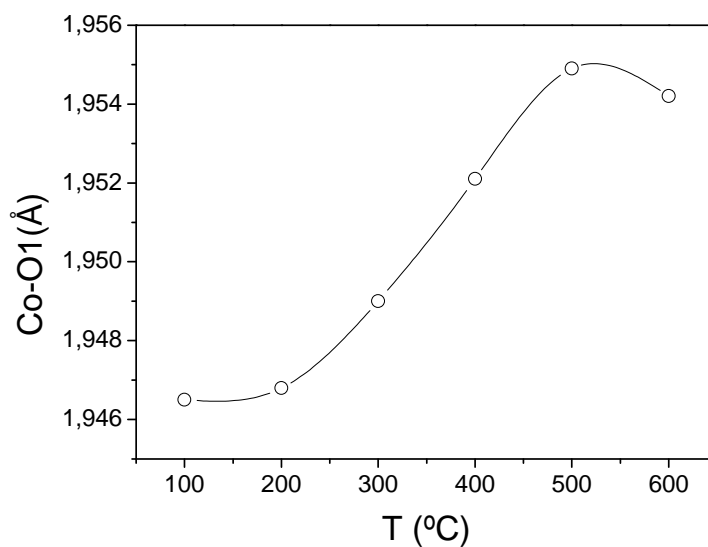
Enlace/T (°C)	100	200	300	400	500
La-O1x4	2,632(2)	2,640(2)	2,636(2)	2,655(2)	2,667(2)
La-O2	2,70(3)	2,384(5)	2,405(5)	2,401(9)	2,39(1)
La-O2x2	2,7683(9)	2,7913(7)	2,7942(7)	2,808(1)	2,815(1)
La-O2x2	2,7402(9)	2,7720(7)	2,7692(7)	2,765(1)	2,771(2)
La-O3	2,26(1)	2,38(6)		2,46(2)	2,44(2)
La-O3	2,550(8)	2,53(6)		2,27(2)	2,32(2)
La-O3	2,573(9)	1,91(7)		2,58(2)	2,52(2)
La-O4x4	2,18(2)	2,18(1)	2,22(1)	2,26(2)	2,29(3)
La-O4x4	2,65(2)	2,64(2)	2,60(2)	2,54(2)	2,52(3)
Co-O1x4	1,9465(0)	1,9468(0)	1,9490(0)	1,9521(0)	1,9549(0)
Co-O2x2	1,86(3)	2,181(4)	2,150(5)	2,180(9)	2,21(1)
Co-O3	2,36(1)			2,29(2)	2,33(2)

Tabla V.12.

Distancias de enlace (Å) del compuesto $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ refinados en el grupo espacial $F4/mmm$ a 600 °C

Enlace/T (°C)	600
La-O1x4	2,678(1)
La-O2	2,40(1)
La-O2x4	2,789(2)
La-O3	2,40(2)
La-O3	2,46(2)
La-O4x4	2,398(1)
Co-O1x4	1,9542(0)
Co-O2x2	2,21(1)
Co-O3	2,32(2)

La variación de las distancias Co-O se muestra en la Figura V.24. La distancia del enlace ecuatorial Co-O1 tiende a aumentar con la temperatura como resultante de las variaciones antes observadas para los parámetros a y b . Por otro lado, el enlace axial promedio de los enlaces Co-O2 y Co-O3 muestra un mínimo en torno a 300 °C de acuerdo con la contracción observada en el eje c a esa temperatura. El error asociado a la distancia de enlace Co-O1 es cero por eso no se representan las barras de error en la figura.

**Figura V.24a.** Variación térmica de las distancias Ni-O1 ecuatorial

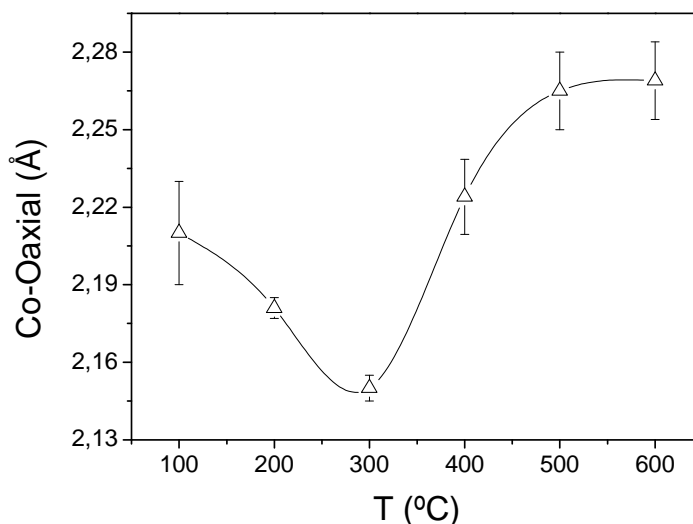


Figura V.24b. Variación térmica de las distancias Ni-O₂(O₃) axial

V.5. Análisis dilatométrico

V.5.1. Estudio de sinterización

En estas muestras no se llevó a cabo el estudio de sinterización en aire con el dilatómetro debido a su alta inestabilidad en aire a altas temperaturas. Debido a esto, todos los compuestos se sintetizaron a 1250 °C durante 6h en atmósfera de N_2 . Para ello, los materiales en polvo se mezclaron con polietilenglicol como aglomerante, se prensaron uniaxialmente (3 Tm/cm^2 , 5 min) y se introdujeron en un horno tubular de atmósfera controlada.

V.5.2. Coeficiente de expansión térmica

La determinación del coeficiente de expansión térmica (CET) se llevó a cabo en pastillas densas y pulidas para lograr una superficie lo más plana posible. En el caso de los compuestos $x = 0,1$ y $x = 0,2$, las pastillas densificadas se introdujeron en el dilatómetro y se calentaron en aire a 1000 °C a una velocidad de $5 \text{ °C}\cdot\text{cm}^{-1}$, manteniéndose 4 h a esta temperatura. En el caso de las muestras con $x \geq 0,4$, el experimento se realizó entre 25 y 700 °C debido a la inestabilidad química de estas muestras a mayor temperatura en aire. El valor del CET se obtuvo de la pendiente de la zona lineal de la representación de la expansión relativa ($\Delta L/L_0$) frente a la temperatura (T). Para obtener una medida reproducible, el experimento se realizó 4 veces consecutivas para cada pastilla.

La variación térmica de la expansión relativa para las muestras $x = 0,1$ y $x = 0,2$ muestra un comportamiento lineal similar al observado en el resto de series estudiadas en esta Tesis (Figura V.25).

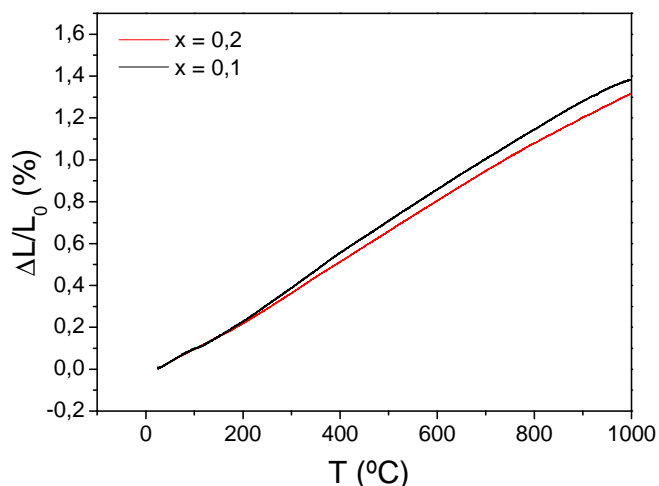


Figura V.25. Variación térmica de la expansión relativa para los compuestos $x = 0,1$ y $0,2$ de la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$

El valor de CET para las muestras se resume en la Tabla V.13.

Tabla V.13

Valores obtenidos del coeficiente de expansión térmica lineal (CET) para el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$

Composición	CET _{50-1000 °C} (10^{-6}K^{-1})	CET _{50-800 °C} (10^{-6}K^{-1})	CET _{50-600 °C} (10^{-6}K^{-1})
$x = 0,1$	13,83	13,28	13,93
$x = 0,2$	13,87	13,83	13,41

Sin embargo, para las muestras $x \geq 0,4$ se observa una discontinuidad en la expansión relativa atribuible a una transición estructural que suponga un cambio brusco de volumen. En el caso de las muestra $x = 0,4$ y $0,6$, se produce un aumento repentino de la expansión relativa entre 370 y 400 °C, para luego seguir una tendencia lineal a mayores temperaturas (Figura V.26).

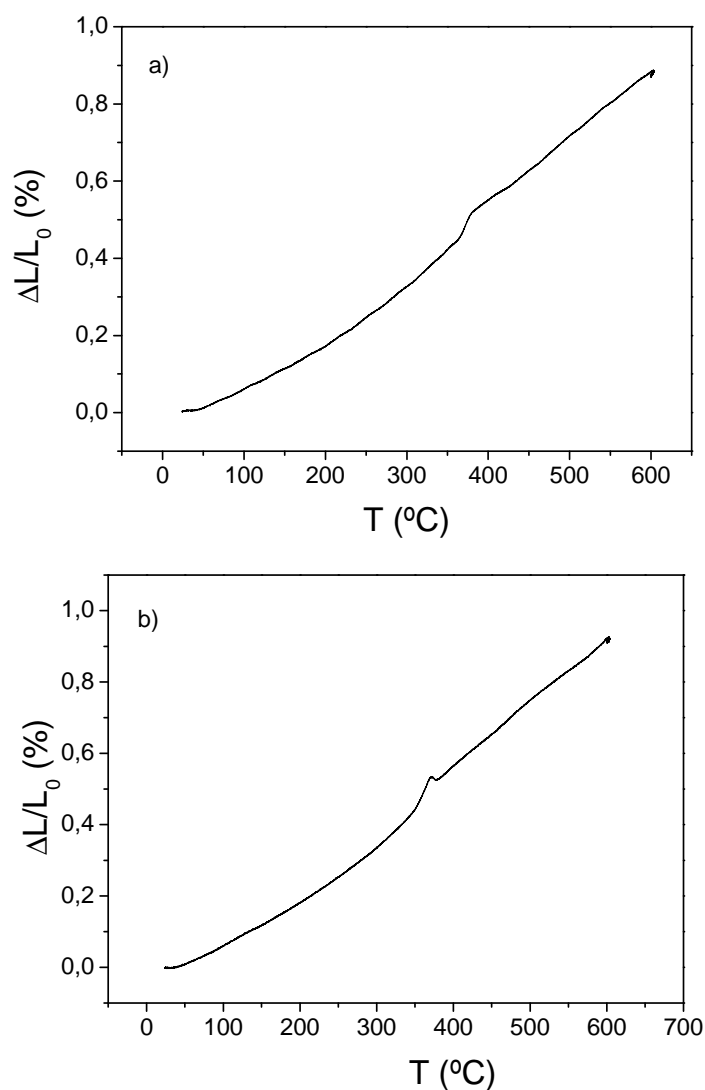


Figura V.26. Variación térmica de la expansión relativa de las muestras: a) $x = 0,4$ y b) $x = 0,6$ del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$

Por el contrario, en el caso de la muestra $x = 1$, la discontinuidad se aprecia en un mínimo de la expansión relativa en torno a 380 °C (Figura V.27). Este resultado es perfectamente reproducible; queremos incidir en el hecho de que existen muy pocos materiales que experimenten una expansión térmica negativa (típicamente ZrW_2O_8), lo que confiere un interés singular a este resultado. Generalmente, se produce en tipos estructurales que adquieren grados de libertad adicionales que compensan la expansión térmica de los enlaces individuales, como puede ser la flexión de determinados ángulos M-O-M.

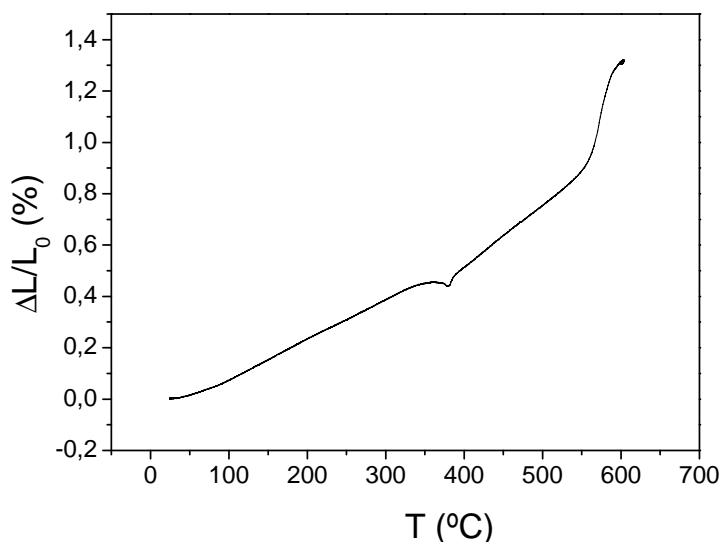


Figura V.27. Variación térmica de la expansión relativa del compuesto $x = 1$ del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$

Si comparamos el resultado obtenido para la variación de la expansión relativa con los obtenidos mediante el análisis térmico diferencial (aparatado V.3) para la muestra $x = 1$, observamos una clara coincidencia entre el primer pico endotérmico del DTA a 375 °C y el cambio brusco en la expansión relativa a 380 °C (Figura V.28).

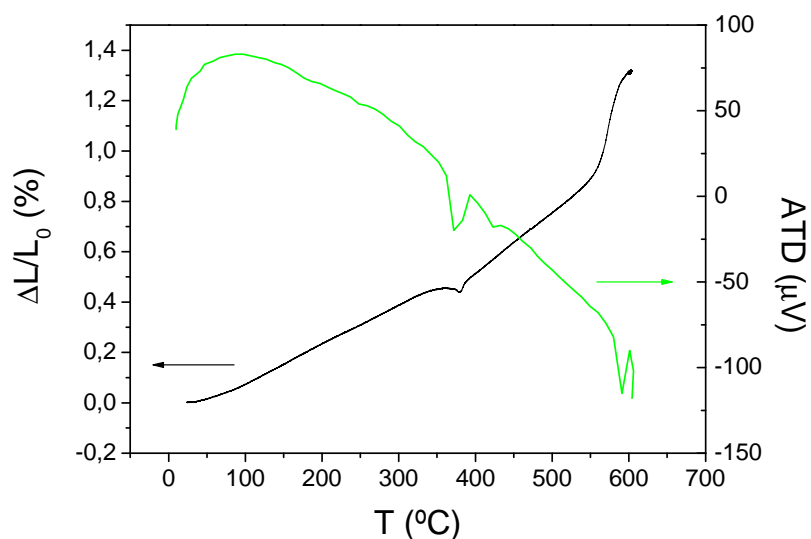


Figura V.28. Relación entre la expansión relativa y el DTA del $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$

Este cambio brusco en la expansión relativa asociada a un proceso endotérmico reversible también coincide con el rango de temperatura a la cual se observa una compresión en el volumen (Figura V.22). Dado que los datos de difracción de neutrones han sido recogidos cada 100 °C, no

tenemos el valor del volumen a 380 °C, pero sí vemos una clara disminución del volumen a 300 °C que se recupera a 400 °C.

V.6. Propiedades de Transporte

V.6.1. Conductividad eléctrica

La conductividad en función de la temperatura de cada uno de los compuestos del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ se midió en aire, mediante el método de las cuatro puntas, entre 350 y 950 °C para los compuestos con $x \leq 0,4$ y entre 25 y 700 °C para los compuestos con $x \geq 0,4$. Todas las medidas se realizaron en muestras densificadas y pulidas. Las conductividades se midieron en las dos configuraciones indicadas en el apartado II.7.1 a lo largo de la rampa de calentamiento y de enfriamiento, cada 50 °C, en ciclos repetidos al menos 2 ó 3 veces. Los datos representados resultan de las medidas realizadas de cada una de estas medidas. En la Figura V.29 se ilustran los resultados obtenidos a lo largo de todo el sistema.

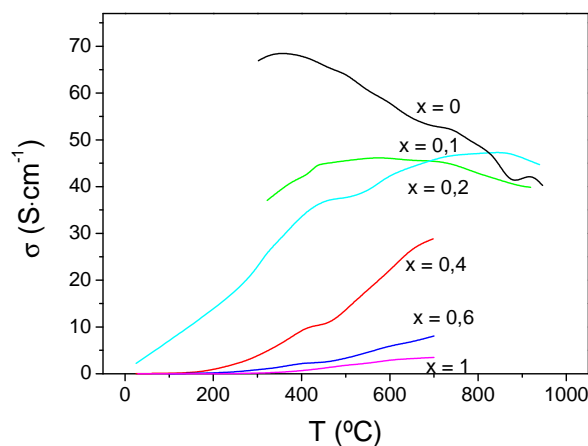


Figura V.29. Variación térmica de la conductividad total del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$

Los compuestos $x = 0,1$ y $0,2$ presentan un comportamiento semiconductor a bajas temperaturas, aumentando su conductividad con T . Este comportamiento se da hasta los 700 °C en el caso de $x = 0,1$, y los 800 °C en $x = 0,2$, momento en el cual la conductividad disminuye ligeramente al aumentar la temperatura. Estos compuestos muestran, por tanto, un comportamiento semiconductor (baja temperatura)-metálico (alta temperatura) similar al observado en el material sin dopar $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Por otro lado, en las muestras $x = 0,4$; $0,6$ y 1 a bajas temperaturas la conducción es prácticamente nula ($< 0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) y se mantiene constante al aumentar la temperatura. A partir de una determinada temperatura, la conductividad comienza a crecer mostrando un comportamiento semiconductor (la conductividad aumenta con la temperatura). Esta temperatura de transición se ve incrementada con el contenido de Co, siendo 100 , 200 y 300 °C para $x = 0,4$; $0,6$ y 1 , respectivamente. En la Figura V.30 se presenta la variación térmica de la conductividad para las muestras $x = 0,4$; $0,6$ y 1 .

