



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLAS DE HIGALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALURGICAS

**“SINTESIS MECANOQUIMICA Y ESTUDIO DE LA
CONDUCTIVIDAD IONICA EN OXIDOS
CERAMICOS TIPO PIROCLORO”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
**MAESTRIA EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS
MATERIALES**

PRESENTA:
IQ. QUETZALCOATL AVILES LOPEZ

ASESOR:
DRA. ENA ATHENEA AGUILAR REYES

MORELIA, MICHOACAN, OCTUBRE DEL 2006



DEDICATORIA

Quiero dedicar la presente, muy especialmente a:

A MIS PADRES:

Abel Avilés Mendoza y Leticia López Méndez por haberme dado la oportunidad de vivir. Gracias por el amor, la amistad y el apoyo que me han dado.

A MIS HERMANOS:

Alberto, Gustavo, Leonardo y Cinthia X. gracias por el amor que me han brindado, por motivarme a seguir estudiando y apoyarme en todo momento. Gracias por los consejos y ejemplos que me han dado.

A TODA MI FAMILIA:

Gracias por toda la energía y alegría que han brindado.

MUY ESPECIAL A MI NOVIA ROSURA, Mi “chiquilla”:

Por ser mi fuente de inspiración, gracias por el amor, comprensión y confianza que has compartido con migo, gracias amor mío por haber estado en todos los momentos más difíciles de mi vida y apoyarme siempre cuando más lo necesite. Te Amo.

A LA SRA. ROSAURA FERNANDEZ G. Y TODA SU FAMILIA:

Gracias por todo el apoyo que ha dado, la energía y alegría que ha brindado al convivir con ustedes la familia Fernández.

¡¡Por que cada uno forma parte de un universo!!

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer primeramente a las instituciones que hicieron posible la realización de éste proyecto:

Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas que me permitió el uso de sus instalaciones para la realización de mi proyecto.

Al CONACYT por haberme dado una beca escolar.

Un agradecimiento muy especial a la Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes quién me ayudo a realizar éste proyecto orientándome de la manera más sabia y compartiendo conmigo sus conocimientos, gracias por sus sabios consejos, apoyo y la paciencia que me brindo.

Al Dr. José A. Chávez Carvayar y Jaime S. Santoyo por facilitarme el uso del equipo del Instituto de Investigación en Materiales IIM-UNAM y por compartir con migo sus conocimientos.

De igual manera quiero agradecer a toda mi familia que siempre me estuvo apoyando en todos los momentos de mis estudios.

Quiero agradecerles también *a todos mis amigos* que con sus palabras de aliento y consejos me ayudaron para la realización de esta tesis.

CONTENIDO

| | |
|--------------------------|-----|
| 1. DEDICATORIA..... | i |
| 2. AGRADECIMIENTOS | ii |
| 3. CONTENIDO | iii |

INDICE

| | |
|----------------|----|
| OBJETIVO | vi |
|----------------|----|

| | |
|---------------|-----|
| RESUMEN | vii |
|---------------|-----|

CAPITULO I

| | |
|--------------------|---|
| INTRODUCCION | 1 |
|--------------------|---|

CAPITULO II

| | |
|-----------------------------|---|
| REVISION BIBLIOGRAFICA..... | 3 |
|-----------------------------|---|

| | |
|--|----|
| 2.1 Estructuras Cristalinas..... | 3 |
| 2.1.1 Fluorita | 3 |
| 2.1.2 Pirocloro | 4 |
| 2.2 Soluciones Sólidas | 6 |
| 2.2.1 Soluciones Sólidas Simples | 6 |
| 2.2.2 Mecanismos Complejos de Soluciones Sólidas | 9 |
| 2.3 Ley de Vegard | 11 |
| 2.4 Diagramas de Fase | 13 |
| 2.5 Propiedades Eléctricas de los Pirocloros | 17 |
| 2.6 Aplicaciones de los Pirocloros..... | 20 |
| 2.7 Materiales Electrónicos | 23 |
| 2.7.1 Conductividad en Materiales Iónicos | 23 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.7.2 | Conductividad Térmica Activada | 25 |
| 2.8 | Mediciones de Corriente Alterna (C.A.) | 27 |
| 2.8.1 | Principios de Corriente Alterna | 28 |
| 2.8.2 | Espectroscopia de Impedancias | 29 |
| 2.8.3 | Caracterización Eléctrica de una Muestra | 33 |

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

| | | |
|-------|--|----|
| 3.1 | Materia Prima | 39 |
| 3.2 | Aleado Mecánico | 39 |
| 3.3 | Obtención de las Soluciones Sólidas $Y_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$ y $Gd_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$ | 42 |
| 3.4 | Preparación de Pastillas | 42 |
| 3.5 | Método de Caracterización de los Polvos y Pastillas | 43 |
| 3.5.1 | Análisis por Difracción de Rayos-X | 44 |
| 3.5.2 | Microscopia Electrónica de Barrido | 45 |
| 3.5.3 | Microscopia de Fuerza Atómica | 46 |
| 3.5.4 | Microscopia Electrónica de Transmisión | 47 |
| 3.5.5 | Espectroscopia de Impedancias | 48 |
| 3.6 | Calculo de Densidad y Porosidad | 50 |
| 3.7 | Método Rietveld | 51 |

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES.....

| | | |
|-----|---|----|
| 4.1 | Síntesis de $Y_2Ti_2O_7$ | 53 |
| 4.2 | Síntesis de $Gd_2Ti_2O_7$ | 57 |
| 4.3 | Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido y Transmisión para los compuestos $Y_2Ti_2O_7$ y $Gd_2Ti_2O_7$ | 59 |
| 4.4 | Síntesis de las Soluciones Sólidas | 64 |
| 4.5 | Caracterización por Microscopia Electrónica de Transmisión de las | |

| | |
|---|-----|
| Soluciones Sólidas sin Tratamiento Térmico..... | 68 |
| 4.6 Caracterización por Microscopia de Fuerza Atómica de las Pastillas Tratadas Térmicamente | 74 |
| 4.7 Cálculo de la Densidad y Porosidad en las Pastillas | 78 |
| 4.8 Caracterización Eléctrica..... | 79 |
| CAPITULO V | |
| CONCLUSIONES | 94 |
| CAPITULO VI | |
| BIBLIOGRAFIA | 96 |
| RECOMENDACIONES | 101 |
| APENDICE A: Tarjetas de difracción PCPDFWIN | 102 |
| APENDICE B: Difractogramas Para Análisis de Rietveld | 109 |
| LISTA DE FIGURAS | 111 |
| LISTA DE TABLAS | 117 |

OBJETIVO

El presente trabajo tiene como principal objetivo implementar la técnica de aleado mecánico para la producción de óxidos cerámicos tipo pirocloro del sistema $A_2Ti_2O_7$ ($A = Y, Gd$) y de ésta manera poder determinar las condiciones óptimas de reacción en la molienda. Posteriormente una vez conocido el tiempo óptimo de reacción se realizaran soluciones sólidas, sustituyendo el Titanio por Zirconio, en el sistema $A_2[Ti_{1-x}Zr_x]O_7$.

Se analizar el comportamiento eléctrico mediante la técnica de espectroscopia de impedancias, en función de la frecuencia y temperatura.

RESUMEN

Los pirocloros presentan vacancias en su red cristalina como una característica estructural intrínseca y por ello muestran un amplio rango de conductividades iónicas y electrónicas y por ende, múltiples e interesantes aplicaciones. Experimentando con su composición química se pueden conseguir pirocloros con conductividades iónicas elevadas requeridas para ser usados como electrolitos sólidos y la conductividad mixta necesaria para su empleo como electrodos en celdas de combustible. En la actualidad estos compuestos son procesados por métodos de reacción en estado sólido los cuales requieren de largos tiempos de procesamiento. De ahí que la finalidad del presente trabajo es utilizar el método de aleado mecánico como una alternativa de procesamiento.

El aleado mecánico de los compuestos se desarrolló en un molino planetario (PM400) a partir de óxidos Y_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 de alta pureza. La relación estequiométrica de óxidos es 1:2 ($Y_2O_3:2TiO_2$) para el compuesto $Y_2Ti_2O_7$ con adiciones de ZrO_2 en proporciones para formar soluciones sólidas $Y_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$ donde $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ y 1 . Los óxidos cerámicos fueron procesados en un contenedor de zirconia estabilizada con itria y bolas de 1 cm de diámetro del mismo material. Los parámetros usados para el procesamiento son: velocidad de molienda de 350 rpm; relación peso de bolas/peso de muestra de 10/1; nivel de llenado del contenedor del 20%; molienda en seco; temperatura de molienda de 25°C; y aire como atmósfera de molienda. La única variable utilizada en el procesamiento del $Y_2Ti_2O_7$ fue tiempo de molienda que se varió para investigar su influencia en los productos de reacción con la finalidad de obtener el tiempo de procesamiento óptimo.