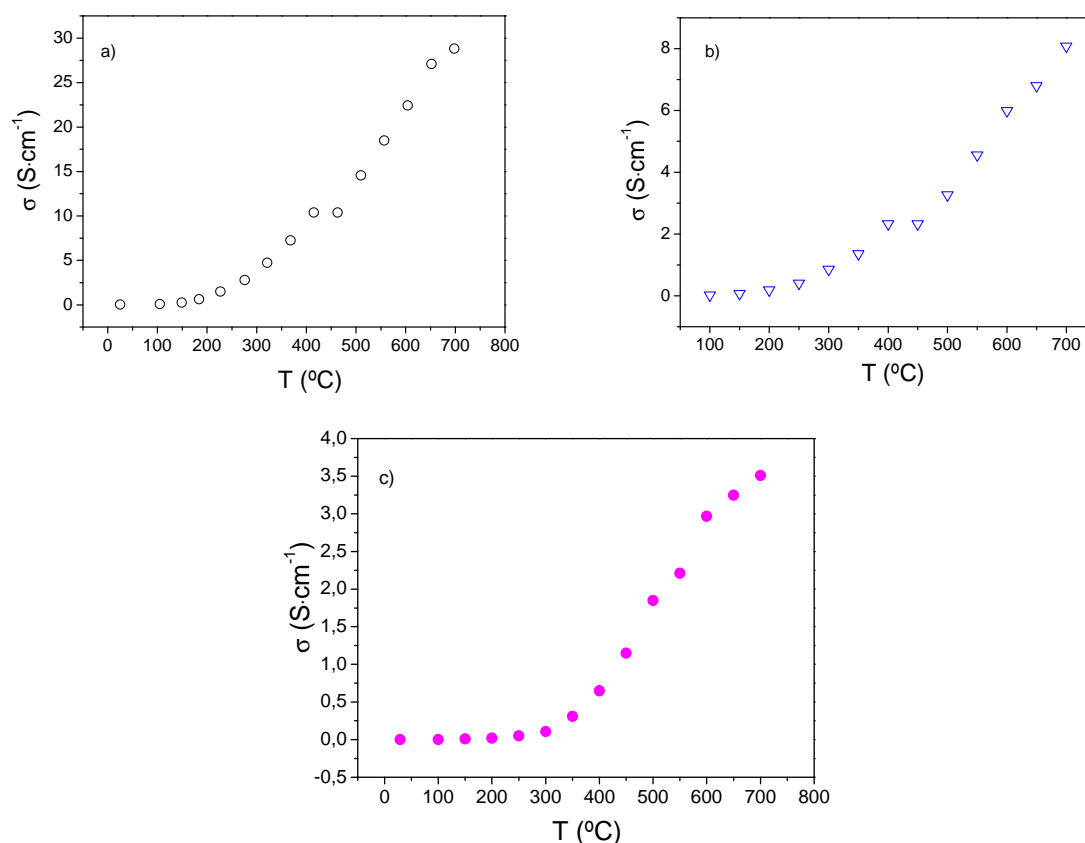


Figura V.30. Variación térmica de la conductividad total del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ para las muestras: a) $x = 0,4$; b) $x = 0,6$ y c) $x = 1$

En general, se observa una disminución de la conductividad al aumentar el contenido en Co. En la Figura V.31 se ilustra la variación de la conductividad en función del contenido de Co a 600 $^{\circ}\text{C}$.

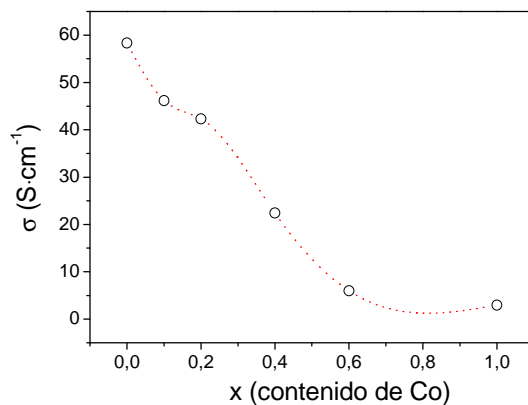
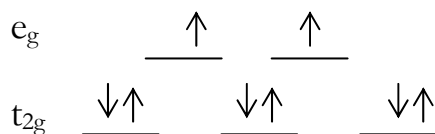


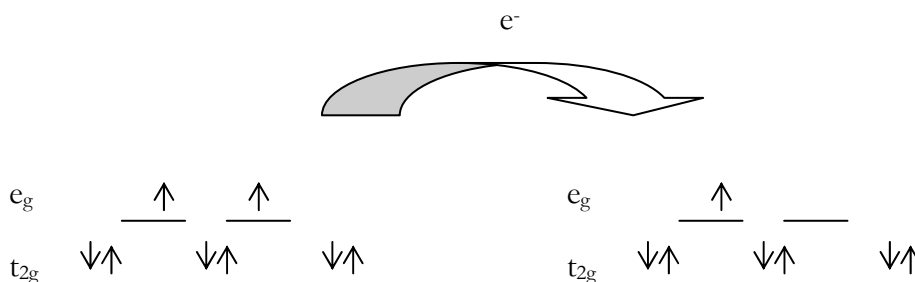
Figura V.31. Variación de la conductividad total del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ en función del contenido de Co a 600 °C

La explicación a este comportamiento la podemos encontrar analizando las configuraciones electrónicas adquiridas por los iones Ni^{2+} , Co^{2+} y Co^{3+} en esta serie.

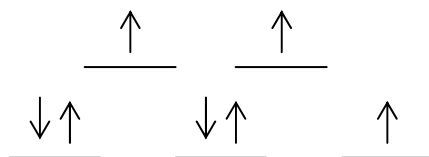
La configuración electrónica del Ni^{2+} (d^8) en un campo octaédrico se puede representar de la siguiente manera:



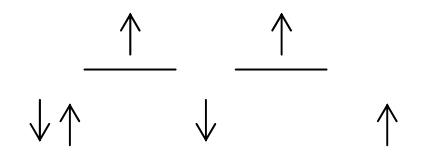
En la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, el mecanismo de conducción electrónica se explica por saltos (hopping) electrónicos entre los orbitales e_g degenerados del Ni^{2+} y Ni^{3+} a través de los orbitales p del oxígeno, como se muestra en el siguiente diagrama:



Al contrario, cuando sustituimos el Ni^{2+} por el Co^{2+} este salto se ve impedido energéticamente. El Co^{2+} es un d^7 que, como hemos mencionado anteriormente, en la perovskita se encuentra en configuración de alto espín:



Por otro lado, si el Co^{3+} (d^6) también se encuentra en la estructura en configuración de alto espín:



el salto de un electrón e_g del Ni^{2+} o del Co^{2+} al Co^{3+} , supone el apareamiento de dos espines y, por tanto, requiere de mayor energía de activación (mayor temperatura).

Finalmente, si el Co^{3+} se encuentra en configuración de bajo espín, el salto electrónico de un electrón e_g del Co^{2+} al Co^{3+} , supondría la generación de Co^{2+} en configuración de bajo espín, lo que se encuentra termodinámicamente impedido en este sistema.

V.7. Análisis mediante impedancia compleja

El objeto de este estudio es determinar el efecto del dopado con Co en las propiedades electroquímicas del compuesto original, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Para ello se han llevado a cabo medidas de impedancia en aire en el rango de temperaturas 600-800 °C sobre celdas simétricas electrodo-electrolito-electrodo, siendo el electrodo el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0,1; 0,2$). La preparación de las celdas simétricas se realizó según el procedimiento descrito en el apartado II.8.2, utilizándose una temperatura de sinterización de 1000 °C. Los compuestos con $x = 0,4; 0,6; 0,8$ y 1 no se han estudiado, ya que sólo son estables en aire a 600 °C y el electrolito utilizado sólo se puede medir a partir de 500-550 °C, temperatura a la cual comienza a ser conductor iónico.

En la Figura V.32 se muestran los espectros de impedancias obtenidos en función de la temperatura para cada uno de los electrodos medidos.

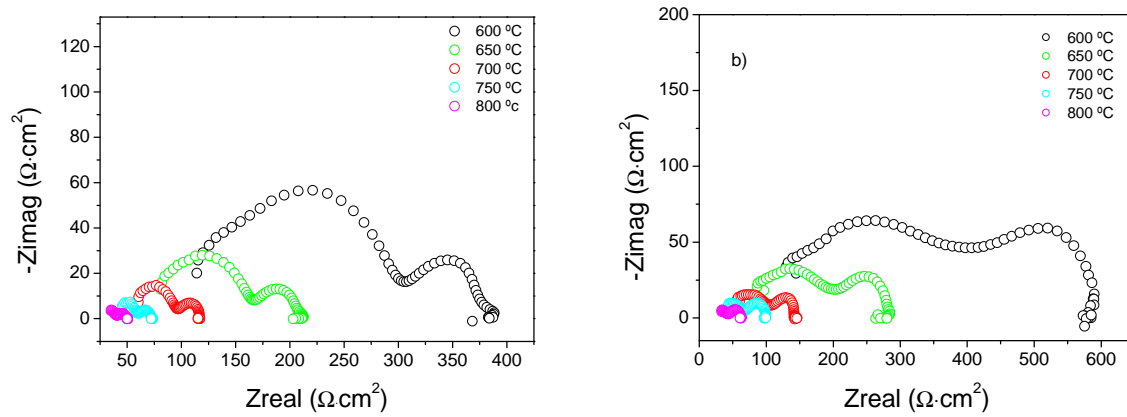


Figura V.32. Espectros de impedancias a diferentes temperaturas de celdas simétricas $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ -8YSZ- $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ para: a) $x = 0,1$ y b) $x = 0,2$

Los diagramas de Nyquist mostraron dos arcos, que corresponden a las regiones de alta y media frecuencia. El estudio comparativo de ambas composiciones a 700 °C, (Figura V.33) muestra un aumento de los valores de impedancia en los dos arcos, haciéndose más importante el segundo arco al aumentar el contenido de Co.

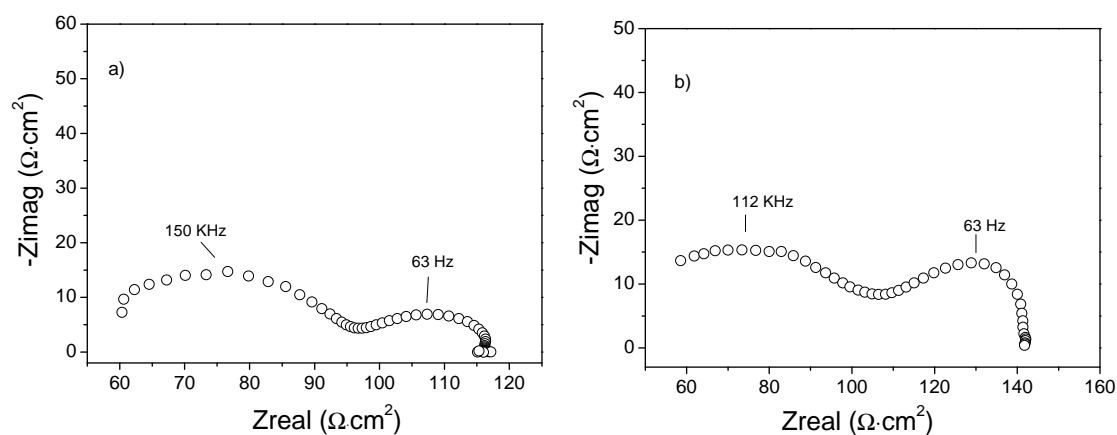


Figura V.33. Espectros de impedancia a 700 °C de la celda simétrica $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}/8\text{YSZ}/\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ para: a) $x = 0,1$ y b) $x = 0,2$

En la Figura V.34 se muestra la variación de la resistencia de área específica en función de la temperatura. La energía de activación no varía con el contenido de Co, manteniéndose constante en 1,2 eV.

El aumento en los valores de impedancia concomitante con el contenido en Co está directamente relacionado con la disminución de la conductividad eléctrica medida por el método de cuatro puntas (apartado V.6) tal y como se observa en la Figura V.35.

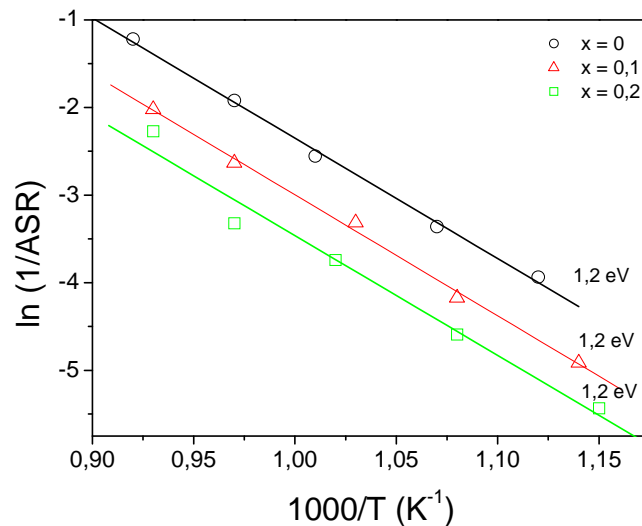


Figura V.34. Representación Arrhenius de las resistencias de área específica ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en función de la temperatura en el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$

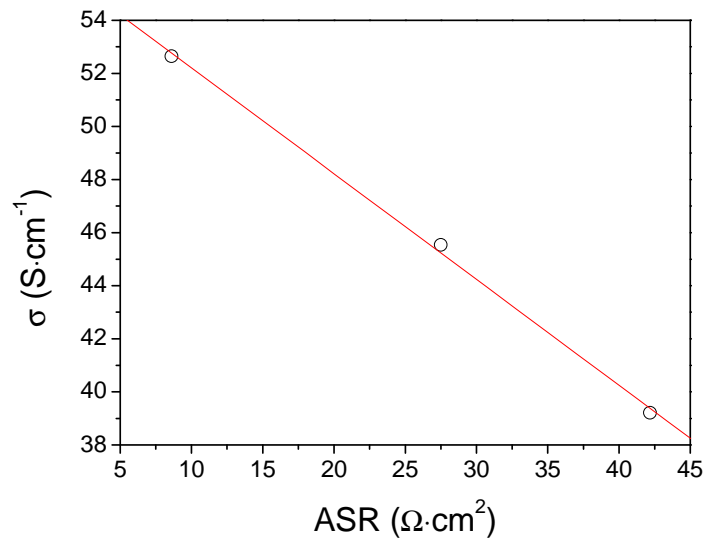


Figura V.35. Relación lineal entre la conductividad eléctrica y la resistencia de área específica (ASR) en el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0,1$ y $0,2$)

V.8. Resumen y valoración

En este capítulo se ha estudiado el efecto del dopado con Co en la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ en las propiedades estructurales, morfológicas, transporte, térmicas y electroquímicas con respecto a la muestra prístina, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

La caracterización morfológica muestra un incremento del tamaño de partícula con el contenido de Co. La inserción de contenidos de Co, $x \leq 0,2$ produce una relajación de la distorsión ortorrómbica que da lugar a que los compuestos $x = 0,1$ y $0,2$ se definan en el grupo espacial

tetragonal $F4/mmm$. Sin embargo, los compuestos $x \geq 0,6$ presentan una gran distorsión ortorrómbica, teniendo que ser descritos en el grupo espacial ortorrómbico $Fmmm$. Los parámetros estructurales varían de diferente forma en función del contenido de Co. Como resultante, el volumen prácticamente no varía en los compuestos con $x < 0,6$, y luego aumenta bruscamente. Esto es el resultado de dos factores contrapuestos al aumentar el porcentaje de Co: el mayor radio iónico del Co^{2+} de alto espín (0,745 Å) frente al Ni^{2+} (0,690 Å) y el aumento simultáneo del contenido de oxígenos intersticiales (δ). Por un lado, a bajas concentraciones de Co, el dopaje favorece la introducción de intersticiales provocando la oxidación de prácticamente todo el Co^{2+} a Co^{3+} (relación $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ muy pequeña) de menor radio iónico que el Ni^{2+} , lo que da lugar a una contracción del parámetro c . Por otro lado, a medida que aumenta el porcentaje de dopado, predomina el incremento de la proporción $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, generando la expansión del sistema.

La evolución térmica de la muestra $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ ha sido estudiada en el rango de temperaturas 25-600 °C en aire. Mediante el análisis termogravimétrico se observa una gran tendencia del sistema a adquirir oxígeno de manera espontánea. El DTA presenta tres procesos endotérmicos reversibles a 375, 420 y 590 °C durante el calentamiento de la muestra en aire. El análisis de difracción de neutrones a alta temperatura permite asociar el primer y tercer proceso a dos transiciones estructurales, respectivamente. La primera de ellas, a 375 °C se debe a un cambio de simetría de un grupo ortorrómbico $Fmmm$ (OI) a otro ortorrómbico con menores restricciones de simetría, como el $Pmmm$, que parece presentar una superestructura en que se duplica el eje a (OII). Esta transición parece estar involucrada en un proceso de contracción del sistema, ya que coincide con la expansión térmica negativa presentada por este compuesto a 380 °C, según el análisis dilatométrico, y que también se observa mediante medidas de difracción de neutrones. La segunda transición a 590 °C se ha asociado a una transición de simetría del grupo espacial ortorrómbico OII al tetragonal $F4/mmm$. El diagrama de fases de la muestra en función de la temperatura, determinado por difracción de neutrones, se muestra en la Figura V.36.

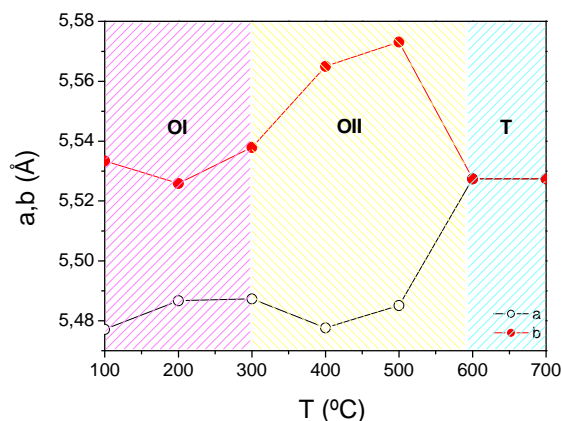


Figura V.36. Diagrama de fase en función de la temperatura de la muestra $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$

Las muestras $x = 0,1$ y $0,2$ presentan valores de coeficientes de expansión térmica de $13,3$ - $13,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en el rango de temperaturas hasta 600 , 800 y 1000 °C. Sin embargo, los compuestos con $x \geq 0,4$ presentan anomalías en su expansión térmica, observándose para $x = 1$ una expansión negativa del sistema en torno a 380 °C.

Las medidas de conductividad eléctrica muestran una disminución de la conductividad con el contenido de Co. Este comportamiento se interpreta mediante un mecanismo de conducción por *hopping* electrónico a través de los enlaces $\text{M}^{2+}\text{-O-M}^{3+}$. La sustitución de Ni^{2+} por Co^{2+} dificulta la conducción debido al impedimento energético, que supone el salto electrónico entre el Ni^{2+} ó Co^{2+} de alto espín y el Co^{3+} de alto o bajo espín.

El estudio mediante impedancia compleja de la reacción de reducción de oxígeno en la interfase $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}/8\text{YSZ}$ ($x = 0,1$ y $0,2$) muestra una relación lineal entre la resistencia de área específica del electrodo y la conductividad eléctrica medida por el método de cuatro puntas. Futuros trabajos encaminados al estudio de la interfase con un electrolito de baja temperatura (CGO, LSGM) son de particular interés para poder estudiar las interfases de este sistema en todo el rango de composición.

Capítulo VI- El sistema $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se han llevado a cabo numerosos estudios con el fin de entender las diferencias en el comportamiento eléctrico del sistema $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ con respecto al de su homólogo estructural $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CuO}_{4+\delta}$ ^{1,2,3}. Sin embargo apenas existen trabajos relacionados con el potencial uso de estos materiales como conductores mixtos en pilas de combustible de óxido sólido. En el Capítulo III hemos hablado de las propiedades que presenta el $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ como posible cátodo en SOFC y se ha visto que, a pesar de presentar ciertas características muy interesantes, la conductividad electrónica no alcanza los $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, conductividad requerida para el adecuado funcionamiento de un cátodo en SOFC. Por otro lado, existen estudios que describen que la conductividad electrónica del sistema se puede mejorar mediante el dopado, en la posición del La, con un alcalinoterreo^{4,5}. De entre los posibles dopantes, el estroncio (a partir de ahora se le denominará Sr) parece tener un mayor efecto en la conductividad electrónica que el resto⁶ y además, presenta un radio iónico muy próximo al del La.

Este capítulo pretende analizar el potencial uso de la serie $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x= 0,1; 0,25; 0,5; 0,75$ y 1) como cátodo en una SOFC. Para ello se han seguido las siguientes pautas:

- Estudiar el efecto del contenido de estroncio tanto en la estructura cristalina como en las propiedades morfológicas, termomecánicas y de transporte de estos compuestos.
- Analizar la resistencia de polarización de cada uno de los elementos de la serie en una celda simétrica con el electrolito habitualmente utilizado en pilas de combustible zirconia estabilizada con ytria (8YSZ).

¹ J. L. Roubort, S. L. Rothman, B. K. Flandermeyer, L. J. Nowicki, J. E. Baker, *J. Mater. Reseach.* **3**, 1988, 116

² G. Xiao, M. Z. Cieplak, J. Q. Xiao, C. L. Chien, *Phy. Rev. B*, **42**, 1990, 8752

³ M. J. Sayagués, M. Vallet-Regí, J. L. Hutchison, J. M. Gonzalez-Calbet, *J. SolidState Cem.*, **125**, 1996 133

⁴ V. V. Vashook, S. P. Tolochko, I.I. Yushkevich, L. V. Makhnach, I. F. Kononyuk, H. Altenburg, J. Hauck, H. Ullmann, *Solid State Ionics*, **110**, 1998, 245

⁵ C. J. Liu, M. D. Mays, D. O. Cowan, M. G. Sánchez, *Chem. Mater.*, **3**, 1991, 495

⁶ J. P. Tang, R. I. Dass, A. Manthiram, *Mat. Res. Bull.*, **35**, 2000, 411

VI.1. Síntesis de la serie $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$

La síntesis del sistema $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ ($y = 0,1; 0,25; 0,5; 0,75$ y 1) se llevó a cabo mediante la ruta nitrato-citrato descrita en el apartado II.1.2. El calcinado de los precursores se llevó a cabo en aire a $950\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 h para el compuesto $y = 0,1$ y a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h para el resto de la serie.

El posterior tratamiento a alta presión de oxígeno se realizó en un horno VAS a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y 200 bar durante 12 h.

VI.2. Caracterización química y morfológica

Mediante el análisis químico con ICP-AES se observó que la estequiometría catiónica equivale a la esperada teóricamente (Tabla VI.1). De modo que no se observa deficiencia de lantano o estroncio en la estructura. En el único caso en el que el valor teórico no coincide exactamente con el experimental es para la composición nominal $y = 1$ que presenta una ligera deficiencia en Sr apenas apreciable.

Tabla VI.1.

Porcentajes atómicos para los elementos del sistema $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$

Elemento	Composición nominal (y)				
	0,1	0,25	0,5	0,75	1
La (%)	60	56	52	45	38
Sr (%)	2,1	5	11	17	22
Ni (%)	13	13	14	15	16
y experimental	0,11	0,25	0,50	0,75	0,96

El contenido en oxígeno intersticial, tanto de las muestras tratadas a alta presión de oxígeno como las sin tratar, se determinó mediante análisis iodométrico (Tabla VI.2). Las valoraciones realizadas se repitieron una media de cuatro veces en cada compuesto, para asegurarnos de la reproducibilidad de la misma. En este caso la determinación de δ no se realizó mediante análisis termogravimétrico en corriente de $\text{H}_2:\text{N}_2$ 5:95 debido a la dificultad de cuantificar los residuos de los análisis termogravimétricos. Esto se debe a la segregación de fases que tiene lugar en estos compuestos como veremos más adelante.

Tabla VI.2.

Oxígeno no estequiométrico (δ) en el sistema $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ antes y después del tratamiento a alta presión de oxígeno, 350 °C, 200 bar

y	δ (sin tratar)	δ (tras tratamiento)
0	0,17	0,30
0,1	0,14	0,17
0,25	0,024	0,037
0,5	-0,080	-0,064
0,75	-0,136	-0,072
1	-0,261	-0,112

De los datos de iodometría de las muestras sin tratar, se observa que la introducción de Sr en el sistema disminuye mucho su capacidad para almacenar oxígenos intersticiales (Figura VI.1). Esto se debe a que, debido a la sustitución de ciertos átomos de La^{3+} por Sr^{2+} , otros tantos átomos de Ni^{2+} se ha tenido que oxidar a Ni^{3+} , perdiendo su tendencia natural a hacerlo mediante la inserción de oxígeno intersticial en la estructura.

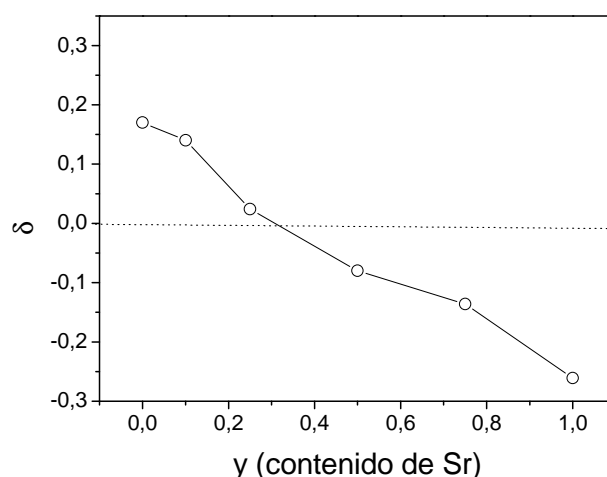


Figura VI.1. Variación del oxígeno intersticial en función del contenido de Sr. La Línea de puntos marca la barrera entre los compuestos hipo (por debajo) y los hiper (por encima) estequiométricos

El tratamiento a alta presión de oxígeno sólo permite insertar una cantidad de oxígeno que genere un aumento real en los portadores de carga en las muestras $y = 0,1$ e $y = 0,25$. Para el resto de compuestos, a pesar de que el tratamiento consigue introducir cierta cantidad de oxígeno, las muestras son tan hipo-estequiométricas que estos oxígenos se consumen en rellenar vacantes y no se logra introducir intersticiales.

El análisis granulométrico en el sistema $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ requirió la utilización de pirofosfato sódico como disgregante. A partir de los datos obtenidos observamos que la distribución de

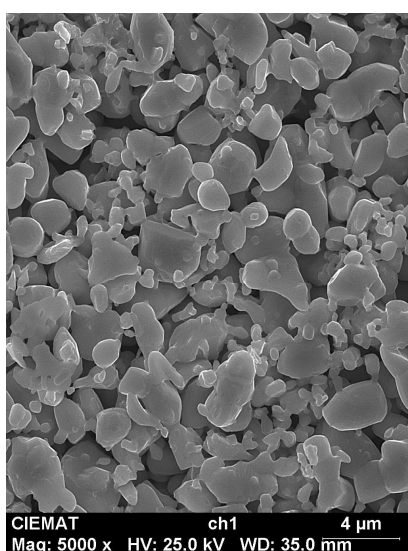
tamaños de partícula en estos compuestos es unimodal. Los diámetros al 10, 50 y 90 % para cada compuesto se resumen la Tabla VI.3.

Tabla VI.3.

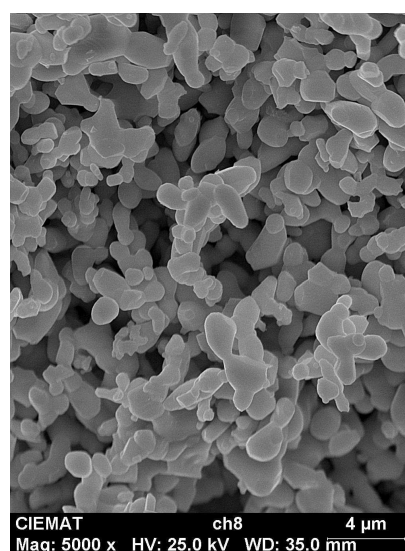
Diámetros de tamaño de partícula medidos al 10, 50 y 90 % para el sistema $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$

Composición	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
y = 0,1	2,12	3,60	5,18
y = 0,25	3,58	5,63	7,66
y = 0,5	5,47	9,34	13,17
y = 0,75	6,21	10,53	15,07
y = 1	7,06	11,88	16,53

Los datos indican un claro aumento del tamaño de partícula con el incremento del contenido de Sr. El posterior análisis morfológico mediante SEM muestra que estos altos tamaños de partícula se deben a la formación de agregados porosos. Como muestra la Figura VI.2 a medida que aumenta el contenido en Sr, el grado de sinterización de las partículas para formar los agregados se hace mayor. Como se observa en el compuesto $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_{4+\delta}$, con bajos contenidos de Sr tenemos partículas planas de en torno a 4 μm con formas redondeadas. Sin embargo, a medida que aumenta en contenido en Sr, el tamaño de estas partículas disminuye ligeramente, pero formando grandes agregados densificados. Con respecto a este hecho hay que tener en cuenta que las muestras para $x > 0,1$ han sido sintetizadas a 1200 °C 12h frente a los 950 °C 8h utilizados para el compuesto con $x = 0,1$.



$\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_{4+\delta}$



$\text{La}_{1,75}\text{Sr}_{0,25}\text{NiO}_{4+\delta}$

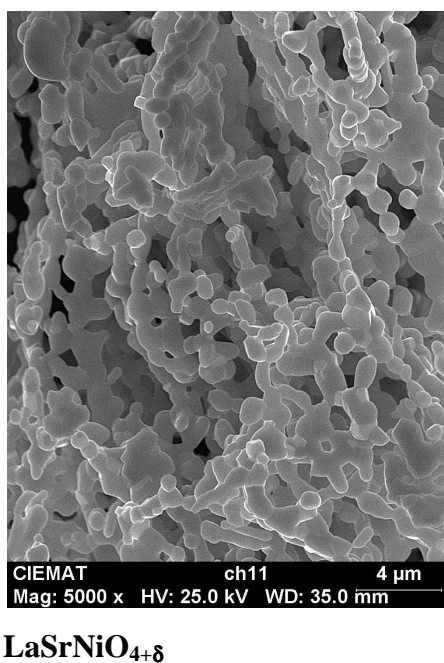
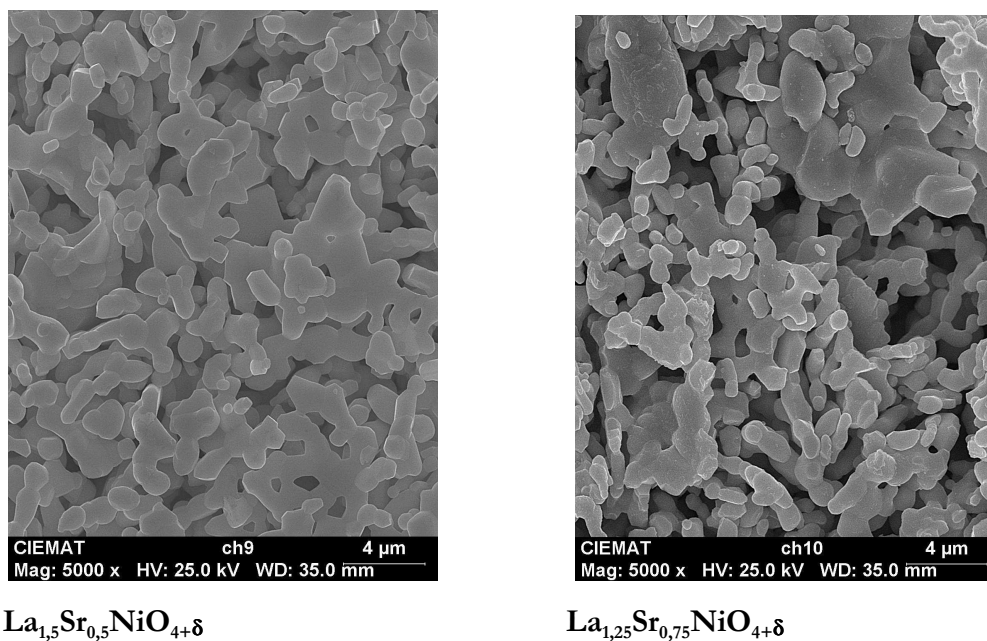


Figura VI.2. Evolución de la microestructura mediante mágenes de SEM con el contenido de Sr

VI.3. Caracterización estructural

VI.3.1. Caracterización estructural de la serie $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$

Todas las muestras preparadas se caracterizaron inicialmente por difracción de rayos X para evaluar la pureza de las mismas. Una vez comprobado que las muestras eran puras y de alta cristalinidad (Figura VI.3) se llevó a cabo la caracterización estructural en profundidad mediante difracción de neutrones. En este caso los experimentos se realizaron a temperatura ambiente en

el difractómetro HRPT de la fuente de espelación SINQ del Intituto Paul Scherrer en Suiza. Se utilizó el modo de máxima intensidad ($\Delta d/d \geq 2 \times 10^{-3}$) con una longitud de onda $\lambda = 1,494 \text{ \AA}$ y 2θ en el rango $5\text{-}165^\circ$. Como en el resto de sistemas, para el refinamiento mediante el método Rietveld se utilizó el programa FULLPROF.

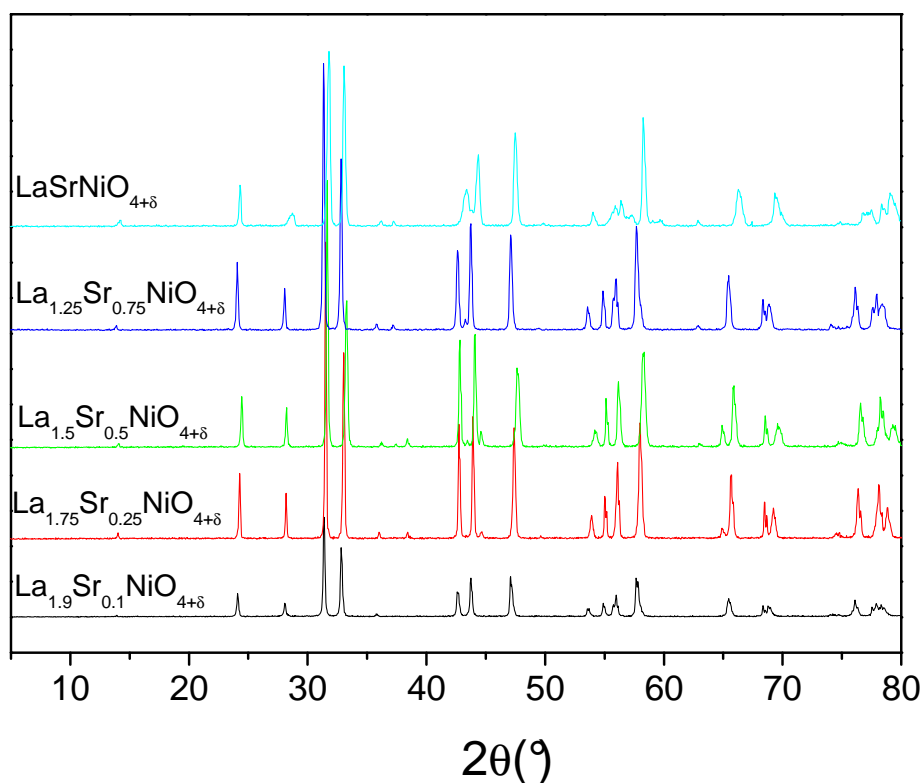


Figura VI.3. Diagrama de difracción de rayos X para el sistema $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$

La problemática del compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ ha sido ampliamente analizada en el capítulo III, apartado III.4.1. La estructura a temperatura ambiente ha quedado definida finalmente en el grupo espacial ortorrómbico $Fmmm$ con un factor de fiabilidad $R_{\text{Bragg}} (\%) = 6,5$.

La sustitución de La por Sr ($y \geq 0,1$) genera una transición de simetría del grupo espacial ortorrómbico $Fmmm$ al tetragonal $I4/mmm$. Con el fin de obtener una mejor comparación entre los parámetros estructurales de las diferentes fases que presentan estos compuestos, la descripción de la estructura tetragonal se realizó en el grupo espacial $F4/mmm$ en lugar de su homólogo centrado en el cuerpo $I4/mmm$. En el modelo estructural $F4/mmm$ los átomos de La, Sr y O2 ocupan las posiciones $8c$ $(0, 0, z)$, el Ni las $4a$ $(0, 0, 0)$, el O1 las $8c$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$, O3 las $32m$ (x, y, z) y los átomos intersticiales O4 las $16e$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Esta transición de simetría implica una disminución de la distorsiones de la estructura generada por los efectos que produce la sustitución del La^{3+} por Sr^{2+} en la red. Por un lado, el Sr^{2+} tiene mayor radio iónico que el La^{3+} , por lo que su sustitución genera la expansión de la lámina La_2O_2 (en un compuesto con índice de

coordinación 9 los radios iónicos efectivos del La^{3+} y del Sr^{2+} son 1,216 y 1,31 Å respectivamente⁷). Por otro lado, el menor estado de oxidación del Sr, genera la oxidación del Ni^{2+} a Ni^{3+} produciendo la contracción de la lámina NiO_2 . El resultado global de estos dos efectos es la disminución de las tensiones entre las dos capas, La_2O_2 y NiO_2 , características del compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sin dopar.

Debido al alto factor de scattering del Ni, la difracción de neutrones detectó la existencia de una fase secundaria de NiO en muestras para $y > 0,5$ no detectada previamente mediante difracción de rayos X. El porcentaje en peso de fase secundaria encontrada fue de un 18 % en la muestra $y = 1$, de un 8% en la muestra $y = 0,75$ y de un 0,18 % para la muestra $y = 0,5$. Para el resto de las muestras no se encontró una cantidad apreciable de esta fase secundaria.

En el refinamiento de las estructuras cristalinas de $y = 0,1$ y $y = 0,25$, (Figura VI.4) se supuso un comportamiento similar al descrito por Jorgensen *et al.*⁸ en lo referente al desplazamiento de los oxígenos apicales O2 a una nueva posición O3 por la inserción de los oxígenos intersticiales O4. Debido a esto, los factores de ocupación de las posiciones axiales O2 y O3 fueron acoplados y constreñidos a 1. Los factores térmicos isotrópicos de estos oxígenos también fueron constreñidos entre sí.