Para el estudio de la evolución de las fases con el tiempo de procesamiento se utilizó la técnica por difracción de rayos-X. Los difractogramas muestran la formación de la estructura piroclórica $Y_2Ti_2O_7$ a partir de las 10 hrs. de procesamiento, observándose únicamente un ensanchamiento en las reflexiones características, debido a la pérdida de cristalinidad o reacción química y la disminución del tamaño de partícula.

Después de 12 hrs. de molienda se obtiene la fase $Y_2Ti_2O_7$ sin ningún traslape de picos en la reflexión de mayor intensidad [{222} en $2\theta = 30.652^\circ$ (JCPDS No. 42-0413)].

Haciendo uso de la microscopia electrónica de transmisión observamos detalladamente el tamaño de las partículas, indicando que se encuentran alrededor de los 50 nm y tendiendo a formar aglomerados de partículas.

Después de haber realizado la caracterización de los polvos, estos fueron prensaron para formar pastillas de un diámetro de 10 mm y espesor de 2.5 ± 0.1 mm, sinterizadas durante un tiempo de 24 hr a la temperatura máxima de 1400°C para realizar las mediciones de conductividad. Las propiedades eléctricas fueron evaluadas utilizando la técnica de Espectroscopia de impedancia.

La variación de la conductividad de corriente alterna σ_{ac} de los compuestos en función de la temperatura, nos indica que, la conductividad varía linealmente con la frecuencia y que la variación de frecuencia implica un exponente de energía ($\sigma_{ac} \propto w^n$, donde n asume valores <1 y w es la frecuencia angular del campo C.A.). Esto nos indica que el proceso de conducción es térmicamente activado.

Se obtuvieron valores de conductividad C.A. de $8.314E-3$, $2.577E-3$ y $6.349E-4$ para los compuesto $Y_2Zr_2O_7$, $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ y $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$ respectivamente a 900°C .

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

Los conductores iónicos son materiales que se caracterizan por permitir el desplazamiento de átomos cargados eléctricamente a través de su red cristalina dando lugar a un transporte de carga o corriente eléctrica donde los portadores de carga son iones. La conducción de iones en sólidos cristalinos requiere de una elevada concentración de defectos estructurales o vacancias y de una elevada movilidad iónica. En una fluorita y en óxidos relacionados con ésta, ello se consigue dopándola con cierto tipo de impurezas. Así por ejemplo, en la zirconia estabilizada se alcanzan valores de conductividad importantes dopándola con aceptores di- o trivalentes a niveles superiores del 10 %. En la búsqueda de nuevos materiales cerámicos que exhiban esta característica se ha encontrado que compuestos del tipo $A_2B_2O_7$ con estructura tipo pirocloro, pueden ser inducidos a mostrar conductividades de iones oxígeno elevadas al generar desorden en la subred. Los pirocloros, especialmente los zirconatos, son conductores intrínsecos de aniones y presentan conductividades apreciables incluso sin dopar lo que implica que no existen pérdidas de conductividad por interacción dopante-vacancia como sucede en las fluoritas dopadas.

Los electrolitos sólidos basados en zirconatos se utilizan como transductores electroquímicos en una serie de dispositivos como sensores de oxígeno, bombas de oxígeno, estaciones de generación de energía tipo industrial y celdas combustibles. Las celdas de combustible no son dispositivos térmicos y, por lo tanto, sus eficiencias no están limitadas por la eficiencia de Carnot. Las celdas convierten energía química en energía eléctrica, esencialmente en una forma isotérmica. Una celda de combustible funciona como una batería, excepto que produce su propia electricidad al combinar electroquímicamente, sin combustión, un combustible con oxígeno en una celda y desecha el calor residual. Una celda de combustible consta de dos electrodos separados por un electrolito en forma de un óxido sólido, ácido fosfórico o carbonato fundido. La potencia eléctrica generada por una celda combustible

generalmente es demasiado pequeña para tener algún uso práctico. En consecuencia, las celdas de combustible por lo general son apiladas o empaquetadas de tal manera que en esta presentación se multiplica la cantidad de voltaje generado y de esa manera se utilizan en aplicaciones prácticas. Este agrupamiento modular brinda a las celdas de combustible considerable flexibilidad en aplicaciones de potencia como por ejemplo en automóviles, naves espaciales, etc.

La síntesis mecanoquímica o aleado mecánico se ha convertido en años recientes en un método de procesamiento muy popular para la preparación de una gran variedad de materiales, desde metálicos, hasta puramente iónicos. Este método, provee una ruta simple, directa, económica, libre de solventes y a baja temperatura, para obtener eventualmente cualquier tipo de cerámico de interés. Las reacciones químicas pueden tener lugar a temperatura ambiente durante la molienda debido fundamentalmente a que las partículas de los reactivos sufren una importante reducción de tamaño y severa deformación. La velocidad de reacción está controlada por la velocidad de acumulación de impactos, la cual a su vez, incrementa la energía de la red y disminuye la energía de activación requerida para iniciar la reacción.

En el presente trabajo, se estudia la viabilidad del método de procesamiento de aleado mecánico para preparar soluciones sólidas de $Y_2[Ti_{(1-x)}Zr_x]_2O_7$ y $Gd_2[Ti_{(1-x)}Zr_x]_2O_7$ con estructura tipo pirocloro que sean conductores iónicos y estudiar en ellas, la dinámica de los portadores de carga mediante un análisis de sus propiedades eléctricas utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancias.

CAPITULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1.-Estructuras Cristalinas.

Los arreglos de átomos y de iones desempeñan un papel importante en la determinación de la microestructura y las propiedades de un material. La primera clasificación que se puede hacer de materiales en estado sólido, está en función de cómo es la disposición de los átomos o iones que lo forman, si estos átomos o iones se colocan ordenadamente siguiendo un modelo que se repite en las tres direcciones del espacio, se dice que el material es *crystalino*. Si los átomos o iones se disponen de un modo totalmente aleatorio, sin seguir ningún tipo de secuencia de ordenamiento, estaríamos ante un material *no crystalino* ó *amorfo*.

2.1.1.-Fluorita.

La estructura de la fluorita es FCC, con aniones en las ocho posiciones tetraédricas, Figura 2.1, y con grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Así, hay cuatro cationes y ocho aniones por celda, y el compuesto cerámico debe tener la fórmula AX_2 , como en la fluorita de calcio, CaF_2 . En la designación AX_2 , A es el catión y X es el anión. El número de coordinación de los iones calcio es ocho, pero el de los iones fluoruro es cuatro; en consecuencia se asegura un equilibrio de cargas. Uno de los polimorfos del ZrO_2 , llamado zirconia cúbica, tiene esta estructura cristalina. Otros compuestos que la tienen son el UO_2 , ThO_2 y CeO_2 ^[1, 2].

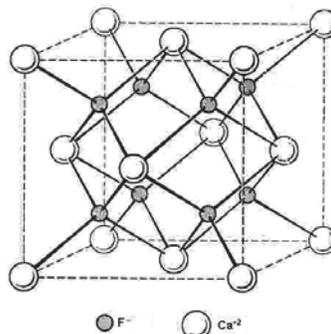


Figura 2.1. Celda unitaria de la fluorita ^[3].

La bixbita cúbica, la estructura en que cristaliza el Y_2O_3 , los pirocloros y las estructuras de compuestos como $Pb_2Ru_2O_7$, $Gd_2Ti_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$, son derivados de la estructura de la fluorita. Ellos son deficientes de oxígeno con respecto a la estequiometría de la fluorita; en la bixbita falta un cuarto de iones oxígeno, mientras que en el pirocloro falta un octavo. La estructura ideal tiene un arreglo ordenado de las vacantes de oxígenos que llevan a una celda unitaria cúbica compuesta de ocho celdas tipo fluorita, con aproximadamente dos veces el parámetro de red de la fluorita. Intrínsecamente, la alta concentración de las vacantes de oxígeno produce la conducción del ión oxígeno, particularmente en algunos pirocloros. Los cationes de la subred FCC, son ordenados en la estructura ideal del pirocloro. El desorden en ambos catión y anión de la subred es posible a temperaturas elevadas, con lo que se aumenta la conductividad iónica [3].

2.1.2.-Pirocloro.