En el caso de $y = 0,5$ el refinamiento se realizó también satisfactoriamente en el grupo tetragonal $F4/mmm$ sin intersticiales de acuerdo con los datos de δ obtenidos por iodometría. La introducción de la fase cúbica NiO fue necesaria para describir adecuadamente el diagrama de difracción de neutrones. (Figura VI.5)

Las muestras $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($y = 0,1$; $0,25$ y $0,5$) refinadas en el grupo espacial $F4/mmm$ dieron lugar a buenos ajustes con factores de acuerdo $R_{\text{Bragg}} \sim 3\%$. Como se observa en la Tabla VI.4, en este rango de composición, los parámetros de red a y b disminuyen con el contenido en Sr mientras que c aumenta dando lugar a una disminución global del volumen de la celdilla unidad. Este resultado está de acuerdo con la oxidación del Ni^{2+} a Ni^{3+} , de menor tamaño, para mantener la neutralidad de carga en la estructura al sustituir el La^{3+} por Sr^{2+} . Esta disminución en el volumen también revela una menor tendencia del sistema a admitir oxígeno intersticial a medida que aumenta el contenido en Sr, de tal manera que, para valores de $y > 0,5$, no se detecta

⁷ R. D. Shannon, Acta Cryst. A, **32**, 751 (1976)

⁸ J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. R. Richards, D. G. Hinks, Phys. Rev. B, 1989, **40**, 2187-2199

presencia de oxígenos intersticiales ni mediante iodometría (apartado VI.2), ni mediante difracción de neutrones.

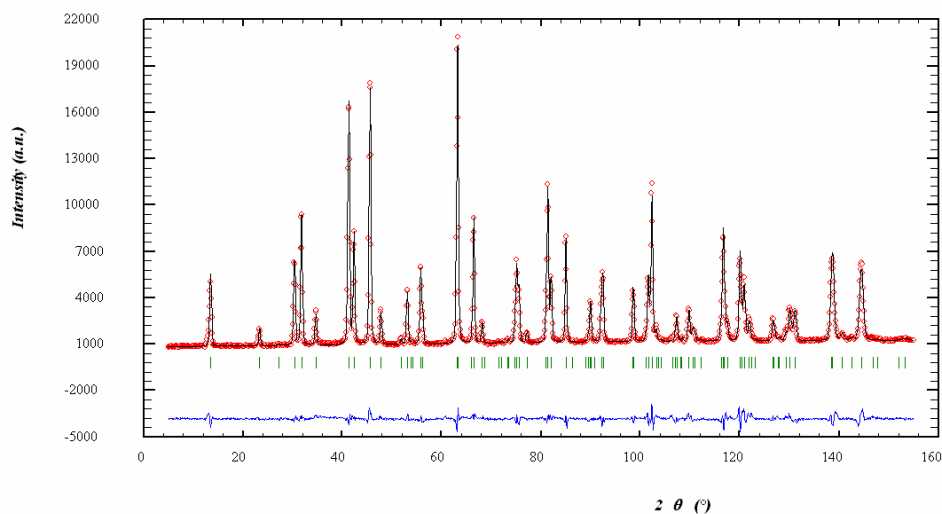


Figura VI.4. Diagrama de difracción de neutrones para la muestra $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$ a 25 °C

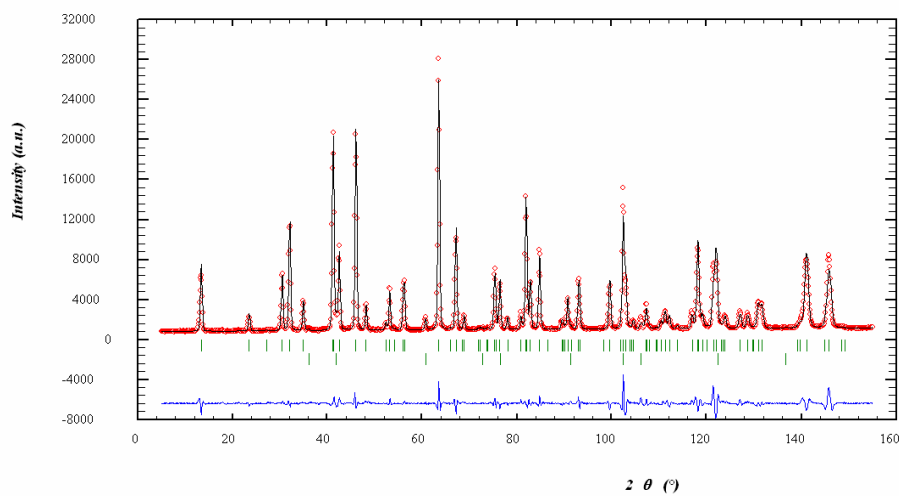


Figura VI.5. Diagrama de difracción de neutrones para la muestra $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$ a 25 °C. El segundo bloque de líneas verdes verticales corresponde a las reflexiones de Bragg de la fase cúbica $\text{NiO}(Fm\bar{3}m)$

Tabla VI.4.

Parámetros estructurales obtenidos mediante el refinamiento mediante Rietveld de los datos de difracción de neutrones para las muestras $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ ($y = 0,1; 0,25$ y $0,5$) en el grupo espacial $F4/mmm$ a 25°C

		y = 0,1	y = 0,25	y = 0,5
a=b (Å)		5.45243(7)	5.4288(2)	5.40079(9)
c (Å)		12.6927(2)	12.7032(5)	12.7331(3)
V (Å³)		377.24(1)	374.39(2)	371.41(1)
La (Sr)	z	0.3616(1)	0.3614(2)	0.3616(2)
B(Å²)		0.50(2)	0.41(4)	0.42(2)
Ni				
B(Å²)		0.62(3)	0.68(4)	0.43(3)
O1				
B(Å²)		0.79(3)	0.70(6)	0.41(4)
O2	z	0.1742(3)	0.176(2)	0.1736(2)
B(Å²)		0.48(7)	0.1(1)	1.15(4)
O3	x=y	-0.5233(1)	-0.041(5)	
	z	0.1742(2)	0.171(2)	
B(Å²)		0.48(7)	0.1(1)	
O4				
B(Å²)		5(1)	1(1)	
χ^2		5.41	12.7	11.70
R_p(%)		4	5.98	5.53
R_{wp}(%)		5.31	8.29	7.49
R_{exp}(%)		2.28	2.32	2.19
R_i(%)		3.19	3.47	3.14

El análisis de los datos de difracción de neutrones de las muestras con $y > 0,5$ con el modelo estructural monofásico $F4/mmm$ da lugar a un ajuste muy pobre. Como se observa en la Figura VI.6, aparece la formación de hombros y desdoblamiento de los picos que no pueden ser explicados con este modelo.

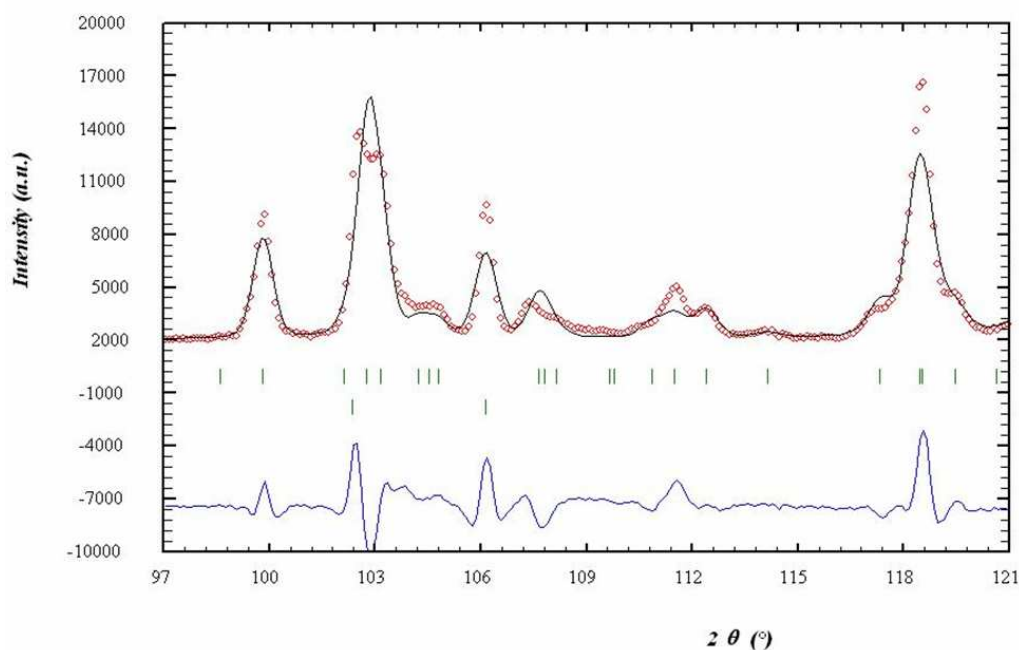


Figura VI.6. Zona seleccionada del diagrama de difracción de neutrones para la muestra $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}\text{NiO}_{4+\delta}$ mostrando un ajuste pobre a un modelo estructural monofásico con el grupo espacial $F4/mmm$

Intentos consecutivos por refinar estos compuestos en grupos espaciales de menor simetría no dieron lugar a resultados satisfactorios. La inserción de la fase secundaria NiO en el refinamiento no fue suficiente para un ajuste adecuado de la estructura por lo que, atendiendo a estudios anteriores en los que se llegaron a utilizar tres modelos estructurales tetragonales superpuestos para definir la fase $\text{LaSrNiO}_{4+\delta}$ ⁹, probamos la introducción de dos fases tetragonales $F4/mmm$ con distinto contenido en Sr junto con la fase cúbica $Fm\bar{3}m$ correspondiente a la fase secundaria NiO, en nuestro refinamiento. Con este modelo el ajuste obtenido para los compuestos $x = 0,75$ y $x = 1$ fue satisfactorio tal y como muestra la Figura VI.7.

La Tabla VI.5 resume los datos estructurales obtenidos mediante el refinamiento con este modelo trifásico para $y = 0,75$ y 1. Los números entre corchetes indican las fases tetragonales 1 y 2 utilizadas en el refinamiento de cada fase. Es importante remarcar que en ninguno de estos casos se ha tenido en cuenta la presencia de oxígenos intersticiales de acuerdo con los resultados obtenidos mediante iodometría.

⁹ Y. Takeda, R. Kanno, M. Sakano, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando, H. Akinaga, K. Takita, J. B. Goodenough, Mater. Reseach Bull. 25 (1990) 293-306

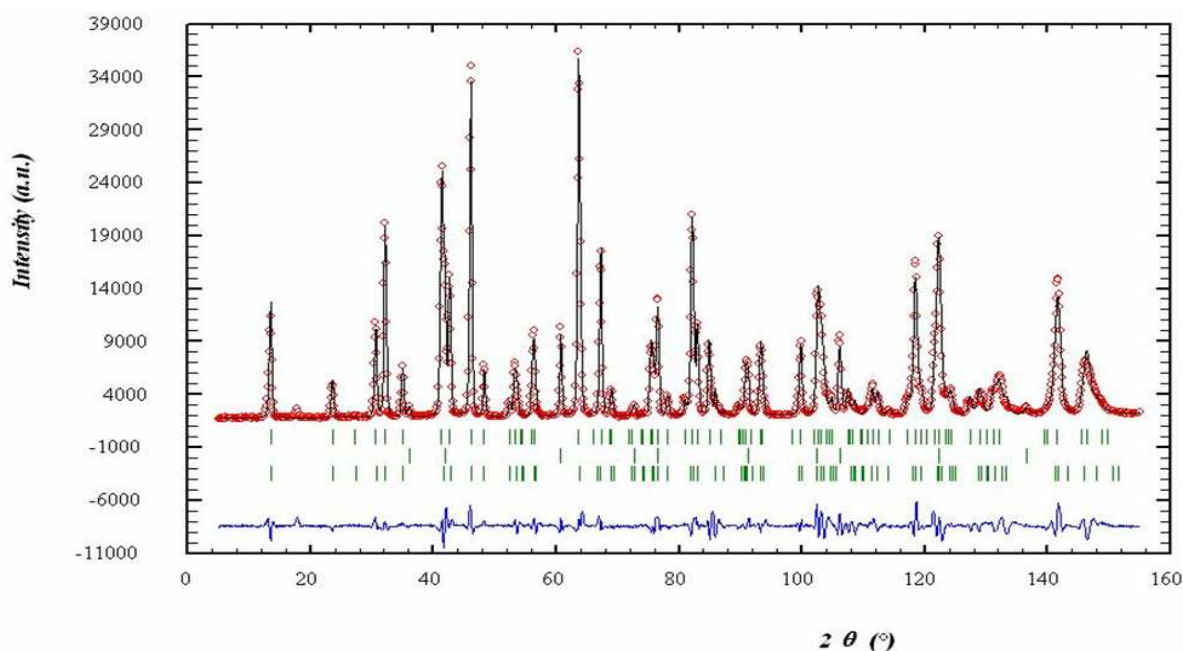


Figura VI.7. Diagrama de difracción de neutrones para la muestra $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}\text{NiO}_{4+\delta}$ utilizando un modelo trifásico: dos fases tetragonales $F4/mmm$ con distinto contenido en Sr y una cúbica NiO

Tabla VI.5.

Parámetros estructurales obtenidos a partir del refinamiento Rietveld a partir de datos de difracción de neutrones de las fases $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ ($y = 0,75$ y 1) en un modelo trifásico con dos fases tetragonales $F4/mmm$, [1] y [2] y una cúbica $Fm\bar{3}m$ correspondiente a la fase NiO

		y = 0,75 [1]	y = 0,75 [2]	y = 1 [1]	y = 1 [2]
a=b (Å)		5.3919(2)	5.4048(6)	5.3969(3)	5.4019(6)
c (Å)		12.7135(6)	12.529(2)	12.7331(9)	12.632(2)
V (Å³)		369.62(3)	365.99(8)	370.87(4)	368.62(7)
La (Sr)	z	0.3612(3)	0.3609(8)	0.3655(4)	0.3549(6)
B(Å²)		0.41(5)	0.6(2)	0.15(9)	0.3(1)
Ni					
B(Å²)		0.22(6)	1.6(3)	0.1(1)	1.0(2)
O1					
B(Å²)		0.59(7)	0.7(3)	0.1(1)	1.1(2)
O2	z	0.1715(4)	0.1646(9)	0.1695(5)	0.169(2)
B(Å²)		1.2(1)	0.7(3)	1.0(1)	1.8(4)
Fracción molar (%)		68(2)	24(1)	45(2)	37(2)
χ^2		29.2	29.2	2.43	2.43
R_p(%)		6.07	6.07	5.77	5.77
R_{wp}(%)		8.51	8.51	7.28	7.28
R_{exp}(%)		1.58	1.58	4.67	4.67
R_I(%)		3.39	4.44	6.60	8.35

La Figura VI.8 ilustra la variación de los parámetros de red en función del contenido de Sr. En el caso de las muestras trifásicas se han representado los parámetros correspondientes a la muestra mayoritaria.

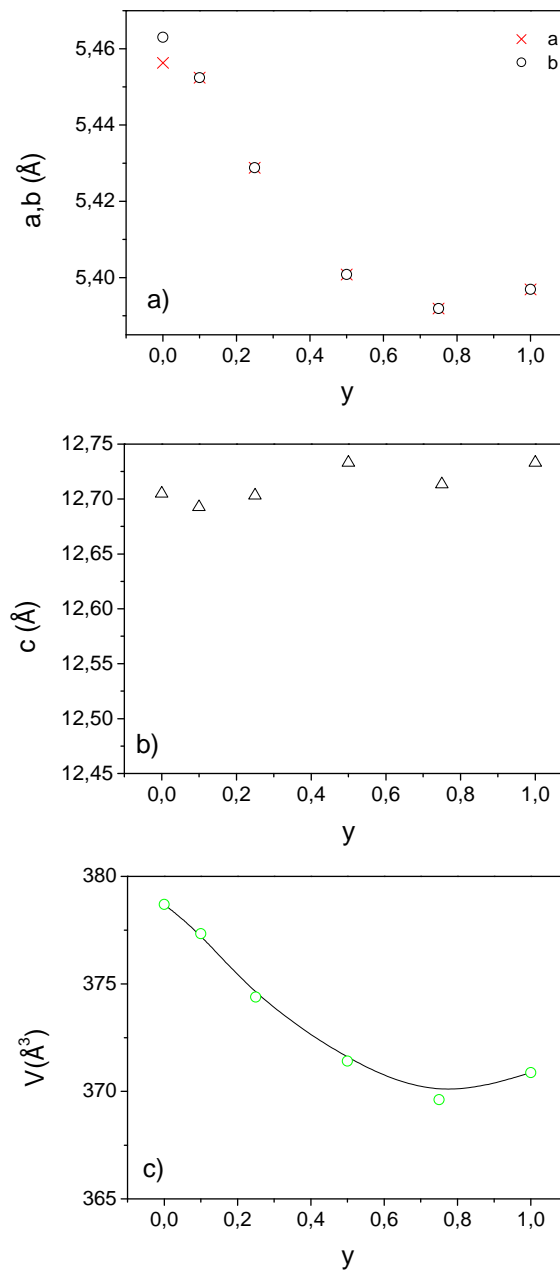


Figura VI.8. Variación de los parámetros estructurales en función del contenido de Sr en la serie $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$: a) a, b ; b) c y c) V

La mezcla de fases observada para compuestos con $x > 0,5$ se debe a la segregación de Sr en la estructura, dando lugar a una fase rica y otra pobre en Sr. El contenido en Sr de cada una de las fases no se ha podido determinar a partir de las medidas de difracción de neutrones debido a que el La y el Sr presentan longitudes de scattering muy similares (Tabla II.2) y son prácticamente indiscernibles. Por este motivo, el contenido de Sr en cada fase se estimó mediante la

comparación de las representaciones del contenido de Sr frente a parámetros de red publicados previamente⁹ con los aquí obtenidos experimentalmente (Figura VI.9).

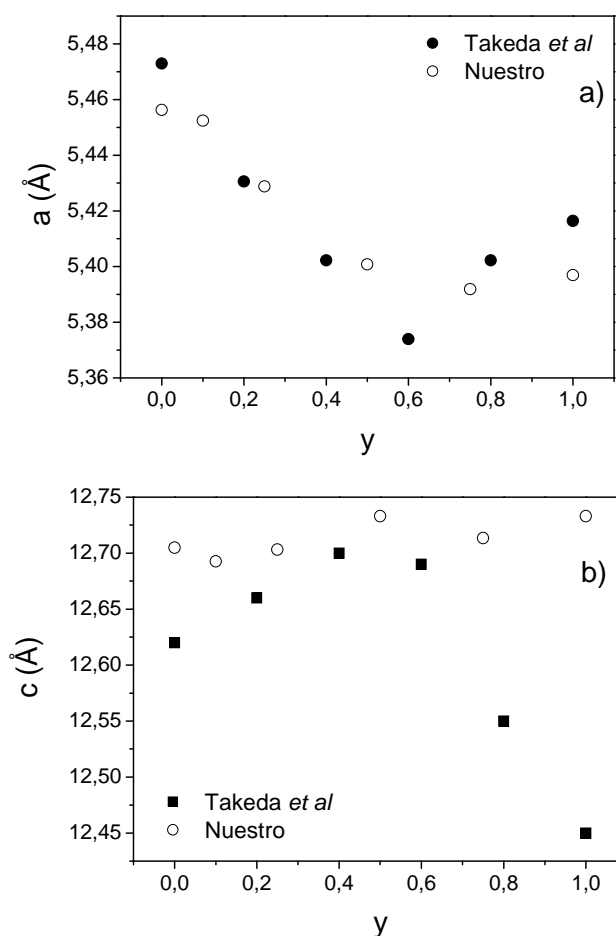


Figura VI.9. Comparativa de los parámetros de red obtenidos por Takeda *et al.*⁹ y los nuestros en función del contenido de Sr: a) a ; b) c

La variación con el contenido de Sr de los parámetros estructurales obtenidos experimentalmente por nosotros es muy similar a la que presentan Takeda *et al.*⁹ excepto en el caso de las fases nominales $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}\text{NiO}_{4+\delta}$ y $\text{LaSrNiO}_{4+\delta}$. Estas fases presentar valores de parámetros de red que parecen corresponder en realidad a fases con menor contenido en Sr al esperado. Si tomamos nuestros valores experimentales y los llevamos a la representación realizada por Takeda *et al.*⁹ vemos que las fases mayoritarias presentan un contenido en Sr de $y = 0,6$ y $0,5$, respectivamente mientras que las fases minoritarias son las que presentan un mayor contenido en Sr con $y = 0,8$ y $0,6$, respectivamente. Según esta teoría, la fase de composición nominal $\text{LaSrNiO}_{4+\delta}$ presentaría en realidad menor contenido en Sr que la fase de composición nominal $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}\text{NiO}_{4+\delta}$.

Las distancias de enlace obtenidas para cada fase a lo largo de toda la serie de compuestos $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($y = 0,1; 0,25; 0,5; 0,75$ y 1) se resumen en la Tabla (VI.6).

Tabla VI.6.a.

Principales distancias de enlace (Å) determinadas a partir del refinamiento de los datos de difracción de neutrones en el grupo espacial $F4/mmm$ para las muestras $y = 0; 0,1; 0,25$ y $0,5$ del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

Enlace/ y	0	0,1	0,25	0,5
La(Sr)-O1x4	2,632(1)	2,608(1)	2,605(2)	2,598(2)
La(Sr)-O2	2,34(1)	2,379(4)	2,35(3)	2,393(4)
La(Sr)-O2x4*	2,766(2)	2,7639(7)	2,756(5)	2,7374(6)
La(Sr)-O2x2	2,763(2)			
La(Sr)-O3	2,42(2)	2,413(2)	2,44(2)	
La(Sr)-O3	2,46(3)	2,4992(3)	2,54(3)	
La(Sr)-O3	2,48(2)			
La(Sr)-O4	2,59(1)	2,3923(9)	2,384(2)	
La(Sr)-O4	2,19(1)			
Ni-O1x4	1,9303(1)	1,9277(0)	1,9194(0)	1,9095(0)
Ni-O2x2	2,22(1)	2,211(4)	2,24(3)	2,211(3)
Ni-O3	2,22(2)	2,24(2)	2,19(2)	

* Para el compuesto $y = 0$ definido en el grupo espacial $Fmmm$ la multiplicidad de esta distancia es 2.

Tabla VI.6.b.

Principales distancias de enlace (Å) determinadas a partir del refinamiento de los datos de difracción de neutrones en un modelo bifásico espaciales $F4/mmm$ para las muestras $y = 0,75$ y 1 en el sistema $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$

Enlace/ y	0.75(1)	0.75(2)	1(1)	1(2)
La(Sr)-O1x4	2.598(3)	2.586(7)	2.564(4)	2.647(5)
La(Sr)-O2	2.412(7)	2.46(2)	2.495(8)	2.34(2)
La(Sr)-O2x4	2.728(1)	2.721(2)	2.735(1)	2.718(2)
Ni-O1x4	1.9063(0)	1.9109(2)	1.9081(1)	1.9099(2)
Ni-O2x2	2.180(6)	2.06(1)	2.158(6)	2.14(2)

En la Figura VI.10 se representa la variación de las distancias Ni-O con el contenido de Sr. La distancia Ni-O1 disminuye con el contenido de Sr hasta $y = 0,75$ que corresponde a la fase que contiene, en realidad, mayor contenido en Sr. Este acortamiento se debe a la oxidación progresiva del Ni^{2+} a Ni^{3+} y está asociado a la disminución observada en los parámetros a y b . El valor representado de la distancia Ni-O2 corresponde al promedio de las distancias Ni-O2 y Ni-O3 ya que la ocupación de posiciones O2 y O3 está dividida en la estructura. El acortamiento del enlace Ni-O2 con el contenido en Sr está también asociado a la transferencia de carga debida a la sustitución del La^{3+} por Sr^{2+} . Como hemos explicado en capítulos anteriores, existen dos tipos de distancias La-O2, la más corta, responsable de la cohesión entre la lámina de perovskita y la de

cloruro sódico en la estructura, se elonga con el contenido de Sr. Por un lado este alargamiento se produce en respuesta al acortamiento producido en el enlace Ni-O2. Por otro lado, el Sr es más electropositivo que el La otorgándole al enlace La(Sr)-O2 un carácter más iónico y, por tanto, más débil.

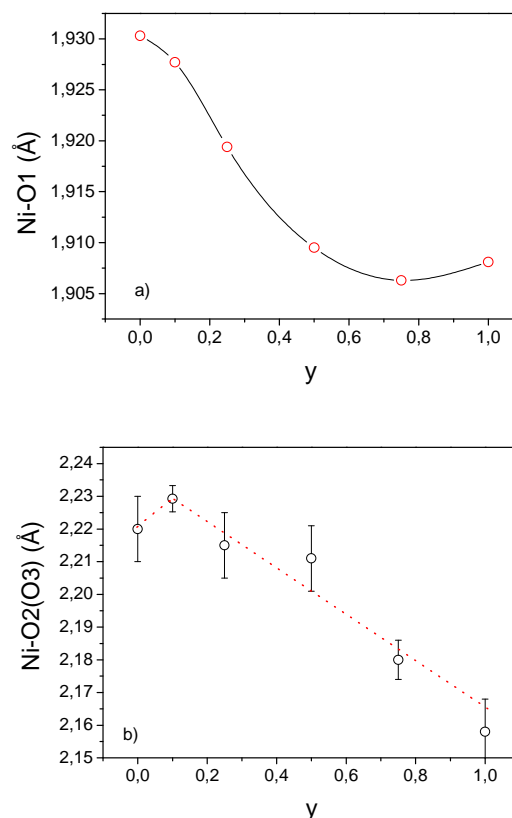


Figura VI.10. Variación de las distancias de enlace Ni-O con el contenido de Sr: a) Ni-O1 y b) Ni-O2

III.4. Análisis dilatométrico

VI.4.1. Estudios de sinterización

Para conocer las condiciones óptimas de sinterización de cada uno de los componentes del sistema $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ se llevó a cabo el estudio de sinterización en un dilatómetro LINSEIS L75S1550. Las pastillas en verde, sin densificar, se obtuvieron mezclando aproximadamente 0,5 g de producto con una espátula de polietilenglicol. Tras la adecuada homogeneización mediante molienda, el polvo preparado se prensó uniaxialmente. Las pastillas elaboradas se introdujeron en el dilatómetro y se sometieron a una rampa de calentamiento de 25 a 1600 °C a una velocidad de 5 °C·min⁻¹. A partir de los datos de la curvas de sinterización, se obtuvieron temperaturas de

sinterización de 1600 °C durante 6 h, para obtener muestras densificadas en torno al 90 % para todo el rango de composición del sistema.

VI.4.2. Coefficiente de expansión térmica

La determinación del coeficiente de expansión térmica (CET) se llevó a cabo en muestras densas (densidad teórica $\geq 90\%$). Para ello la pastilla densificada se calentó en aire a 1000 °C a una velocidad de $5\text{ °C}\cdot\text{cm}^{-1}$ y se mantuvo 4 h a esta temperatura. El valor del CET se obtuvo de la pendiente de la parte lineal de la representación de la expansión relativa ($\Delta L/L_0$) frente a la temperatura (T) (Figura VI.11). Para obtener una medida reproducible, el experimento se realizó 4 veces consecutivas para cada pastilla.

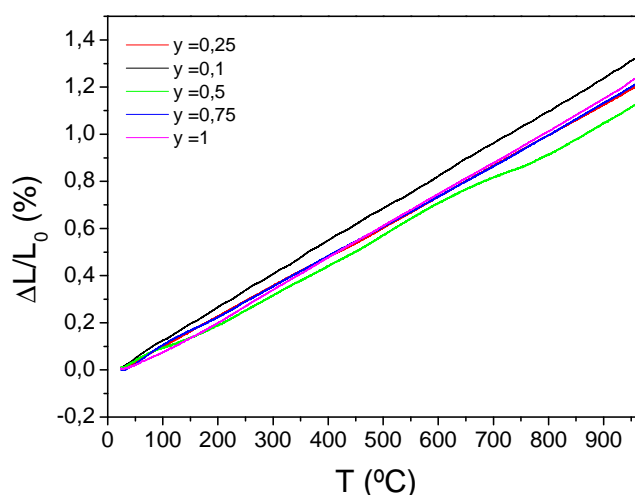


Figura VI.11. Variación térmica del coeficiente lineal de dilatación para la serie $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$

En la Tabla VI.7 se resumen los coeficientes de expansión térmica obtenidos entre 600-1000 °C para evaluar la compatibilización mecánica de estos posibles cátodos tanto con los componentes típicos de SOFC a alta temperatura (1000-800 °C) como con los de baja (800-600 °C).

Tabla VI.7.

Valores obtenidos del coeficiente de expansión térmica lineal (CET) para el sistema $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$

Composición	CET _{50-1000 °C} (10^{-6}K^{-1})	CET _{50-800 °C} (10^{-6}K^{-1})	CET _{50-600 °C} (10^{-6}K^{-1})
y = 0,1	9,30	10,34	11,01
y = 0,25	12,67	12,78	12,79
y = 0,5	12,22	11,73	12,03
y = 0,75	12,67	12,77	12,95
y = 1	12,87	12,98	13,21

El coeficiente de expansión térmica lineal muestra una tendencia a aumentar con el contenido en Sr. Esta tendencia podría explicarse por el alargamiento observado en este sentido de la distancia de enlace La(Sr)-O2 responsable de la cohesión en la estructura.

V.5. Propiedades de transporte

VI.5.1. Conductividad eléctrica

La conductividad total en función de la temperatura de cada uno de los compuestos del sistema $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ se midió en aire, mediante el método de las cuatro puntas, de 350 a 950 °C.

En la Figura V.12 se observa que la conductividad total aumenta con el contenido de Sr alcanzando su máximo valor, $273 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a 600 °C en la muestra $y = 0,75$. Este comportamiento se puede relacionar con la disminución observada en la distancia de enlace Ni-O1 (Figura VI.10) y el aumento de portadores de carga positivos en la banda de conducción del Ni debido a la inserción de Sr en la red cristalina. La conductividad total es ligeramente inferior en la muestra de composición nominal $y = 1$ que en la de composición nominal $y = 0,75$ ya que, como se explicó en el apartado VI.3.1, el compuesto $y = 1$ contiene en realidad menor contenido de Sr que el $y = 0,75$.

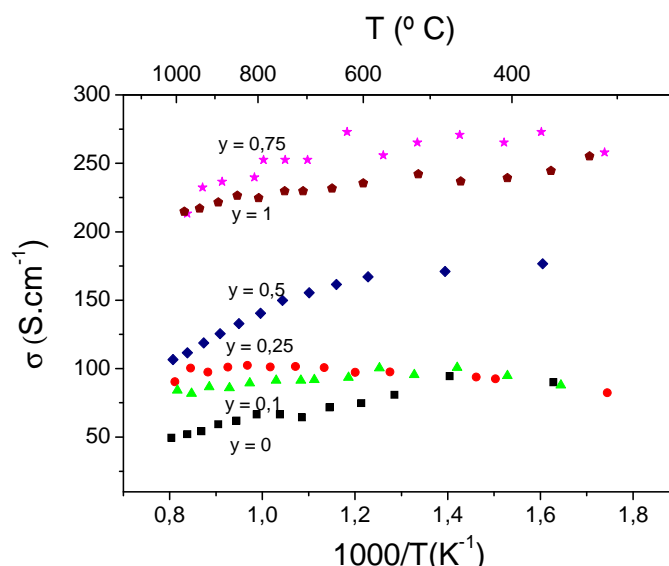


Figura VI.12. Variación de la conductividad total con la temperatura en el sistema $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$

Es importante resaltar que, para poder ser utilizado como cátodo en SOFC, un material debe presentar una conductividad electrónica en torno a $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Gracias al dopaje con Sr, esta

conductividad no sólo ha sido alcanzada, sino ampliamente superada en algunos casos. La Figura VI.13 muestra la variación de la conductividad con el contenido de Sr a 700 °C.

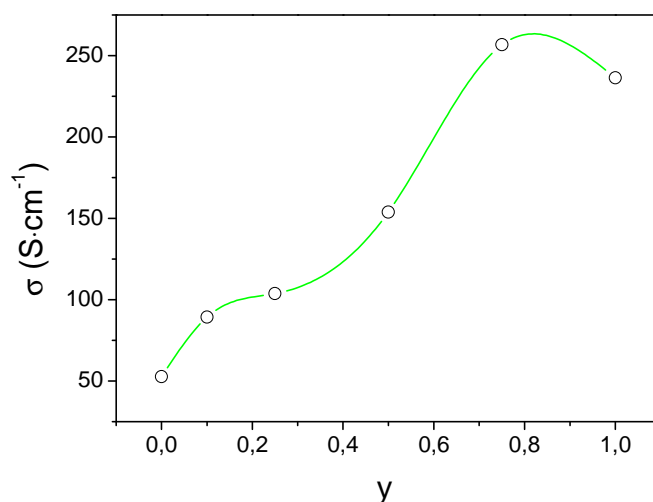


Figura VI.13. Variación de la conductividad en el sistema $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ a 700 °C

En la Figura VI.14 se muestra un aumento de la conductividad electrónica del compuesto $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_{4+\delta}$ al aumentar el número de oxígenos intersticiales (δ) de 0,14 a 0,17 (Tabla VI.2) tras el tratamiento térmico a alta presión de oxígeno (350 °C, 200 bar). Este efecto del contenido en oxígenos intersticiales sobre la conductividad electrónica lo hemos observado también en las muestras $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ (apartado III. 6 y IV.6.1 respectivamente).

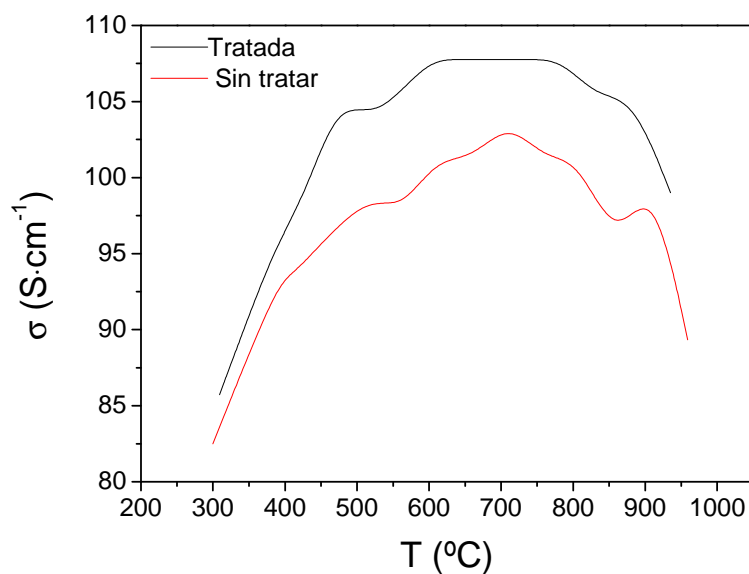


Figura VI.13. Efecto del tratamiento térmico a alta presión de oxígeno sobre la conductividad electrónica del compuesto $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_{4+\delta}$

El aumento producido en la conductividad electrónica se puede relacionar con el incremento de portadores de carga positivos al provocar la oxidación de Ni^{2+} a Ni^{3+} al introducir oxígenos intersticiales en el sistema.

VI.6. Análisis mediante impedancia compleja

El objeto de este estudio es determinar el efecto del dopado con Sr en las propiedades electroquímicas del compuesto original, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Para ello se han llevado a cabo medidas de impedancia compleja en aire en el rango de temperaturas 600-800 °C sobre celdas simétricas electrodo-electrolito-electrodo, siendo el electrodo el sistema $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ ($y = 0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75$ y 1). La preparación de las celdas simétricas se realizó según el procedimiento descrito en el apartado II.8.2, utilizándose una temperatura de sinterización de 1000 °C para $y=0; 0,1$, y de 1200 °C para $y = 0,25; 0,50; 0,75; 1$. Se requirió una mayor temperatura de sinterización para lograr adhesión entre el electrodo y el electrolito. En la Figura VI.14 se muestran los espectros de impedancias más representativos obtenidos en función de la temperatura.

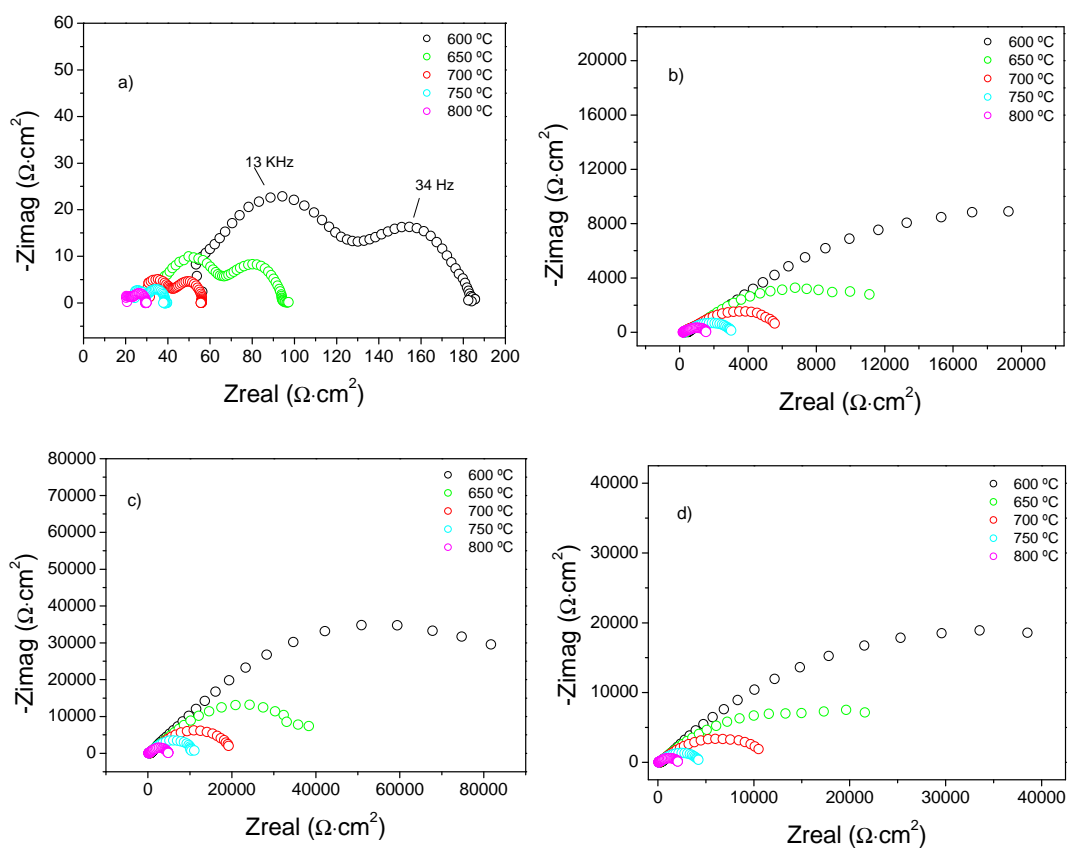


Figura VI.14. Diagramas de impedancias a diferentes temperaturas de las celdas simétricas $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ -8YSZ- $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ -para: a) $y = 0,1$; b) $y = 0,25$; c) $y = 0,5$ y d) $y = 0,75$

En los diagramas de Nyquist sólo el compuesto con $y=0,1$ presenta los dos arcos de alta y media frecuencia observados en la interfase $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}/8\text{YSZ}$. Para contenidos de Sr superiores a 0,1 se observa un claro cambio de comportamiento ya que sólo somos capaces de distinguir un arco. Los diagramas de Bode de las celdas simétricas $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}/8\text{YSZ}/\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ con $y>0,1$ medidas en aire a 700°C se presentan en la Figura VI.15.