La fórmula general de los óxidos pirocloros puede ser escrita como $A_2B_2O_6O'$ con cuatro tipos de átomos no cristalográficamente equivalentes. El grupo espacial de la estructura ideal del pirocloro es el $Fd3m$ y hay ocho moléculas por celda unitaria ($Z=8$). La estructura está compuesta por dos tipos de coordinación poliédrica de cationes. El catión A (~ 0.1 nm de radio iónico), está en coordinación ocho y el catión B más pequeño (~ 0.06 nm de radio iónico) está en coordinación seis [2].

Los materiales pirocloros son derivados de la estructura de la fluorita AX_2 , pero con dos espacios para sitios de cationes y un octavo menos de aniones, Figura 2.2. La mayoría de los pirocloros tienen composiciones III-IV con la fórmula $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$ donde A^{3+} es una tierra rara y B^{4+} puede ser un metal de transición. El arreglo atómico es completamente específico excepto por el parámetro de posición x para el oxígeno 48f, el cual define la sustitución ideal de la estructura de la fluorita [4, 5].

En general, tres parámetros parecen determinar el grado de orden del pirocloro en la red básica de la fluorita:

i) El tipo de elemento de tierra rara (Ln): Solamente iones grandes de tierras raras (Ln^{3+}) forman la estructura del pirocloro. Por resultados de difracción de rayos-X, el Gd^{3+} es el ion de tierra rara más pequeño acomodado en la estructura ordenada. La microscopia de electrones ha mostrado claramente que la estructura real consiste de microdominios, que son más pequeños yendo del La al Gd.

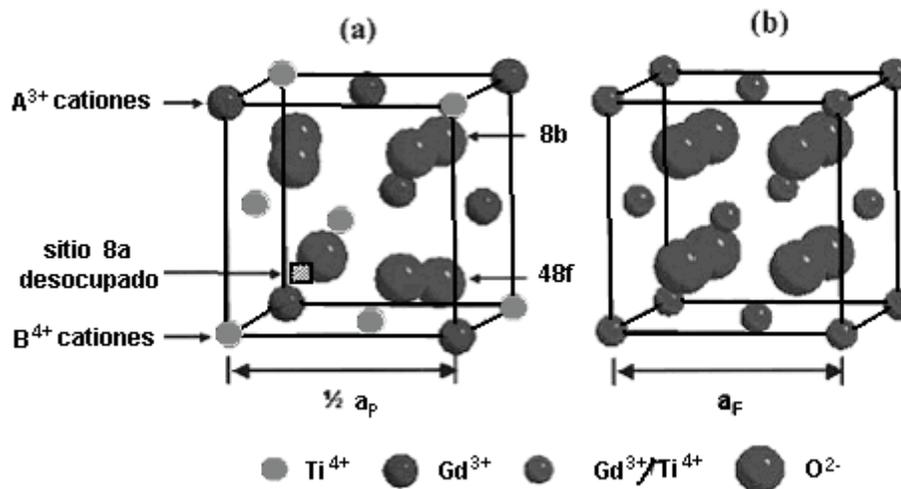


Figura 2.2. a) Un octavo de la celda unitaria ordenada del pirocloro. El oxígeno 48f está coordinado con dos cationes B^{4+} y dos cationes A^{3+} cationes, mientras que el oxígeno 8b está en coordinación tetraédrica con cationes A^{3+} solamente. El sitio intersticial no ocupado 8a está rodeado por cuatro iones B^{4+} y vacancias ordenadas. b) Estructura de la fluorita [4].

ii) El comportamiento térmico del material: La estructura del pirocloro $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Pr}$) existe por encima del rango de temperaturas de fusión, pero para los elementos de tierra raras más pequeños, los pirocloros de zirconio, la transformación orden-desorden ocurre a una temperatura debajo del punto de fusión. Para el $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ se encontró que la temperatura de transición de pirocloro a fluorita ($T_{P \rightarrow F}$) es de 1550°C , lo que se refleja en los parámetros de conductividad y para los pirocloros $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ la temperatura de transición es de 2000°C . Sin embargo, las transformaciones similares de pirocloro-fluorita a alta temperatura del $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ son desconocidas.

iii) La desviación estequiométrica del pirocloro: En la serie de soluciones sólidas $\text{Ln}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-0.5x}$ el dominio del material con estructura piroclórica es alrededor

de $x = 0.5$ [2, 6, 7].

2.2.-Soluciones Sólidas.

Una solución sólida se obtiene cuando átomos de diferentes elementos son capaces de compartir juntos y con cambio de proporciones, varios sitios de una red cristalina común. En general, se reconoce que todos los metales y compuestos muestran algo de solubilidad en el estado sólido.

Si los átomos de soluto y disolvente tienen la misma estructura se favorece la solubilidad sólida generalizada. Para que dos elementos presenten una solubilidad completa en todas las proporciones, ambos elementos deben tener la misma estructura cristalina. La diferencia de electronegatividad tampoco puede ser demasiado grande, ya que el elemento más electropositivo perdería electrones y el más electronegativo los ganaría, formándose así un compuesto. Por último, si los dos elementos sólidos tienen la misma valencia, la solubilidad sólida también se verá favorecida. Si se produce un déficit de electrones entre los átomos, el enlace entre ellos estará alterado, resultando en condiciones desfavorables para la solubilidad sólida.

Las soluciones sólidas son fases de composición variable y, en principio, cualquier número de componentes pueden ser aleados juntos para formar una serie de soluciones sólidas. Sin embargo, por simplicidad consideraremos principalmente las aleaciones binarias. [1, 8]

2.2.1.-Soluciones Sólidas Simples.

i) Soluciones Sólidas Sustitucionales.- Para formarlas hay ciertos requerimientos que deben cumplirse. Primero, los iones que remplazan deben tener la misma carga que los remplazados, o en su defecto se requieren de otros cambios estructurales como vacancias o intersticios para mantener la electro-neutralidad. Segundo, los iones que se remplazan deben tener casi el mismo tamaño que los que

entrarán en su lugar; a partir de resultados experimentales, se ha sugerido una diferencia en tamaño del radio de 15 % como máximo para sistemas metálicos y para sistemas no metálicos se aceptan diferencias entre 15% y 20%.

En soluciones sólidas sustitucionales formadas por dos elementos, los átomos de soluto pueden sustituirse por átomos de disolvente en las posiciones de la red cristalina. La estructura cristalina del elemento progenitor o disolvente permanece inalterada, pero las posiciones cristalinas se pueden distorsionar debido a la presencia de átomos de soluto, especialmente si hay una diferencia significativa de diámetros atómicos entre soluto y disolvente. La proporción de átomos de un elemento que puede disolverse en otro, puede variar desde una fracción de su peso atómico hasta el 100% del mismo.

Las soluciones sólidas extensivas, se forman generalmente a temperaturas elevadas, a bajas temperaturas se restringen o, prácticamente no existen, la explicación termodinámica de esta variación con la temperatura es que, para que una solución sólida sea estable, tiene que tener menor energía libre que la que presenta la mezcla de fases sin la formación de ninguna solución sólida. La energía libre está conformada por la entalpía y la entropía de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Ec. 2.1})$$

El término entropía siempre favorece la formación de la solución sólida, ya que la entropía en la que dos tipos de cationes están distribuidos al azar en un grupo de sitios de la estructura cristalina es mucho mayor que la entropía de la mezcla correspondiente de dos fases estequiométricas. La entalpía puede o no favorecer la formación de las soluciones sólidas. Si la entalpía de formación es negativa se favorece la formación haciendo estable la solución sólida a todas las temperaturas. Si la entalpía es positiva, los términos entalpía y entropía se contraponen. La entalpía domina la energía libre a bajas temperaturas no formando las soluciones sólidas extensivas. Cuando se incrementa la temperatura, el término $T\Delta S$ se incrementa

hasta llegar a un valor de temperatura mayor a la que compensa la entalpía positiva. En consecuencia, las soluciones sólidas son favorecidas a temperaturas elevadas. Cuando se tienen iones de tamaño similar se forman soluciones estables a todas las temperaturas, ya que la entalpía resultante es pequeña y el incremento en la entropía favorece la formación de la solución sólida.

ii) Soluciones Sólidas Intersticiales.- En las soluciones intersticiales, los átomos de soluto encajan en los espacios que hay entre los átomos del disolvente o átomos progenitores. Estos espacios o huecos se denominan intersticios. Las soluciones sólidas intersticiales pueden formarse cuando el átomo de solvente es mucho mayor que el átomo del soluto. Si la diferencia en tamaño entre los átomos componentes, que toman parte en la formación de una solución sólida, es suficientemente grande, puede llegar a ser posible que los átomos más pequeños sean simplemente depositados en el espacio de red de los intersticios entre los otros átomos, formando una solución sólida. El tamaño atómico no es el único factor que determina la formación de una solución sólida. Los pequeños átomos intersticiales de soluto se disuelven más eficientemente en metales de transición que en otros metales.

La habilidad de los metales de transición para disolver átomos intersticiales se cree que es debida a su inusual estructura electrónica. Todos los elementos de transición poseen una órbita electrónica incompleta debajo de la de valencia. Los metales que no son de transición, por otro lado, poseen órbitas completas debajo de la de valencia.

La extensión con la que los átomos intersticiales se pueden disolver en los metales de transición depende del metal en cuestión, pero es usualmente pequeña. Por otro lado, los átomos intersticiales se pueden difundir fácilmente a través de la red del solvente y sus efectos en las propiedades del solvente son más extensos de lo que se pudiera imaginar. La difusión, en este caso, no ocurre a través del mecanismo de

la vacancia, sino que los átomos del soluto se mueven de una posición intersticial a otra.

A partir de estos dos tipos básicos de solución sólida se pueden derivar mecanismos más complejos donde se puede tener una sustitución y la formación intersticial al mismo tiempo, o la introducción de iones de diferente carga a los de la estructura huésped o mediante la creación de vacancias^[8, 9].

2.2.2.-Mecanismos Complejos de Soluciones Sólidas.

i) Sustitución Alíovalente.- Las soluciones sólidas pueden ser de dos tipos: las que envuelven sustituciones homovalentes (los iones son substituidos por otros de la misma carga sin requerir cambios adicionales para mantener el balance de cargas) y las que involucran sustituciones heterovalentes o sustituciones aliovalentes (los iones son substituidos por otros de diferente carga. Consecuentemente, se requieren cambios adicionales que involucran la creación de vacancias o intersticios para compensar iónicamente y electrones u hoyos para compensar electrónicamente). En la sustitución catiónica existen 4 posibilidades para la compensación iónica las cuales se resumen en el esquema de la Figura 2.3.

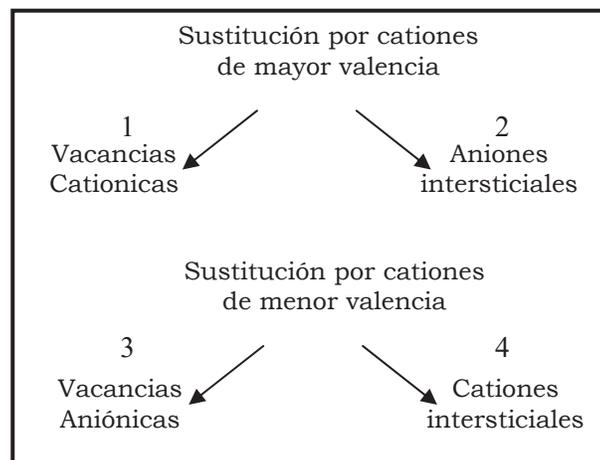


Figura 2.3. Esquemas de los mecanismos de formación de soluciones sólidas que involucran la sustitución de cationes aliovalentes.

ii) Mecanismos de compensación iónica.

1. *Creación de vacancias catiónicas.*- Si el catión a remplazar en la estructura huésped tiene menor carga que el catión que lo remplazará, se requieren de cambios adicionales para preservar la electro-neutralidad. Una manera de crear las vacancias catiónicas es sacar más cationes de la estructura base. Por ejemplo, el NaCl puede disolver una pequeña cantidad de CaCl_2 , el mecanismo implica el remplazar dos iones Na^+ por uno de Ca^{2+} dejando un sitio del Na^+ vacante.

2. *Creación de aniones intersticiales.*- El otro mecanismo por el cual un catión de mayor carga puede sustituir a otro de menor carga es creando al mismo tiempo aniones intersticiales. Este mecanismo no es común debido a que la mayoría de las estructuras no tienen sitios intersticiales lo suficientemente grandes como para acomodar aniones extra. En algunos casos, se favorece en la estructura de la fluorita. La fluorita puede disolver pequeñas cantidades de fluoruro de itrio (YF_3). El número total de cationes permanece constante, con iones Ca^{2+} e Y^{3+} desordenados en los sitios del Ca. Para mantener el balance de cargas se crean fluoruros intersticiales, donde estos iones F^- extra, ocupan sitios grandes rodeados por otros ocho iones F^- en la esquina de un cubo.

3. *Creación de vacancias aniónicas.*- Si el ión a remplazar en la estructura base tiene mayor carga que el catión que lo remplazará, el balance de cargas debe mantenerse mediante la creación de vacancias aniónicas o de cationes intersticiales. Los ejemplos mejor conocidos de vacancias aniónicas ocurren nuevamente en óxidos con la estructura de la fluorita, tales como la zirconia (ZrO_2). Las vacancias aniónicas ocurren en la zirconia estabilizada con calcio. El número total de cationes permanece constante con los iones Ca^{2+} y Zr^{4+} desordenados en los sitios octaédricos del Zr^{4+} por lo que se crean vacancias aniónicas para mantener el balance de cargas. Estos materiales son muy importantes en la tecnología moderna, tanto como cerámicos de ingeniería y como electrolitos sólidos conductores de iones oxígeno.

4. *Creación de cationes intersticiales.*- Este es un mecanismo común en la formación de soluciones sólidas en la estructura base que tiene el tamaño deseado en los sitios intersticiales para acomodar cationes extras. Buenos ejemplos, aunque estructuralmente complejos, son las fases “silica rellena”. Estas fases son aluminosilicatos en los cuales la estructura de uno de los tres polimorfos de la sílice (cuarzo, tridimita o cristobalita) es modificada mediante la sustitución parcial del Si^{4+} por Al^{3+} ; al mismo tiempo, cationes de metales alcalinos introducen huecos intersticiales en la red de la sílice.

5. *Sustitución doble.*- En tal proceso, dos sustituciones tienen lugar simultáneamente. Por ejemplo, en los olivinos sintéticos, el Mg^{2+} debe ser remplazado por Fe^{2+} y al mismo tiempo el Si^{4+} es remplazado por Ge^{4+} para dar las soluciones sólidas [8].

2.3.-Ley de Vegard.

En general, en la formación de disoluciones sólidas en un intervalo de composiciones se observa la variación de la posición e intensidad de las líneas de difracción de polvos de rayos-X en las diferentes fases de disoluciones sólidas.

La Ley de Vegard, como generalización es aplicada a disoluciones sólidas formadas por sustitución o distribución al azar. En este comportamiento se asume que los cambios en los parámetros de celda unitaria con la composición están gobernados por los tamaños relativos de los átomos o iones que son activos en el mecanismo de la disolución sólida [10].

La ley de Vegard es una regla empírica aproximada la cual sostiene que existe una relación lineal, a temperatura constante, entre la constante de red cristalina de una aleación y las concentraciones de los elementos constituyentes [11].

La celda unitaria de un sólido con composición estable es una constante. Si el sólido tiene un rango de composiciones, como en soluciones sólidas o aleaciones los parámetros de celda variarán. La Ley de Vegard, propuesta en 1921, afirma que el parámetro de red en una solución sólida de dos fases con estructuras similares será una función lineal de los parámetros de red, Figura 2.4, en los dos miembros de los extremos del rango de composición:

$$X = \frac{a_{\alpha x} - a_1}{a_2 - a_1} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

donde a_1 y a_2 son los parámetros de red de las fases iniciales, $a_{\alpha x}$ es el parámetro de red de la solución sólida, y x es la fracción molar de la fase inicial con parámetro de red a_2 . Esta Ley es simplemente una expresión de la idea de que los parámetros de celda son una consecuencia directa de los tamaños de los componentes atómicos de la solución sólida.

La Ley de Vegard en su forma ideal, Figura 2.4a, casi nunca es obedecida exactamente. La Figura 2.4b muestra los parámetros de celda que yacen bajo la línea ideal indicando una desviación negativa de la Ley de Vegard y la Figura 2.4c muestra los parámetros de celda arriba de la línea ideal que nos indica una desviación positiva de la Ley de Vegard. En estos casos, las interacciones atómicas, las cuales modifican los efectos de tamaño son responsables de las desviaciones.

En todos los casos, una figura de composición versus parámetro de celda puede ser usada para determinar el parámetro de celda de composiciones intermedias en una solución sólida. Cuando la intensidad y las posiciones del patrón de difracción son tomadas en cuenta, el patrón es único para cada sustancia. Los patrones de difracción de rayos-X de una sustancia pueden considerarse como una huella dactilar, y las mezclas de diferentes cristales pueden ser analizadas si un grupo de patrones de referencia es consultado. Esta técnica es ampliamente usada en la determinación de diagramas de fase^[11].