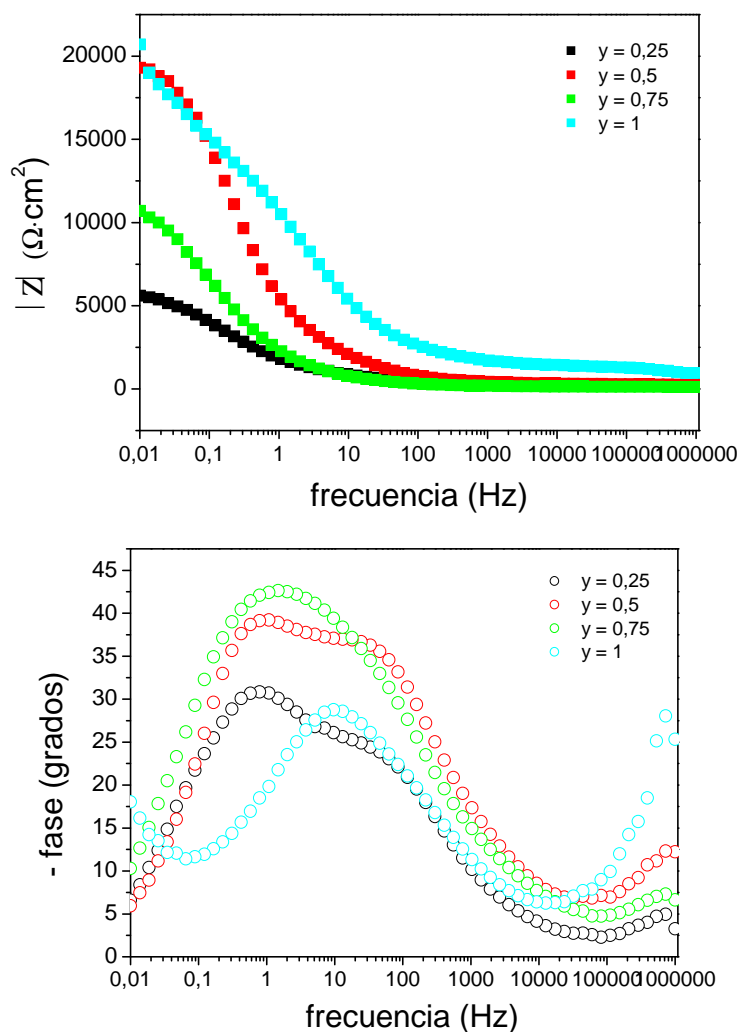


Figura VI.15. Diagrama de Bode a 700°C en función del contenido de Sr

En los compuestos $y = 0,25$ y $0,5$ se pueden observar dos ángulos de fase en la región de media y baja frecuencia muy próximos entre sí que se juntan en los compuestos $y = 0,75$ e $y = 1$. Esto supone que ha tenido lugar un cambio en los procesos que intervienen en la reacción de reducción de oxígeno, haciéndose más dominantes los procesos que ocurren a media y baja frecuencia, generando un elevado incremento de la resistencia del electrodo.

Como se estudió en el apartado III.7, los procesos a medias y bajas frecuencias están asociados a la transferencia de carga y difusión de oxígeno molecular y a la disociación-adsorción del oxígeno sobre la superficie del electrodo. El elevado incremento de la resistencia asociada a estos procesos con el contenido de Sr podría deberse al aumento en la temperatura de sinterización de las celdas simétricas que ha reducido la porosidad de los electrodos dificultando el paso del oxígeno a su través. Además, es importante destacar que los oxígenos intersticiales disminuyen con el contenido en Sr tal y como se estudió en el apartado VI.2, dificultando *a priori* la difusión de iones oxígeno en el sistema.

Con objeto de determinar el efecto global del contenido de Sr en la reacción de reducción de oxígeno, se va a analizar la variación de la resistencia específica, ASR, calculada a partir de la diferencia entre los dos valores de la intercepción del arco con el eje de valores reales, con el contenido de Sr (Figura VI.16).

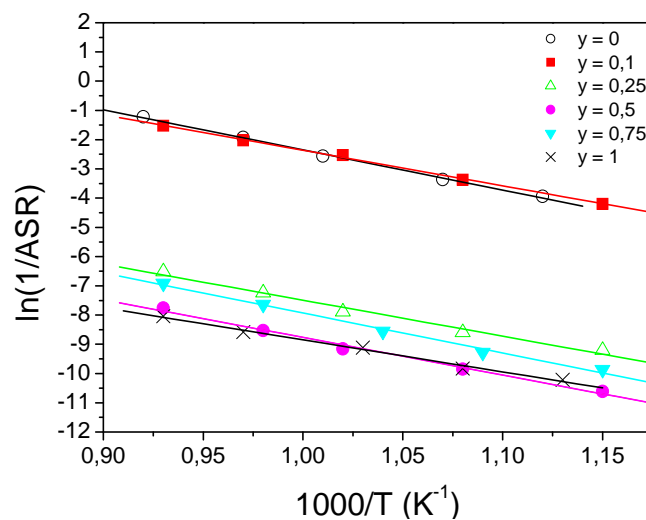


Figura VI.16. Representación Arrhenius de las resistencias de área específica ($\Omega\cdot\text{cm}^2$) en función de la temperatura en el sistema $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$

La resistencia de área específica disminuye al aumentar el contenido en Sr observándose un claro empeoramiento al pasar de $y = 0,1$ a $0,25$ que asociamos a un efecto conjunto entre la mayor temperatura de sinterización utilizada para fabricar las celdas simétricas y la disminución de oxígenos intersticiales con el contenido de Sr.

Las energías de activación obtenidas de la pendiente de las rectas de la Figura VI.16, presentan valores entre 1,2 y 1 eV, muy próximos a los presentados por la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

A la vista de los resultados obtenidos la temperatura de sinterización afecta enormemente en el comportamiento de estos electrodos por lo que la sería fundamental optimizar el método de deposición de este sistema para poder disminuir la temperatura de sinterización y poder comparar los valores obtenidos con los del resto de las series estudiadas.

VI.7. Resumen y valoración

En este capítulo se han preparado y caracterizado los materiales de la serie $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$. La caracterización estructural llevada a cabo mediante medidas de difracción de neutrones muestra una transición del grupo ortorrómbico $Fmmm$ al $F4/mmm$ con la inserción de Sr en la estructura. Los compuestos con bajas concentraciones de Sr ($y \leq 0,5$) se han podido definir en un modelo monofásico en el grupo espacial $F4/mmm$ mientras que para las muestras con alto contenido de Sr ($y > 0,5$) ha sido necesario utilizar un modelo bifásico en el que se han considerado dos fases K_2NiF_4 con grupo espacial $F4/mmm$ pero con distinto contenido de Sr. Esto se debe a que para $y > 0,5$ se produce una segregación de Sr o una inhomogeneidad en el contenido de Sr en dos fases con estructura tipo K_2NiF_4 tetragonal, una rica y otra pobre en Sr, lo que da lugar al ensanchamiento de los picos de difracción a altos ángulos de difracción.

Los parámetros estructurales y , en concreto, las distancias ecuatoriales Ni-O1 se pueden relacionar con las propiedades de transporte de estos materiales. La distancia Ni-O1 disminuye con el contenido en Sr hasta $y = 0,75$, que corresponde a la fase que contiene, en realidad, mayor contenido en Sr. Este acortamiento se debe a la oxidación progresiva del Ni^{2+} a Ni^{3+} y está asociada a la disminución observada en los parámetros a y b . La muestra con $y = 0,75$ presenta el menor valor en la distancia Ni-O1 y el máximo de conductividad alcanzando un valor de $273 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$: interpretamos que un mayor solapamiento de los orbitales en el plano ab está generando un incremento de la conductividad total en este sistema. Es importante destacar que el dopaje con Sr está generando un notable aumento de la conductividad con respecto a la muestra prístina, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, alcanzando en todos los casos y superando con creces en otros, el valor de $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ requerido para los cátodos en su aplicación en SOFC.

Los valores de los coeficientes de expansión térmica obtenidos a lo largo de la serie entre $600\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ($9\text{-}13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) son adecuados para su aplicación en SOFC debido a su proximidad con los presentados por otros componentes utilizados habitualmente en estos sistemas.

El estudio mediante impedancia compleja de la reacción de reducción de oxígeno en la interfase $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}/8\text{YSZ}$ ($y = 0,1; 0,25; 0,5; 0,75$ y 1) muestra un claro efecto de la temperatura de sinterización electrodo-electrolito sobre las propiedades electroquímicas mostradas por estos materiales. El elevado incremento de la resistencia de área específica, ASR, al aumentar el contenido de Sr se ha asociado a dos efectos: por un lado, la mayor temperatura de sinterización utilizada para $y \geq 0,25$ da lugar a una mayor densificación del electrodo dificultando el paso de iones oxígeno a su través y aumentando mucho la impedancia asociada a los procesos de medias y bajas frecuencias. Por otro lado, la introducción de Sr genera una gran disminución del contenido de oxígenos intersticiales dificultando la difusión de iones oxígeno en la reacción de reducción. El compuesto con mejor comportamiento electroquímico es $y = 0,1$, que muestra valores de ASR del orden de los descritos para la muestra prístina, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} \sim 10^0\text{-}10^1$ entre 800 y 700 °C y con un valor de energía de activación en aire ligeramente inferior de $1,1$ eV.

Capítulo VII- Discusión general

DISCUSIÓN GENERAL

En esta Tesis se han sintetizado mediante la ruta nitrato citrato los materiales pertenecientes a las series $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) y $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) con objeto de analizar el efecto de los distintos dopados sobre la muestra prístina $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Como se ha comentado anteriormente, la definición de la estructura cristalina del compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ es muy complicada por la gran variedad de parámetros que le afectan y que, en ocasiones, son difíciles de controlar. Uno de los efectos más importantes es el que surge al alternar en la red las láminas de cloruro sódico y las de perovskita a lo largo del eje c . La capa La_2O_2 con distancias ideales tendría una constante de red de 5,15 Å a lo largo de las direcciones a y b . Por el contrario, la distancia correspondiente para una capa de NiO_2 ideal sería de 5,83 Å, aproximadamente un 13 % mayor que la La_2O_2 . Esto hace que haya tensiones en las láminas que den lugar a diferentes grados de distorsión en las estructuras cristalinas formadas. La sustitución del Ni por distintos metales de transición produce diferentes efectos sobre estas tensiones, que han sido estudiados mediante medidas de difracción de neutrones.

El dopaje con Cu produce un acortamiento en el plano ab acompañado de una elongación a lo largo del eje c debido al efecto Jahn-Teller inducido por el Cu^{2+} (d^9) en la estructura. Esto hace que para bajos contenidos de Cu, la distorsión de la red se relaje, dando lugar a estructuras tetragonales definidas en el grupo espacial $F4/mmm$ en los compuestos $x = 0,2$; $0,4$ y $0,6$. La muestra con $x = 1$, sin embargo, está muy distorsionada ya que el mayor tamaño del Cu^{2+} (0,73 Å) frente al Ni^{2+} (0,690 Å) genera un aumento de las tensiones entre la lámina $[\text{NiO}_2]^{2-}$ y la $[\text{La}_2\text{O}_2]^{2+}$ e impulsa la rotación de los octaedros en el plano ab , dando lugar a un ángulo de enlace ecuatorial Cu-O1-Cu de $173,939(8)^\circ$. Esto hace necesaria la descripción estructural de este compuesto en el grupo espacial $Cmca$.

Por otro lado, el dopaje con Co también produce una relajación de las tensiones de la red en los compuestos con bajo contenido en Co ($x = 0,1$ y $0,2$), pero por una razón muy diferente. En este caso, la relajación se da gracias al incremento del contenido en oxígenos intersticiales en estas composiciones, que da lugar a la contracción de la lámina perovskita por la presencia de Co^{3+} de menor radio iónico y la expansión de la lámina NaCl por la inserción de un mayor número de oxígenos intersticiales. Las muestras con alto contenido de Co ($x \geq 0,6$) están más distorsionadas ya

que hay un mayor porcentaje de iones Co^{2+} (de mayor radio iónico que el Ni^{2+}) con respecto a iones Co^{3+} , siendo necesario definir las en un grupo espacial ortorrómbico, en este caso $Fmmm$.

La inserción de Sr en la estructura cristalina produce una disminución de la distorsión ortorrómbica para todo el rango de composiciones estudiado, haciendo que todas las muestras del sistema con $y \geq 0,1$ muestren una simetría tetragonal definida en el grupo espacial $F4/mmm$. Esto se debe a la expansión de la lámina La_2O_2 por la sustitución de La^{3+} (1,16 Å) por Sr^{2+} (1,26 Å) y la contracción de la lámina NiO_2 por la oxidación del Ni^{2+} a Ni^{3+} para mantener la neutralidad de carga en el sistema.

En la siguiente Figura VII.1 se muestra el diagrama de fases obtenido por difracción de neutrones para cada uno de estos sistemas en función del grado de dopado.

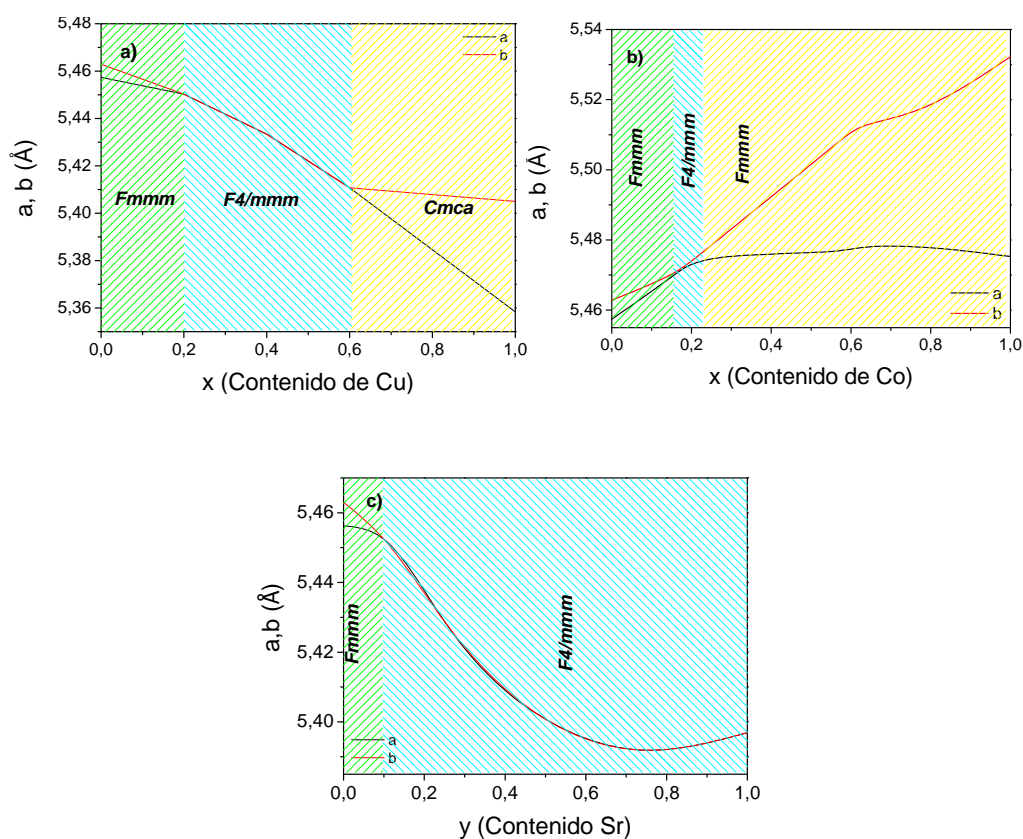


Figura VII.1. Diagrama de fases en función del grado de dopado en la serie: a) $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$, b) $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ y c) $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$

Con respecto al contenido en oxígeno intersticial, se ha observado que el dopado con Cu tiende a disminuir la tendencia del sistema a adquirir oxígeno intersticial debido a la menor tendencia del Cu^{2+} a oxidarse con respecto al Ni^{2+} . La sustitución de Ni por Co genera el efecto contrario debido

a la mayor tendencia a oxidarse del Co^{2+} , alcanzándose contenidos de oxígeno intersticial (δ) de hasta 0,22 en las muestras sin tratar y de 0,32 en las muestras tratadas a 350 °C, 200 bar de O_2 . El dopaje con Sr, como ocurre con el Cu, da lugar a la disminución de oxígenos intersticiales en el sistema. Esto se debe a que, la sustitución del La^{3+} por Sr^{2+} produce un efecto de dopado con huecos electrónicos que oxida parcialmente el Ni^{2+} a Ni^{3+} , perdiendo su tendencia natural a hacerlo mediante la inserción de oxígeno intersticial en la estructura. Las muestras con contenido de Sr, y > 0,25, tienen valores de $\delta < 0$. En todos los compuestos con $\delta > 0$ se ha refinado el factor de ocupación de los oxígenos intersticiales, comprobando su localización en la posición $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z)$ mediante análisis de Fourier de diferencia.

La conductividad electrónica también se ha visto afectada por el dopaje con los distintos metales. En el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ se observa una tendencia a disminuir la conductividad a medida que aumenta el contenido en Cu. Sin embargo, el máximo de conductividad se alcanza con el compuesto $x = 0,4$ ($87 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 580 °C) lo que quizá podría relacionarse con el acortamiento observado en la distancia axial Ni-O2(O3) a lo largo del sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ para $x = 0,4$. Por otro lado, el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ muestra una clara propensión a disminuir la conductividad al aumentar el porcentaje de Co hasta valores de $3,5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para el compuesto $x = 1$ a 700 °C. Esto se ha explicado en términos de un *hopping* electrónico $\text{M}^{2+}\text{-O-M}^{3+}$ que requiere mucha mayor energía de activación al sustituir el Ni por Co. Sin embargo, la sustitución del La^{3+} por Sr^{2+} claramente mejora la conductividad de la muestra sin dopar observándose un aumento de la conductividad, concomitante con el contenido de Sr. El máximo valor obtenido ha sido de $273 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a 600 °C, en la muestra $y = 0,75$, que es en realidad la muestra con mayor contenido de Sr en la serie. Este comportamiento se puede relacionar con la disminución observada en la distancia de enlace Ni-O1 y el aumento de portadores de carga positivos en la banda de conducción del Ni debido a la inserción de Sr en la red cristalina. Es importante destacar que para valores de $y > 0,1$, todas las muestras alcanzan el valor de conductividad de $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ requerido para el adecuado funcionamiento de un cátodo en SOFC.