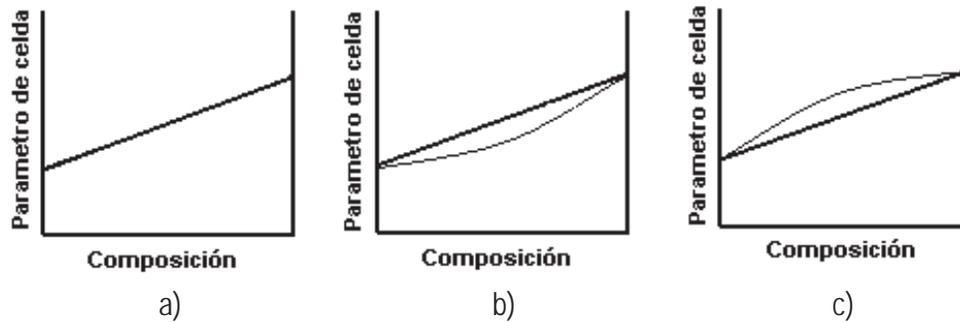


Figura 2.4. Ley de Vegard que relaciona los parámetros de celda unitaria con la composición: a) Comportamiento de la Ley de Vegard ideal; b) Desviación negativa de la Ley de Vegard y c) Desviación positiva de la Ley de Vegard ^[1].

2.4.-Diagramas de Fase.

Los estudios de diagrama de fase del sistema binario $Gd_2O_3-ZrO_2$ han sido realizados por Pérez y Jorba, Figura 2.5, Lefèvre, Figura 2.6, Rouanet y Feos ^[2]. Aunque hay desacuerdos en las relaciones de fase reportadas por estos autores, hay algunas consistencias. Pérez y Jorba reportaron una solución sólida tetragonal ZrO_2 , una región cúbica de fluorita-pirocloro-fluorita, una región hexagonal y una región del tipo-C. Lefèvre reportó la misma fase cúbica ZrO_2 , pero no reportó composiciones mayores al 33% de Gd^{3+} . Rouanet y Foex también reportaron la solución sólida tetragonal ZrO_2 y la región cúbica, pero el diagrama de fase no puede ser directamente comparado con los anteriores ya que el rango de temperatura estudiado por Rouanet y Foex es por arriba de los $1800^\circ C$ ^[2].

El sistema binario $Gd_2O_3-TiO_2$ ha recibido poca atención en términos de estudios en relación de fase. Waring y Schneider ^[2] reportaron el diagrama de fase binario en 1965, Figura 2.7. Una fase lineal y dos soluciones sólidas fueron reportadas. La fase lineal Gd_2TiO_5 muestra dos polimorfos con una transformación a $1712^\circ C$. Una solución sólida está basada en el pirocloro $Gd_2Ti_2O_7$ y la otra, la cual solo existe arriba de $1600^\circ C$, está basada aproximadamente en $Gd_6Ti_2O_{13}$, ningún otro reporte ha sido hecho desde entonces ^[2].

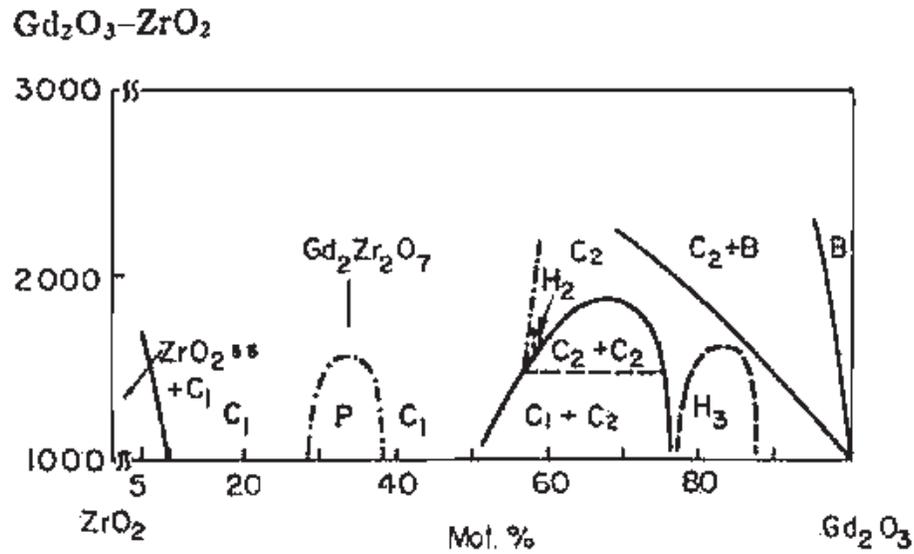


Figura 2.5. Sistema $Gd_2O_3-ZrO_2$, subsólido propuesto. B = tierras raras tipo óxido, C_1 y C_2 = fases cúbicas, H_2 y H_3 = fases hexagonales y P = fase pirocloro cúbica [12].

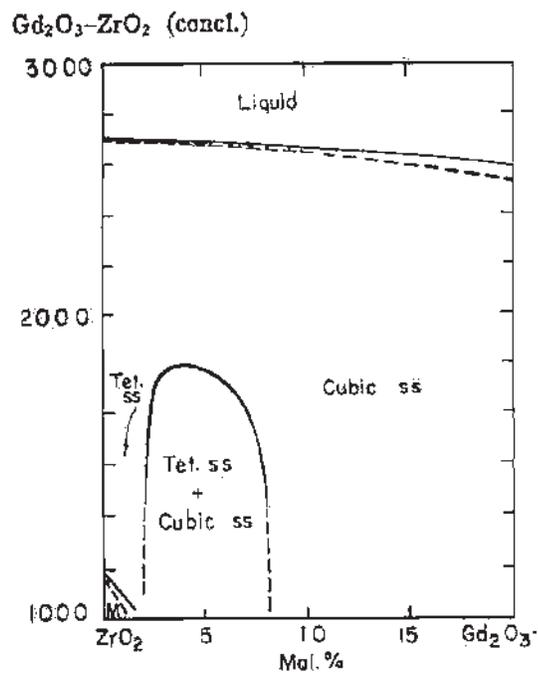


Figura 2.6. Sistema $ZrO_2-Gd_2O_3$ mostrando inversión monoclinica (M) \rightarrow tetragonal (tet) de ZrO_2 [13].

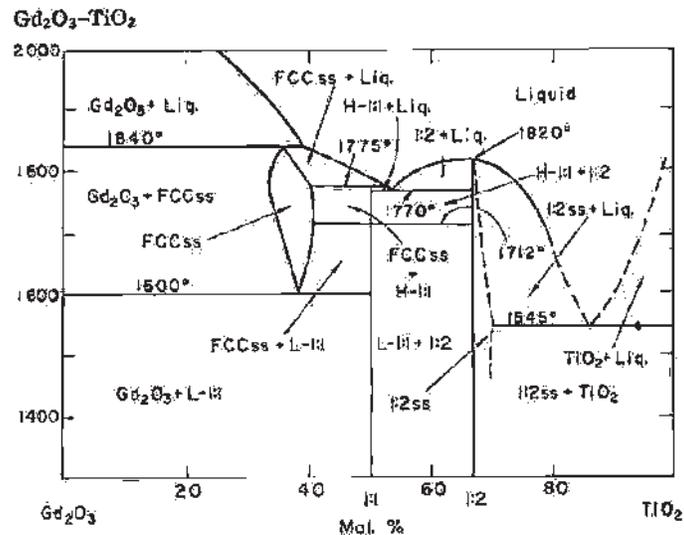


Figura 2.7. Sistema $Gd_2O_3-TiO_2$. L-1:1 y H-1:1 son formas bajas y altas, respectivamente, de $Gd_2O_3 \cdot TiO_2$; 1:2 es $Gd_2O_3 \cdot 2TiO_2$; La fase FCC es cúbica centrada en las caras [14].

En el sistema ternario $ZrO_2-Gd_2O_3-TiO_2$ la existencia de una solución sólida entre los pirocloros binarios estequiométricos $Gd_2Zr_2O_7$ y $Gd_2Ti_2O_7$ fue reportado por Moon y Tuller [2], Figura 2.8. El extremo de zirconato está altamente desordenado; el Gd^{3+} y Zr^{4+} son similares en tamaño y pueden así ocupar los mismos sitios 6 y 8 dobles. El extremo de titanato está altamente ordenado por la gran diferencia en el radio iónico del Gd^{3+} y el Ti^{4+} . El grado de orden dentro de la estructura puede así ser controlado por la selección de composición y por lo tanto las conductividades iónicas y electrónicas pueden también ser controlados.