Cabe destacar que se ha observado un claro aumento de la conductividad al aumentar el número de oxígenos intersticiales en las muestras $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ y $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_{4+\delta}$ que se ha interpretado en términos de aumento de portadores de carga positivos en la banda de conducción de tipo π^* por la oxidación de Ni^{2+} a Ni^{3+} para mantener la neutralidad de carga en el sistema.

La variación de los coeficientes de expansión térmica con el dopado no ha sido muy pronunciada obteniéndose en todos los casos valores dentro del rango de $9-14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, próximos al de los componentes habituales de SOFC. Cabe destacar las anomalías encontradas en la serie $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ para $x = 0,4; 0,6$ y 1 . La muestra $x = 1$ presenta una expansión térmica negativa en el rango de temperaturas $300-400 \text{ }^\circ\text{C}$ característica que le hace especialmente interesante. Como hemos visto, esta contracción del sistema está asociada a una transición estructural ortorrómbico (I)-ortorrómbico (II).

Con objeto de llevar a cabo un estudio más exhaustivo en las condiciones habituales de trabajo de una SOFC, y poder relacionar las propiedades de transporte con los cambios estructurales a alta temperatura, los compuestos $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$, y $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ fueron estudiados mediante difracción de neutrones de alta temperatura en aire.

La muestra prístina, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, sufre una transición de fase del grupo espacial ortorrómbico $Fmmm$ al tetragonal $F4/mmm$ a $156 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que el compuesto $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ se mantiene en el grupo espacial $F4/mmm$ en todo el rango de temperaturas estudiado. Por otro lado el material $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ presenta dos transiciones estructurales; en la primera de ellas, a $375 \text{ }^\circ\text{C}$ se produce un cambio de simetría de un grupo ortorrómbico $Fmmm$ (OI) a otro ortorrómbico con menores restricciones de simetría como el $Pmmm$ que parece presentar una superestructura 1D a lo largo del plano basal ab (OII). Esta transición parece estar involucrada en un proceso de contracción del sistema ya que coincide con la expansión térmica negativa presentada por este compuesto a $380 \text{ }^\circ\text{C}$. La segunda a $590 \text{ }^\circ\text{C}$ se ha asociado a una transición de simetría del grupo espacial ortorrómbico OII al tetragonal $F4/mmm$.

Se observado una relación entre la variación térmica de las distancias axiales M-O2 y el comportamiento de la conductividad electrónica en función de la temperatura. En los compuestos $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ se produce una contracción superpuesta a la expansión térmica de la red que coincide exactamente con el máximo de conductividad del sistema y con el cambio de régimen de semiconductor (baja temperatura) a conductor metálico (alta temperatura) (Figura VII.2). En el caso del compuesto $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ la temperatura donde la distancia axial Co-O2 es más corta coincide con la temperatura a la cual la muestra parece adquirir la energía necesaria para dar lugar a conducción electrónica comportándose como un semiconductor (Figura VII.3).

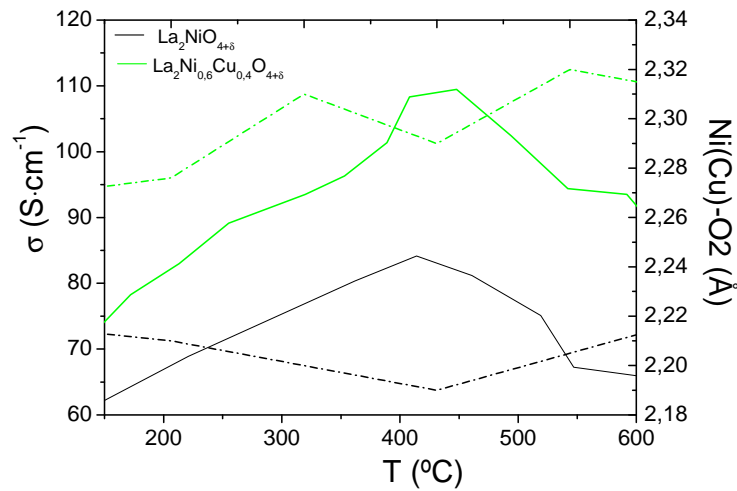


Figura VII.2. Relación de la variación de la conductividad electrónica (línea continua) con la distancia Ni(Cu)-O2 (línea discontinua)

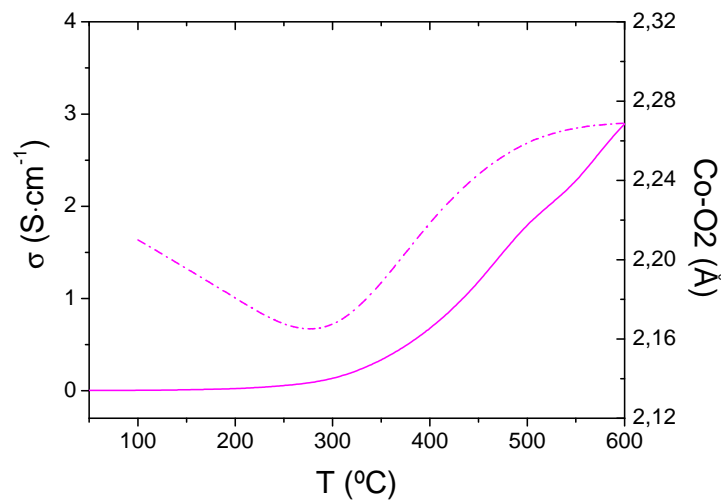


Figura VII.3. Relación conductividad (línea continua) distancia Co-O axial en el compuesto $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$

Los estudios de impedancia compleja en la interfase electrodo-electrolito de cada uno de los compuestos estudiados en esta Tesis se han realizado utilizando 8YSZ como electrolito. El análisis utilizando el modelo de circuitos equivalentes de la muestra $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ evidencia la presencia de tres procesos a alta, media y baja frecuencia que se han asociado a las siguientes reacciones:

- Proceso 1 (alta frecuencia): reacciones de transferencia de iones entre el electrodo y el electrolito.
- Proceso 2 (media frecuencia): reacciones de transferencia de carga y difusión de iones en el electrodo.
- Proceso 3 (baja frecuencia): reacciones de adsorción-disociación de oxígeno molecular sobre la superficie del electrodo.

En general, a altas presiones de oxígeno, el proceso limitante parece ser el proceso 2, mientras que a bajas presiones de oxígeno ($pO_2 = 0,2-0$), es presumible que el proceso limitante de la reacción sea el proceso 3.

Todos los estudios de impedancia de los sistemas presentados en esta memoria se han realizado a en aire, alta presión de oxígeno, donde el proceso 2 es el limitante. El proceso 3 no se ha detectado en ningún caso, debido a que este proceso a estas presiones parciales de oxígeno, tiene una impedancia muy pequeña y esta asociado a errores muy grandes.

El dopaje con Cu genera dos efectos en la interfase; por un lado, el tamaño de partícula de los compuestos aumenta con el contenido de Cu modificando la microestructura. Por otro lado, el Cu presenta menor actividad electrocatalítica en la reducción del oxígeno que el Ni, lo que da lugar a un incremento del arco a medias frecuencias (proceso 2) acompañado de un aumento de la resistencia específica total (ASR). Sin embargo, el compuesto con $x = 0,4$ es el que presenta una menor resistencia específica, lo que se asocia a su mayor conductividad eléctrica.

El dopaje con Co genera un aumento en los valores de impedancia, directamente relacionado con la disminución de la conductividad eléctrica medida, lo que hace pensar que en esta serie las reacciones donde está implicada la conductividad eléctrica intrínseca del material sean las limitantes.

Los espectros de impedancias obtenidos para la serie del Sr están directamente relacionados con la mayor temperatura de sinterización utilizada, que da lugar a una mayor densificación del electrodo y, por tanto, a un incremento de las impedancias asociadas a los procesos 2 y 3. Este efecto se ve además aumentado por la disminución de oxígenos intersticiales en el sistema al aumentar el contenido de Sr. El compuesto con mejor comportamiento electroquímico es $y = 0,1$ que muestra valores de ASR del orden de los mostrados por la muestra prístina, $La_2NiO_{4+\delta} \sim 10^0-10^1 \Omega \cdot cm^2$ entre 800 y 700 °C y con un valor de energía de activación en aire ligeramente inferior a 1,2 eV.

Capítulo VIII- Conclusiones

VIII. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de los compuestos $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) y $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) con estructura tipo K_2NiF_4 como posibles cátodos para pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). Para ello, se han realizado estudios de caracterización estructural mediante difracción de rayos X, difracción de neutrones, análisis morfológico, análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial, calorimetría diferencial de barrido, medidas del coeficiente de expansión térmica, medidas de las propiedades de transporte mediante el método de cuatro puntas y medidas de análisis de impedancia compleja en la interfase electrodo-electrolito con el electrolito habitual en SOFC, zirconia estabilizada con ytria (8YSZ). De estos estudios se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ♦ La síntesis de los compuestos de las series $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) y $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) mediante la ruta nitrato-citrato ha conducido a la obtención de muestras K_2NiF_4 puras y cristalinas con estructura tipo.
- ♦ El estudio mediante difracción de neutrones a temperatura ambiente ha permitido establecer un diagrama de fases en función de la composición para cada una de las series estudiadas.
- ♦ Se ha estudiado por primera vez, la evolución de la estructura cristalina con la temperatura en aire, condiciones habituales de un cátodo en SOFC, de los compuestos más representativos: $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ y $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$.
- ♦ El análisis del contenido de oxígeno intersticial muestra que el dopado con cobre y estroncio disminuye la tendencia del sistema a albergar oxígenos intersticiales, mientras que el dopado con cobalto la aumenta.
- ♦ El análisis morfológico evidencia un aumento general del tamaño de partícula al aumentar el grado de dopado en todos los sistemas.
- ♦ Las medidas de conductividad eléctrica demuestran que, al sustituir el níquel por otro metal de transición (cobre o cobalto), la conductividad disminuye, mientras que la

sustitución de lantano por estroncio conduce a un elevado incremento. A su vez, se ha observado que la conductividad de estos compuestos está relacionada con el contenido de oxígenos intersticiales. Esto podría indicar que el mecanismo de conducción en estos compuestos se da, fundamentalmente, por *hopping* electrónico a través de los enlaces Ni²⁺-O-Ni³⁺.

- ♦ La evolución de la estructura cristalina con la temperatura revela una relación entre la variación de las distancias M-O y el comportamiento eléctrico. En los compuestos La₂NiO_{4+δ}, La₂Ni_{0,6}Cu_{0,4}O_{4+δ} se produce una contracción del enlace axial Ni-O₂ que coincide exactamente con el máximo de conductividad del sistema y con el cambio de régimen de semiconductor (baja temperatura) a conductor metálico (alta temperatura).
- ♦ Las medidas de la expansión térmica de los sistemas estudiados han dado lugar a valores de CET en el rango 9-14x10⁻⁶ K⁻¹, próximos a los de los componentes habituales en SOFC.
- ♦ El análisis mediante impedancia compleja en la interfase electrodo/electrolito (8YSZ) evidencia que en la reacción de reducción de oxígeno hay tres procesos limitantes. A altas presiones de oxígeno, el proceso limitante parece ser la transferencia de carga y difusión de iones, mientras que en ausencia de oxígeno el proceso que limita la reacción parece ser la adsorción-disociación del oxígeno molecular sobre la superficie del electrodo. En todos los casos, el dopaje da lugar a un incremento de la resistencia de área específica (ASR) en la interfase electrodo/electrolito. En el caso de los compuestos La₂Ni_{0,6}Cu_{0,4}O_{4+δ} y La_{1,9}Sr_{0,1}NiO_{4+δ} los valores de ASR son del orden de los mostrados por la muestra original, La₂NiO_{4+δ}, ~ 10⁰-10¹ Ω·cm² entre 800 y 700 °C.

De los resultados obtenidos hasta el momento, podemos concluir que de los compuestos estudiados, La₂NiO_{4+δ}, La₂Ni_{0,6}Cu_{0,4}O_{4+δ}, La₂Ni_{0,6}Cu_{0,4}O_{4+δ} y La_{1,9}Sr_{0,1}NiO_{4+δ} parecen presentar las propiedades más interesantes como posibles cátodos en SOFC.

IX. Bibliografia

BIBLIOGRAFÍA**Capítulo I**

1. www.cne.es
2. www.unfccc.int
3. G. Acres, J. Power Sources, **100**, 2001, 60
4. A. E. Lutz, R. S. Larson, J. O. Keller, Inter. J. of Hydrogen Energy, **27**, 2002, 1103
5. L.J. Blomen, M.N. Mugerwa, Fuel Cell Systems, Plenum Press, New York, 1993
6. P. Grimes, Battery Conference on Applications and Advances, 2000, The Fifteenth Annual, 1999, 41-45. "Historical pathways for fuel cells. The new electric century".
7. B.D. McNicol, D.A.J. Rand, K.R. Williams, J. Power Sources, **100**, 2001, 47
8. EG&G Services Parsons, Inc., Science Applications International Corporation, "Fuel Cell Handbook (Fifth Edition)", U.S. Department of Energy, USA, 2000
9. Pedro L. García-Ybarra et al., 2001. Tecnologías energéticas e impacto ambiental. Capítulo 23: Pilas de combustible. McGraw-Hill, Madrid
10. A. B. Stanbouli, E. Traversa, Renewable and Suitable Energy Reviews, **6**, 2002, 433.
11. B. C. H. Steele, A. Heinzl, Nature, **414** (2001) 345
12. H. L. Tuller and A. S. Nowick, J. Electrom. Spc., **122**, 1975, 255
13. K. Zheng, B. C. H. Steele, M. Sahibzada and I. S. Metcalfe, Solid State Ionics, **86**, 1996, 1241
14. T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, J. Am. Chem. So., **116**, 1994, 3801
15. K. V. Jense, R. Wallerberg, I. Chorkendorff, M. Mogensem, Solid State Ionics, **160**, 2003, 27
16. H. He, J. M. Vohs, R. J. Gorte, J. Power Sources **144**, 2005, 135.
17. A. Martínez-Arias, D. Gamera, M. Fernández-García, X. Q. Wang, J. C. Hanson, J. A. Rodríguez, J. Catálisis, **240**, 2006, 1
18. A. Gayen, K. R. Priolkar, A. K. Shukla, N. Ravishankar, M. S. Hegde, Mat. Res. Bull., **40**, 2005, 421
19. J.C. Ruiz-Morales, P. Nuñez, R. Puchanan, J. T. S. Irving, J. Electrochem. Soc., **150**, 2003, 8
20. O. Costa-Nunes, R. J. Gorte, J. M. Vohs, J. Power Sources, **141**, 2005, 241
21. W. Z. Zhu, S. C. Deevi, Mat. Sci. Eng. A., **348**, 2003, 227
22. K. Hilpert, R. W. Steinbrech, F. Meschke, A. Zuev, O. Teller, H. Nickel, L. Singheiser, J. Eur. Ceram. Soc., **23**, 2003, 3009
23. H. Mori, N. Hisatome, K. Ikeda, K. Tomida, in Solid Oxide Fuel Cells VI (SOFC - VI) (M.D. S. C. Singhal, ed.), The Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, 1999, 52

24. J. Iritani, N. Komiyama, K. Nagata, K. Ikeda, K. Tomida, in *Solid Oxide Fuel Cells VII (SOFC - VII)* (S. C. S. H. Yokokawa, ed.), The Electrochemical Society, Tsukuba, Japan, 2001, 63
25. S. Majumdar, 1986 Fuel Cell Seminar, Courtes y Associates Inc., Washington, 1986, 60-63
26. B. C. H. Steel, *High-Tech, Ceramics* Ed. P. Vincenzini, Elsevier Publishers, Amsterdam, 1987, 105-119
27. F. A. Kröger, H. J. Vink, *Solid State Phys.*, **3**, 1956, 307
28. J. Fleig, J. Maier, *J. of Eur. Ceramic Soc.* **24**, 2004, 1343
29. S. B. Adler, *J. of Electrochem. Soc.* **143**, 1996, 3554
30. K. Kordesch and G. Simader, *Fuel Cells and their applications*, Weinheim, Cambridge, VCH, 1996
31. I. Yasuda, K. Ogasawara, M. Hishinuma, T. Kawada, M. Dokiya, *Solid State Ionics* **86**, 1996, 1197
32. S. P. Jiang, J. G. Love, J. P. Zhang, M. Hoang, Y. Ramprakash, A. E. Hughes, S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics* **121**, 1999, 1
33. J. Skinner, *Inter. J. of Inor. Mater.* **3**, 2001, 113
34. I. C. Fullartom, J. A. Kilner, B. C. H. Steele, P. H. Middleton, *Proc. 1st Symp. Ionic and Mixed Conducting Ceramics*, NJ (USA), 1994, 9
35. G. Ch. Kostogloudis, N. Vasilakos, Ch. Ftikos, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 1997, 1523
36. F. Tietz, *Ionics*, **5**, 1999, 129
37. L. Qiu, T. Ichiara, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, *Solid State Ionics* **158**, 2003, 55
38. M. Katsuki, S. Wang, M. Dokiya, T. Hashimoto, *Solid State Ionics*, **156**, 2003, 453
39. S.P. Scott, D. Mantzavinos, A. Hartley, M. Sahibzada, I. S. Metcafe, *Solid State Ionics*, **152**, 2002, 777
40. B. C. H. Steel, *Solid State Ionics* **134**, 2000, 3
41. S. N. Ruddlesden and P. Popper, *Acta Cryst.*, **10**, 1957, 538
42. F. S. Glasco, *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds*, Pergamon Press
43. D. J. Buttrey, P. Ganguly, J. M. Honig, C. N. R. Rao, R. R. Schartman, G. N. Subbana, *J. Solid State Chem.*, **74**, 1988, 233
44. M. A. Daroukh, V. V. Vashook, H. Ullmann, F. Tietz, I. A. Raj, *Solid State Ionics*, **158**, 2003, 141
45. V. V. Kharton, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques, *J. Mat. Chem.*, **9**, 1999, 2623

46. C. N. R. Rao, D. J. Buttry, N. Otsura, P. Ganguly, H. R. Harrison, C. J. Sandberg, J. M. Honig, J. Solid State Chem., **51**, 1984, 266
47. J. M. Honig, D. J. Buttry, Localization and Metal Insulator Transitions, H. Fritzche, D. Adler Eds. Plenum, New York, 1985, 409
48. L. Minervini, R. W. Grimes, J. a: Kilner and K. E. Sickafus J. Mater. Chem., **10**, 2000, 2349
49. J. M. Bassat, P. Odier, A. Villesuzanne, C. Marin, M. Pouchard, Solid State Ionics **167**, 2004, 341

Capítulo II

1. M. Pechini, U. S. Pat. No. 3 330 697, july 11, 1967
2. P. A. Lessing, Ceram. Bull., **68**, 1989, 1002
3. Tesis Doctoral Jesus Palma del Val, Universidad Autónoma de Madrid 1994
4. G. L. Squires, "Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering". Cambridge: Camdridge University Press, 1978
5. G.E. Bacon, "Neutron Diffraction", Clarendon Press, Oxford 1975
6. H. M. Rietveld, Acta Crystallogr. **22**, 1967, 151
7. H. M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. **2**, 1969, 65
8. J. Rodríguez-Carvajal, Physica B, **192**, 1993, 55
9. R.A. Young, ed. The Rietveld Meted. New York: International Union of Crystallography, Oxford University Press Inc., 1995.
10. J. Rodríguez-Carvajal, "FullProf user´s guide," 1998
11. I. D. Brown, in: M. O`Keefe, A. Navrotsky (Eds.), Structure and bonding in crystals, vol. 2, Academic Press, New York, 1981, 1-30
12. N. E. Brese, M. O`Keefe, Acta Crystallogr. B **47**, 1991, 192
13. I. D. Brown, Z. Kristallogr. **199**, 1992, 255.
14. C. de la Calle, J. A. Alonso, M. García-Hernández, V. Pomjakushin, J. Solid State Chem., **179**, 2006, 1636
15. R.E. Whan, "Metal Handbook Ninth Edition, Vol. 10 Materials Characterization" Americcan Society for Metals, 1983
16. R.E. Whan, "Metal Handbook Ninth Edition, Vol. 10 Materials Characterization" Americcan Society for Metals, 1983
17. L. J. Van der Pauw, Philips Technical Review, **20**, 1958, 220
18. M. Futamata, Measur. Sci. Technol. **3**, 1992, 919

19. Y. Takeda, S. Nakai, T. Kojima, N. Imanishi, g. Q. Shen, O. Yamamoto, M. Mori, C. Asakawa, T. Abe, Mater. Res. Bull., **26**, 1991, 2427
20. E. Maguire, B. Gharbage, F. M. B. Marques, J. A. Labrincha, Solid State Ionics, **127**, 2000, 329
21. A. Esquirol, N. P. Brandon, J. A. Kilner, M. Mogensen, J. Electrochem. Soc., **151**, 2004, A1847
22. E. Maguire, B. Gharnage, F. M. B. Marques, J. A. Labrincha, Solid State Ionics, **127**, 2000, 329
23. R. J. Charter, S. Carter, J. A. Kilner and B. C. H. Steel, Solid State Ionics, **53-56**, 1992, 859
24. S. Carter, A. Selcuk, R. J. Charter, J. Kajda, J. A. Kilner and B. C. H. Steele, Solid State Ionics, **53-56** (1992) 597
25. J. Crack, The Mathematics of Difusión, Oxford University Press, Oxford, 1975
26. F. S Baumann, J. Fleig, H. U. Habermeier, J. Maier, Solid State Ionics, **177**, 2006, 1071
27. D. Marrero-López, J. Canales-Vázquez, J. C. Ruiz-Morales, A. Rodriguez, J. T. S. Irvine, P. Nuñez, Solid State Ionics, **176**, 2005, 1807

Capítulo III

1. V. V. Kharton, A. P. Viskup, A. V. Kovalvsky, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques, Solid State Ionics, 2001, **143**,1174
2. Y. Wang, H. Nie, S. Wang, T. Wen, U. Guth, V. Valshook, Mat. Lett., 2006, **60**, 26
3. V. V. Kharton, A. A. Yaremchenco, A. L. Shaula, M. V. Patrekeev, E. N. Naumovich, D. I. Logvinovich, J. R. Frade, F. M. B. Marques, J. of Solid. State Chem., 2004, **177**, 26
4. J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. R. Richards, D. G. Hinks, Phys. Rev. B, 1989, **40**, 2187
5. P. Odier, M. LeBlanc, J. Choisnet, Mater. Res. Bull., **21**, 1986, 787
6. J. Rodriguez-Carvajal, J. L. Martínez, J. Pannetier, R. Sáez-Puche, Phys. Rev. B **38**, 1988, 7148
7. D. E. Rice, D. J. Buttrey, J. Solid State Chem., **105**, 1993, 197
8. A. Metha, P. J. Heaney, Phys. Rev. B, **49**, 1994, 563
9. W. Paulus, A. Cousson, G. Dhalenne, J. Berthon, A. Revcolecuschi, S. Hosoya, W. Treutmann, G. Heger, R. Le Toquin, Solis State Sci., **4**, 2002, 565
10. J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. R. Richards, D. G. Hinks, Phys. Rev. B, **40**, 1989, 2187
11. M. T. Fernández-Díaz, J. L. Martinez, J. Rodríguez-Carvajal, Solid State Ionics, **63**, 1993, 902
12. S. J. Skinner, Solid State Sci., **5**, 2003, 419
13. J. B. Goodenough, S. Ramasaesha, Mater. Res. Bull. **17**, 1982, 383

14. H. Muller-Buschbaum, U. Lehman, Z. Anorg. Allg. Chem., **447**, 1978, 47
15. A. Mehta, P. J. Heaney, Phys. Rev. B, **49**, 1994, 563
16. A. Demourgues, F. Weill, B. Darriet, A. Wattiaux, P. Gravereau, M. Pouchard, J. Solid State Chem., **106**, 1993, 317
17. A. Demourgues, F. Weill, B. Darriet, A. Wattiaux, P. Gravereau, M. Pouchard, J. Solid State Chem., **106**, 1993, 330
18. Z. Hiroi, T. Obata, M. Takano, Y. Bando, Y. Takeda, O. Yamamoto, Phys. Rev. B, **41**, 1990, 11665
19. J. M. Tranquada, Y. Kong, J. E. Lorenzo, D. J. Buttrey, D. E. Rice, V. Sachan, Phys. Rev. B, **50**, 1994, 6340
20. J. M. Tranquada, J. E. Lorenzo, D. J. Buttrey, V. Sachan, Phys. Rev. B, **52**, 3581
21. A. Metha, P. J. Heaney, Physical Rev. B, **49** (1994) 563-571
22. Tesis doctoral Maria Teresa Fernández Díaz, Universidad Autónoma de Madrid, 1991
23. D. J. Buttrey, P. Ganguly, J. M. Honig, C. N. R. Rao, R. R. Schartman, G. N. Subbanna, J. Solid State Chem., **74**, 1988, 233
24. A. Demourgues, F. Weill, B. Darriet, A. Wattiaux, J.-C. Grenier, P. Graverreau, M. Pouchard, J. Solid State Chem., **106**, 1993
25. J. Rodríguez-Carvajal, M.T. Fernández-Díaz, J. L. Martínez, J. Phys.: Condens. Matter, **3** 1991, 3215
26. P. Kuiper, D. E. Rice, D. J. Buttrey, H. J. Lin, C. T. Chen, Physica B, **208**, 1995, 271
27. J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, P. Lacorre, J. B. Torrance, Phys. Rev. B, **46**, 1992, 4414
28. S. Nishiyama, D. Sakaguchi, T. Hattori, Solid State Comm., **97**, 1995, 279
29. M. V. Patrakeev, E. N. Naumovich, V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, E. V. Tsipis, P. Nuñez, J. R. Frade, Solid State Ionics **176**, 2005, 179
30. K. Ishikawa, W. Shibata, K. Watanabe, T. Isonaga, M. Hashimoto, Y. Suzuki, J. Solid State Chem., **131**, 1997, 275
31. D. Johnson, Zview Program, Version 2.1, Scribner Associates, Inc. Southern Pines, North Carolina, 1990, 2202
32. H. Zhao, L. Huo, S. Gao, J. Power Sources **125**, 2004, 149
33. F. Mauvy, C. Lalanne, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, H. Zhao, L. Huo, P. Stevens, J. Electrochem. Soc., **153**, 2006, A1547
34. G. Amow, I. J. Davidson, S. J. Skinner, Solid State Ionics, **177**, 2006, 1205
35. N.T. Hart, N. P. Brandon, M. J. Day, J. E. Shemilt, J. Mater. Sci., **36**, 2001, 1077

36. F. Mauvy, C. Lalanne, J.-M. Bassat, E. Bohem, J. P. Manaud, P. Dordor, J. C. Grenier, *Solid State Ionics*, **158**, 2003, 17
37. H. Zhao, L. Huo, S. Gao, J. Power Sources, **125**, 2004, 149
38. Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1987, 2656
39. Da Yu Wang and A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1979, 1155
40. F. Mauvy, C. Lalanne, J. M. Bassat, J.C. Grenier, H. Zhao, P. Dordor, Ph. Stevens, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 2005, 2669
41. M. J. Jorgensen, M. Morgensen, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 2001, A433
42. S. P. S. Badwal, H. J. de Bruin, A. D. Franklin, *Solid State Ionics*, **9**, 1983, 973

Capítulo IV

1. J. B Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **8**, 1973, 423
2. A. N. Christensen, B. Lebech, *Acta Chemica Scandinavica* **44**, 1990, 902
3. A. Ghosh, S. Hazra, *Solid State comm.*, **106**, 1998, 677
4. G. J. Xu, Q. R. Pu, B. Liu, R. H. Tao, G. S. Wang, Z. J. Ding, J.-C. Grivel, N. H. Andersen, *Physical Rev., B*, **69**, 2004, 1045
5. A. M. George, I. K. Gopalakrishnan, M. D. Karkhanavala, *Mat. Res. Bull.*, **9**, 1974, 721
6. A. O. Gogolin, A. S. Ioselevich, *Solid State Comm.*, **80**, 1991, 1025
7. N. Hieda, S. Nishiyama, K. Shinozaki, N. Mizutani, *Solid State Ionics*, **49**, 1991, 85
8. F. Mauvy, J. M. Bassat, E. Boehm, P. Dordor, J. P. Loup, *Solid State Ionics*, **158**, 2003, 395
9. V. V. Kharton, E. V. Tsipis, A. A. Yaremchenko, J. R. Frade, *Solid State Ionics*, **166**, 2004, 327
10. E. Bohem, J.-M. Bassat, M. C. Steil, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C- Grenier, *Solid State Sci.*, **5**, 2003, 973
11. C. N. R. Rao, D. J. Buttrey, N. Otsura, P. Ganguly, H. R. Harrison, C. J. Sandberg, J. M. Honig, *J. Solid State Chem.*, **53**, 1984, 193
12. L. Minervini, R. W. Grimes, J. A. Kilner, K. E. Sickafus, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2000, 2349
13. C. Frayret, A. Villesuzanne, M. Pouchard, *Chem., Mater.*, **17**, 2005, 6538
14. E. Boehm, J. M. Bassat, M. C. Steil, P. Dordor, F. Mauvy, J. C. Grenier, *Solid State Sciences*, **5**, 2003, 973
15. A. Demourgues, A. Wattiaux, J. C. Grenier, M. Pouchard, J. L. Soubeyroux, J. M. Dance, P. Hagenmuller, *Journal of Solid State Chemistry*, **105**, 1993, 458
16. J. M. Bassat, P. Odier, J. P. Loup, *J. Solid State Chem.*, **110**, 1994 124

17. S. Nishiyama, D. Sakaguchi, T. Hattori, *Solid State Comm.*, **97**, 1995, 279
18. M. V. Patrakeev, E. N. Naumovich, V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, E. V. Tsipis, P. Nuñez, J. R. Frade, *Solid State Ionics* **176**, 2005, 179
19. E. Boehm, J.-M. Bassat, M. C. Steil, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier, *Solid State Sci.*, **5**, 2003, 973-981
20. B. C. H. Steele, *Materials Sci. Eng. B*, **13**, 1992, 79
21. Tesis E. Bohem, Universidad de Burdeos, 2002

Capítulo V

1. V. V. Kharton, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques, *J. Mater. Chem.*, **9**, 1999, 2623
2. J. M. Bassat, P. Odier, A. Villesuzanne, C. Marín, M. Pouchard, *Solid State Ionics*, **167**, 2004, 341
3. G. Amow, P.S. Whitfield, I. J. Davidson, R. P. Hammond, C. N. Munnings, S. J. Skinner, *Ceramic International*, **30**, 2004, 1635
4. G. Amow, P. S. Whitfield, I. J. Davidson, R. P. Hammond, C. Munnings, S. Skinner, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **755**, 2003, 347
5. R. Le Toquoquin, W. Paulus, A. Cousson, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, *Phys. B*, **350**, 2004, E269
6. J. S. Gardner, D. McK. Paul, B. Lcbech, *Phys. B*, **234**, 1997, 721
7. A. Nemudry, P. Rudolf, R. Schöllhorn, *Solid State Ionics*, **109**, 1998, 213
8. F. Girgsdies, R. Schöllhorn, *Solid State Com.*, **91**, 1994, 111
9. P. Lehude, M. Daire, *C. R. Acad. Sci.*, **276**, 1973, 1783
10. Referencias Amow
11. R. Pinacca, M.C. Viola, J. C. Pedregosa, A. Muñoz, J. A. Alonso, J. L. Martínez, R. E. Carbonio, *Dalton Trans*, 2005, 447-551
12. M. C. Viola, M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, J. L. Martínez, J. M. Carbonio, *Chem. Mater.*, **15**, 2003, 1655
13. M. S. Augsburger, M. C. Viola, J. C. Pedregosa, A. Muñoz, J. A. Alonso, R. E. Carbonio, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2005, DOI: 10.1039/b413976c
14. K. Yamada, M. Matsuda, Y. Heñido, B. Keimer, R. J. Birgeneau, S. Onodera, J. Mizusaki, T. Matsuura, G. Shirane, *Phys. Rev. B*, **39**, 1989, 2336
15. S. Nishiyama, D. Sakaguchi, T. Hattori, *Solid State Comm.*, **94**, 1995, 279

16. P. Lehide, M. Daire, C. R. Acad. Sci., 1973, 276, 1783
17. J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. R. Richards, D. G. Hinks, Phys. Rev. B, 1989, **40**, 2187

Capítulo VI

1. J. L. Roubort, S. L. Rothman, B. K. Flandermeyer, L. J. Nowicki, J. E. Baker, J. Mater. Reseach. **3**, 1988, 116
2. G. Xiao, M. Z. Cieplak, J. Q. Xiao, C. L. Chien, Phy. Rev. B, **42**, 1990, 8752
3. M. J. Sayagués, M. Vallet-Regí, J. L. Hutchison, J. M. Gonzalez-Calbet, J. SolidState Cem., **125**, 1996 133
4. V. V. Vashook, S. P. Tolochko, I.I. Yushkevich, L. V. Makhnach, I. F. Kononyuk, H. Altenburg, J. Hauck, H. Ullmann, Solid State Ionics, **110**, 1998, 245
5. C. J. Liu, M. D. Mays, D. O. Cowan, M. G. Sánchez, Chem. Mater., **3**, 1991, 495
6. J. P. Tang, R. I. Dass, A. Manthiram, Mat. Res. Bull., **35**, 2000, 411
7. R. D. Shannon, Acta Cryst. A, **32**, 751 (1976)
8. J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. R. Richards, D. G. Hinks, Phys. Rev. B, 1989, **40**, 2187-2199
9. Y. Takeda, R. Kanno, M. Sakano, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando, H. Akinaga, K. Takita, J. B. Goodenough, Mater. Reseach Bull. 25 (1990) 293-306

Publicaciones y participaciones en congresos

PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES A CONGRESOS

El trabajo llevado a cabo en esta Tesis doctoral ha dado lugar a las siguientes publicaciones y comunicaciones a congresos relacionados con la presente memoria:

1. "Neutron powder diffraction study of the influence of high oxygen pressure treatments on $\text{La}_2\text{NiO}_{4+d}$ and structural analysis of $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+d}$ ($0 < x < 1$)" **A. Aguadero**, M. Pérez, J. A. Alonso, L. Daza, J. Power Sources, 2005, **151**, 52-56.
2. "In situ high temperature neutron diffraction study of oxygen-rich $\text{La}_2\text{NiO}_{4+d}$ in air: correlation with the electrical behaviour", **A. Aguadero**, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Fernández-Díaz, M. J. Escudero and L. Daza J. Mater. Chem., 2006, **16**, 3402–3408.
3. "Effect of Sr content on the crystal structure and electrical properties of the system $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+d}$ ($0 < x < 1$)" A. Aguadero, M. J. Escudero, M. Pérez, J. A. Alonso, V. Pomjakushin and L. Daza, Dalton Trans., 2006, 4377–4383.
4. "Hyperstoichiometric $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{4+d}$ mixed conductor as novel cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell" **A. Aguadero**, M. J. Escudero, M. Pérez, J. A. Alonso, L. Daza, J. Fuel and Tech., accepted.
5. "In situ high temperature neutron diffraction study of oxygen-rich $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+d}$ in air: correlation with the electrical behaviour" **A. Aguadero**, J. A. Alonso, M. T. Fernández-Díaz, M. J. Escudero and L. Daza, J. Power Sources, submitted.
6. "Neutron diffraction as a characterization tool for fuel cell materials" J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, **A. Aguadero**, L. Daza, J. Power Sources, submitted.
7. "Influencia del tratamiento a alta presión de oxígeno en el sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+d}$ ($0 < x < 1$) como cátodo para IT-SOFC" **A. Aguadero**, J.A. Alonso, M. Pérez, R. Fernández, L. Daza, I congreso nacional de pilas de combustible, Conappice 2004, Abstract book, pp. 102, 2004, San Sebastián.
8. "Influence of high oxygen pressure treatments on the oxygen mobility of $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+d}$ ($0 \leq x \leq 1$)" **A. Aguadero**, M. Pérez, J.A. Alonso, L. Daza, 26th. Risø International Symposium on Materials Science, Abstract book, pp 107 (ISBN 87-550-3455-1; ISSN 0907-0079), 2005, Roskilde, Denmark.
9. " $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x=0-0.1$) mixed conductors as cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells" **A. Aguadero**, M. Pérez, M. J. Escudero, J. A. Alonso, L. Daza, 1st European Fuel Cell Technology and Applications Conference, Abstract book, pp 187 (ISBN No0-7918-4209-6), 2005, Roma.
10. "Structural and electrochemical properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ oxides as cathode materials for Intermediate-Temperature SOFC" **A. Aguadero**, M. J. Escudero, J.A. Alonso, L. Daza, Fuel Cell Seminar, 2006, Honolulu, Hawaii.

11. “La difracción de neutrones como técnica de caracterización de materiales de SOFC” J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, **A. Agudero**, L. Daza, II congreso nacional de pilas de Combustible, conappice 2006, Abstract book, pp 29 (ISBN No-84-690-1309-2), Madrid.
12. “Evolución térmica de la estructura y propiedades eléctricas de $\text{La}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$, como posible cátodo para IT-SOFC” **A. Agudero**, M. J. Escudero, J. A. Alonso, L. Daza, II congreso nacional de pilas de combustible, conappice 2006, Abstract book, pp 105 (ISBN No-84-690-1309-2) Madrid.