Moon y Tuller encontraron que es posible variar ambas magnitudes y radios de las conductividades iónicas y electrónicas sobre amplios límites de las soluciones sólidas del pirocloro $Gd_2(Zr_yTi_{1-y})_2O_7$ a través de cambios sistemáticos en "y". Para valores grandes de y, la conductividad iónica aumenta en órdenes de magnitud relativa al extremo del titanato debido al aumento del desorden estructural mientras que la conductividad electrónica disminuye agudamente debido al aumento en la reducción de la entalpía y el estrechamiento de la banda del Ti 3d. Efectos similares, pueden ser logrados por el dopado de pirocloros ricos en titanato en el sitio A o B [2].

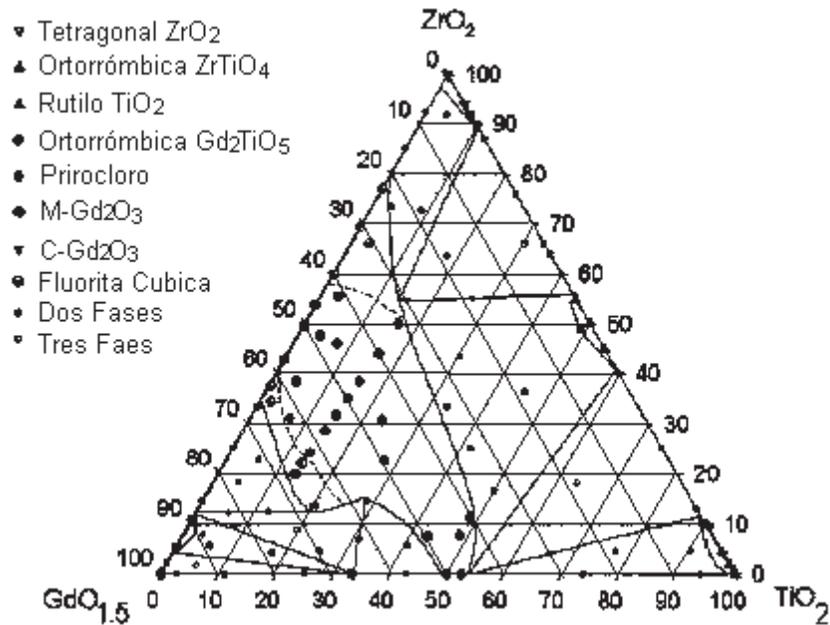


Figura 2.8. Diagrama de fase determinado experimentalmente para el sistema ternario ZrO_2 - Gd_2O_3 - TiO_2 a $1500^\circ C$. La línea punteada indica la posición aproximada de la transición gradual de pirocloro a la estructura de fluorita dentro del campo de fase cúbico pirocloro/fluorita [2].

Únicamente arriba de $2300^\circ C$ el ZrO_2 puro exhibe una estructura de fluorita cúbica [15]. La forma cúbica puede ser preservada en el ambiente por la introducción de vacancias de oxígeno mediante dopantes trivalentes y divalentes. La introducción de dichas vacancias introduce carga móvil elevada dentro de la red permitiendo la rápida conductividad de iones oxígeno.

La adición de elementos de transición dopantes tales como Ti o Nb son de sumo interés en el desarrollo de conductores electrónicos y iónicos combinados; sin embargo, tales adiciones también proveen aún mayores rangos extensivos de la formación de soluciones sólidas de fluorita cúbica para investigaciones básicas de transportación iónica en regímenes de defectos concentrados. La zona de fase cúbica para el titanio-itria-zirconia estabilizada se muestra en la Figura 2.9 [15].

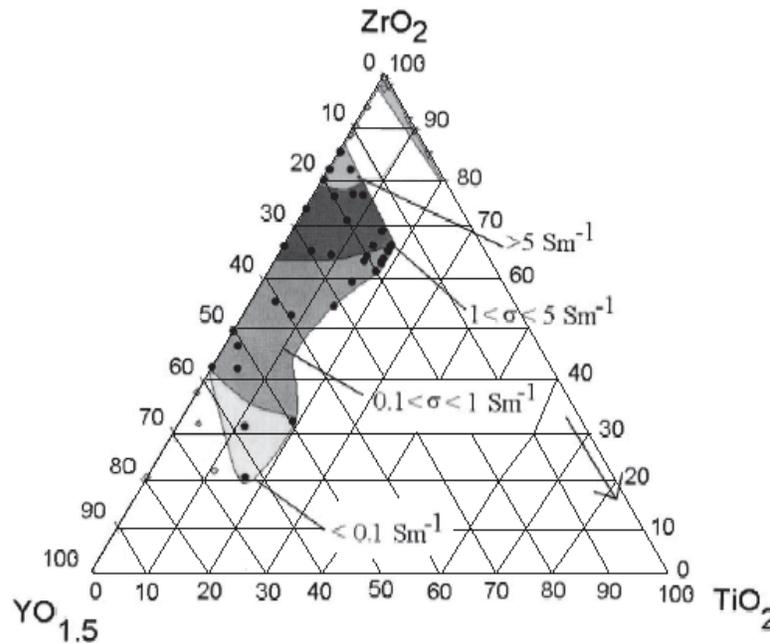


Figura 2.9. Extensión en la formación de la solución sólida de la fluorita cúbica y la dependencia de la conductividad iónica a 1000°C para $Y_2O_3:ZrO_2:TiO_2$ [15].

Las fronteras de fase fueron determinadas experimentalmente y corresponden para el equilibrio a 1500°C. Los valores para la conductividad iónica del material fueron obtenidos por las composiciones dentro de las regiones denotadas en la figura y mostrada en las líneas.

2.5.-Propiedades Eléctricas de los Pirocloros.

La conducción de iones en sólidos cristalinos requiere de una concentración elevada de defectos estructurales o vacancias y de una elevada movilidad iónica. En una fluorita y en óxidos relacionados con ésta, ello se consigue dopando con impurezas aliovalentes. Así por ejemplo, en la zirconia estabilizada se alcanzan valores de conductividad importantes dopando con aceptores di- o trivalentes tales como el Ca^{2+} o Y^{3+} , a niveles superiores al 10%.

Los pirocloros presentan vacancias en su red cristalina como una característica estructural intrínseca y es por ello que muestran un amplio rango de conductividades iónicas y electrónicas y por ende, múltiples e interesantes aplicaciones. Experimentando con su composición química se pueden conseguir pirocloros con

conductividades iónicas elevadas requeridas para ser usados como electrolitos sólidos y la conductividad mixta necesaria para su empleo como electrodos en celdas de combustible. Es indudable que poder fabricar celdas combustibles monolíticas, minimizaría la posibilidad de que surgieran problemas observados actualmente en el desempeño de sistemas en los que electrodo y electrolito son dos especies químicas diferentes y que se derivan del diferente comportamiento térmico, mecánico y químico de los materiales usados.

Los pirocloros, especialmente los zirconatos, son conductores intrínsecos de aniones y presentan conductividades apreciables incluso sin dopar lo que implica que no existen pérdidas de conductividad por interacción dopante de las vacancias como sucede en las fluoritas dopadas. Existen en la literatura numerosos estudios sobre propiedades eléctricas de zirconatos, titanatos o estanatos de tierras raras ya sea con estructura de tipo fluorita o de tipo pirocloro ^[16-20].

Un sistema que ha merecido especial atención es el $Gd_2O_3-ZrO_2$ al observarse un incremento importante en la conductividad iónica cuando la estructura cambia de fluorita a pirocloro lo que sucede para una composición aproximada del 33% molar de Gd_2O_3 . El $Gd_2Zr_2O_7$ es además el pirocloro que presenta los mayores valores de conductividad ($>10^{-2}$ S/cm a $900^\circ C$) encontrados a la fecha en una estructura de este tipo ^[21].

Por ejemplo, mientras que los zirconatos de disprosio e itrio ($Dy_2Zr_2O_7$ y $Y_2Zr_2O_7$) presentan estructuras de tipo fluorita no estequiométrica, sus equivalentes con Ti ($Dy_2Ti_2O_7$ y $Y_2Ti_2O_7$) son pirocloros ordenados. Estudios estructurales realizados en la solución sólida $Y_2[Ti_{(1-y)}Zr_y]_2O_7$ revelaron que su estructura cambia de forma progresiva a medida que se incrementa el valor de "y", desde una estructura tipo pirocloro completamente ordenada (Fd3m) a la de una fluorita no estequiométrica (Fm3m) para $y = 0.90$ pasando por la de un pirocloro desordenado, Figura 2.10. La aparición de desorden (a partir de $y = 0.3$) está marcada por el llenado parcial de la posición *8b* con iones O^{2-} procedentes de la posición más cercana, la *48f*. Los iones

oxígeno en posición 8a, aparentemente participan poco en el desorden y solamente cuando $y > 0.45$. Es justo a partir de ese momento que, aproximadamente la mitad de los iones Ti^{4+} ($r = 0.0605$ nm en coordinación VI) están sustituidos por Zr^{4+} ($r = 0.072$ nm en coordinación VI) y la posición 8a queda parcialmente llena, se desordena la red de cationes. En la primera mitad de la solución sólida (para $y = 0.45$ y una sustitución de Ti^{4+} por Zr^{4+} menor al 50%) la distribución de cationes en la red es ordenada con el Zr^{4+} sustituyendo al Ti^{4+} en la posición 16d coordinada por 6 átomos de oxígeno y el Y^{3+} confinado a la posición 16c coordinada por 8 átomos.

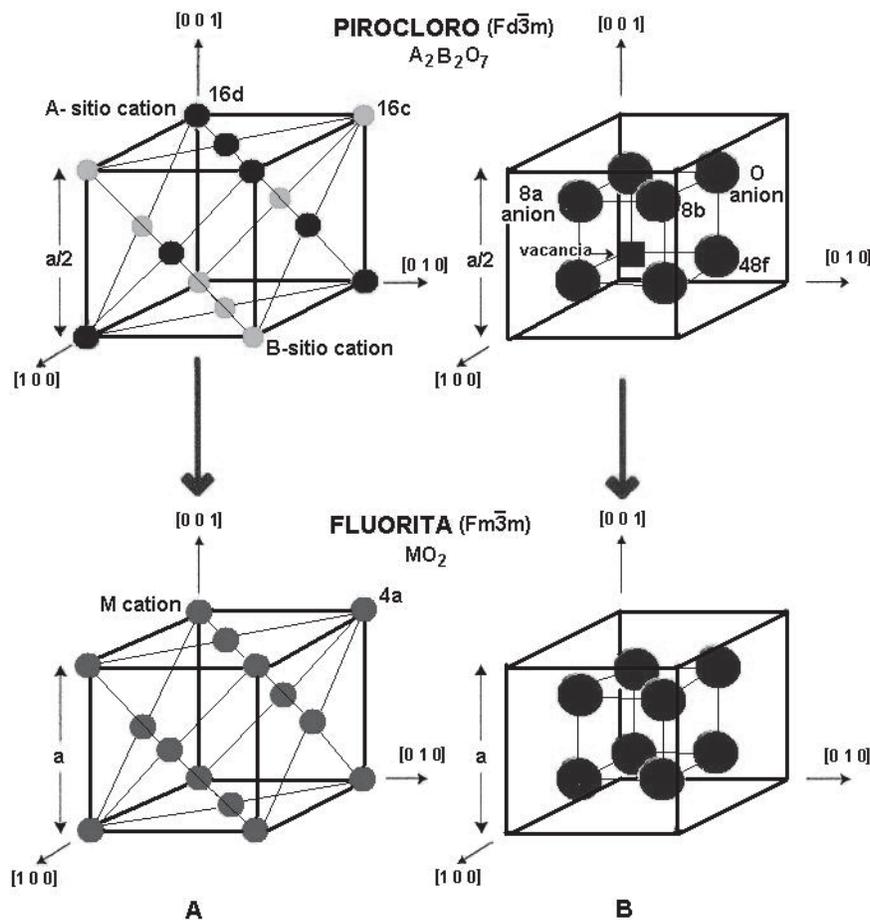


Figura 2.10. Posiciones de cationes (A) y aniones (B) en la celda unitaria del pirocloro y la fluorita [23].

El mezclado completo de los tres cationes se produce solamente en un estrecho que va entre 0.6 y 0.9 aunque no se ha podido determinar de momento si es el Zr^{4+} , el Ti^{4+} o ambos, los que sustituyen al itrio en la posición A. Es por todo ello, que la

estructura de tipo pirocloro es tal vez única entre todas las conocidas en óxidos inorgánicos por poder presentar simultáneamente mezclado completo de los iones presentes en la subred de cationes y desorden en la subred de aniones aunque, como se ha mencionado, uno y otro se desarrollan de forma independiente. La influencia de la estructura cristalina en las propiedades eléctricas se hace más que evidente en el hecho de que el desorden inducido por la presencia de zirconio lleva consigo un incremento en la conductividad de la solución sólida de más de tres órdenes de magnitud para $y = 0.3$. A partir de cálculos estáticos de minimización de energía de red, así como de cálculos obtenidos mediante dinámica molecular, se ha sugerido recientemente que la difusión de los iones (o vacantes) de oxígeno tiene lugar a través de un mecanismo de salto entre las posiciones 48f de la estructura [22-26].

La solución sólida de gadolinio, titanio y zirconio, $Gd_2 [Ti_{(1-x)}Zr_x]_2O_7$, no presenta esta transición estructural a una fase de tipo fluorita no estequiométrica puesto que tanto el $Gd_2Zr_2O_7$ como el $Gd_2Ti_2O_7$ son pirocloros aunque, si se ha observado un aumento de varios órdenes de magnitud en la conductividad, cuando se incrementa el contenido de zirconio en la misma, lo que aparentemente, se debe a que dicho catión induce el desorden de la subred de aniones en una forma similar a la observada en la solución sólida de itrio [27].

2.6.-Aplicaciones de los Pirocloros.

Los electrólitos sólidos basados en zirconia se utilizan como transductores electroquímicos en una serie de dispositivos como sensores de oxígeno, bombas de oxígeno, estaciones de generación de energía para aplicación, etc. El pirocloro $Gd_2Zr_2O_7$ es muy prometedor para la inmovilización de basura nuclear y del plutonio de las armas en los Estados Unidos, comparada con el correspondiente pirocloro $Gd_2Ti_2O_7$ que es considerado, actualmente, para la disposición del plutonio en América.

Las celdas combustibles pueden producir energía eléctrica ambientalmente limpia durante la reacción del oxígeno e hidrógeno en agua. En detalle, las celdas de combustible (SOFC) se consideran como sistemas alternativos de generación de energía eléctrica debido a la alta eficiencia de conversión, la flexibilidad de usar combustible incluyendo las perspectivas de funcionar directamente con gas natural y la seguridad de conservar limpio el ambiente, Figura 2.11.

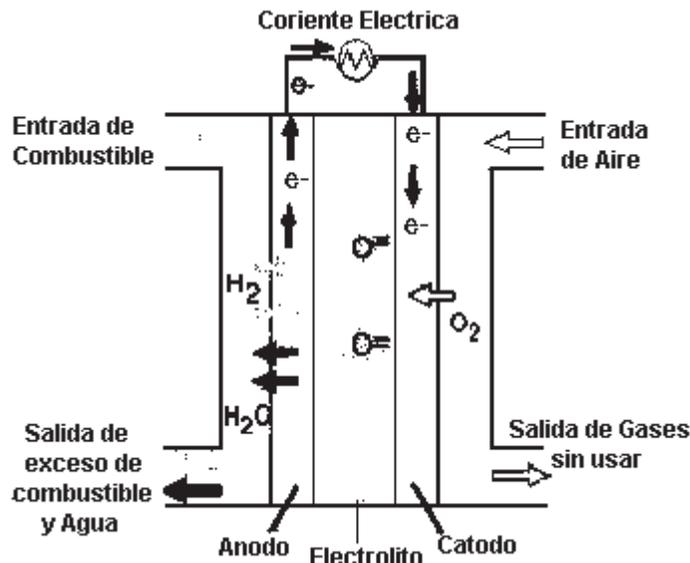


Figura 2.11. Las Celdas de Combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de reacción directamente en energía eléctrica ^[32].

La diferencia principal con las baterías convencionales es que éstas son acumuladores de energía en las que la máxima energía depende de la cantidad de reactivos químicos almacenados en ellas.

El electrolito usado en estas celdas (SOFC) es un óxido metálico no poroso que es buen conductor iónico, normalmente zirconio dopada con itria (YSZ). Estas celdas operan entre 900-1000°C, temperatura a la que tiene lugar la conducción iónica de iones oxígeno. Normalmente, el ánodo es una mezcla de cerámico y metal Ni-YSZ, y el cátodo una manganita de lantano dopada con estroncio o cerio [(La,Sr)MnO₃]. Debido a su alta temperatura de trabajo, al igual que ocurre en las MCFC (Celda Combustible de Carbonato Fundido), pueden utilizar el calor residual que generan en el proceso de reformado del combustible. La posibilidad de trabajar a mayor

densidad de corriente y sin problemas de corrosión, frente a las MCFC, las convierten en una alternativa interesante y como la más prometedora en celdas de combustible de alta temperatura.

El uso práctico de SOFC es, sin embargo, todavía limitado por razones económicas, particularmente como resultado de los altos costos de materiales que la componen. Los generadores basados en SOFC, Figura 2.12, pueden ser comercialmente viables solamente si sus costos de producción bajan sustancialmente. Esto se puede tratar en parte con el desarrollo de nuevos materiales, incluyendo los electrólitos sólidos de óxido ya que son componentes dominantes de las celdas electroquímicas. El reto actual está en disminuir la temperatura de operación en el rango de 600-800°C, enfocando la investigación en disminuir el espesor de la capa de electrolito y en la búsqueda de nuevos materiales, basados en óxidos lantánidos o con estructura perovskita, que presenten alta conductividad iónica a baja temperatura.

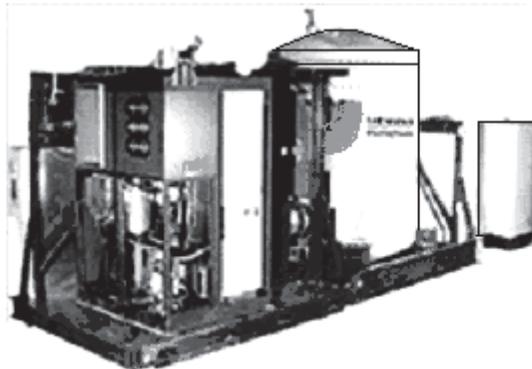


Figura 2.12. Generador constituido por una SOFC con un total de 1152 monoceldas tubulares de 1,5 m que produce 200 kW. Los gases a la salida mueven una microturbina que proporciona otros 20 kW. Eficiencia electrica: 55%^[32].

Los sensores de oxígeno encuentran usos importantes en el proceso de aceración neumática para la cuantificación del contenido de oxígeno en el acero líquido a altas temperaturas ~1600°C y en la industria automotriz. Casi todo automóvil que se fabrica hoy en día usa un sensor de oxígeno fabricado con formulaciones de zirconia estabilizada, Figura 2.13. La zirconia conduce la electricidad por el movimiento de los iones de oxígeno. En un sensor de oxígeno se produce una señal de voltaje a través de la zirconia usando presiones parciales de oxígeno: una presión parcial patrón de

oxígeno y una presión parcial variable de oxígeno en la mezcla aire-combustible. El voltaje producido indica la pobreza o riqueza de la mezcla aire-combustible. Esto permite usar el combustible de la manera más eficiente. Por otro lado, las bombas de oxígeno se utilizan para proporcionar cantidades conocidas de oxígeno en sistemas cerrados y se pueden utilizar además, para medir la dependencia de la conductividad eléctrica y de la presión parcial del oxígeno, para análisis termogravimétricos y de rayos-X bajo atmósferas controladas de oxígeno ^[27-33].



Figura 2.13. Sensor de Zirconio: Diseñado para trabajar en condiciones de uso severo, tiene respuesta rápida, de tipo compacto ^[33].

2.7.-Materiales Electrónicos.

Desde los novedosos polímeros que exhiben un comportamiento semiconductor hasta los superconductores cerámicos o las celdas solares de silicio amorfo y los alambres de aluminio utilizados en la transmisión de la energía y la porcelana que se utilizan en los aislamientos eléctricos, los materiales electrónicos han tenido un papel determinante en el desarrollo de todas las tecnologías basadas en las computadoras y en la informática ^[1].

2.7.1.-Conductividad en Materiales Iónicos.

Para que los iones móviles puedan ir a través del sólido deben, al menos parcialmente, ocupar un conjunto de sitios energéticamente equivalentes en el sólido, los cuales deberán estar interconectados formando canales de transporte para los iones. Así, si un ion gana suficiente energía de las fluctuaciones térmicas de la red,

por ejemplo, como para saltar la barrera de energía entre los sitios de la red, entonces se establecerá un movimiento de “saltos” del ion, Figura 2.14.

En los materiales iónicos la movilidad de los portadores de carga, es decir de los iones, es:

$$\mu = \frac{ZqD}{k_B T} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

donde D es el coeficiente de difusión, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, q es la carga eléctrica y Z es la valencia del ion. La movilidad de los iones es de varios órdenes de magnitud menor que la movilidad de los electrones; de ahí que la conductividad sea muy pequeña:

$$\sigma = n \cdot Z \cdot q \cdot \mu \quad (\text{Ec. 2.4})$$

donde n es el numero de portadores de carga.

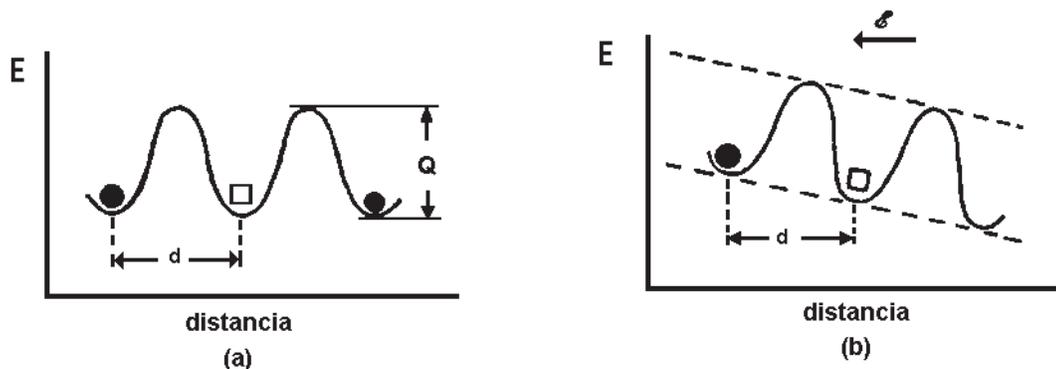


Figura 2.14. Representación esquemática de una barrera potencial, la cual tiene que vencer un ion (●) para intercambiar su sitio con una vacancia (□). (a) Sin un campo eléctrico externo; (b) Con un campo eléctrico externo. d = distancia entre dos sitios de red adyacentes y equivalentes; Q = energía de activación^[34].

Las impurezas y las vacancias aumentan la conductividad; las vacancias son necesarias para la difusión en los tipos sustitucionales de las estructuras cristalinas; las impurezas también pueden difundirse y ayudar a transportar la corriente. Las

temperaturas elevadas incrementan la conductividad debido a que aumenta la velocidad de difusión^[34, 35].

2.7.2.-Conductividad Térmica Activada.

En la determinación de las propiedades eléctricas de los materiales en general, es práctica común medir la conductividad de los materiales como una función de la temperatura. La conductividad viene dada por la Ec. 2.4; puesto que q varía poco entre electrolitos sólidos, σ será, fundamentalmente, función de n y μ . La teoría de difusión relaciona la movilidad de los iones con el coeficiente de difusión D , a través de la relación de Einstein (Ec. 2.3) para cuando una unidad de carga por átomo es transportada.

El coeficiente de difusión varía con la temperatura; esta dependencia se expresa comúnmente por una ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{Q}{k_B T}\right] \quad (\text{Ec. 2.5})$$

donde Q es la energía de activación para el proceso bajo consideración, y D_0 es un factor pre-exponencial que depende de la frecuencia vibracional de los átomos y de algunos parámetros estructurales. Combinando las tres ecuaciones anteriores obtenemos:

$$\sigma_{ion} = \frac{n(Zq)^2 D_0}{k_B T} \exp\left[-\left(\frac{Q}{k_B T}\right)\right] \quad (\text{Ec. 2.6})$$

La ecuación anterior es abreviada combinando las constantes pre-exponenciales dentro de σ_0 :

$$\sigma_{ion} = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{Q}{k_B T}\right)\right] \quad (\text{Ec. 2.7})$$

Aplicando el logaritmo natural obtenemos:

$$\ln \sigma_{ion} = \ln \sigma_0 - \left(\frac{Q}{k_B} \right) \frac{1}{T} \quad (\text{Ec.2.8})$$

La ecuación 2.8, sugiere que si graficamos el $\ln \sigma_{ión}$ contra el inverso de la temperatura resultará en una línea recta con pendiente negativa. La Figura 2.15, es una representación esquemática de $\ln \sigma$ vs $1/T$ para haluros alcalinos, el comportamiento lineal, confirma la suposición hecha de la Ec. 2.8. Las pendientes de las líneas rectas en las gráficas de Arrhenius se utilizan para calcular la energía de activación del proceso en consideración.

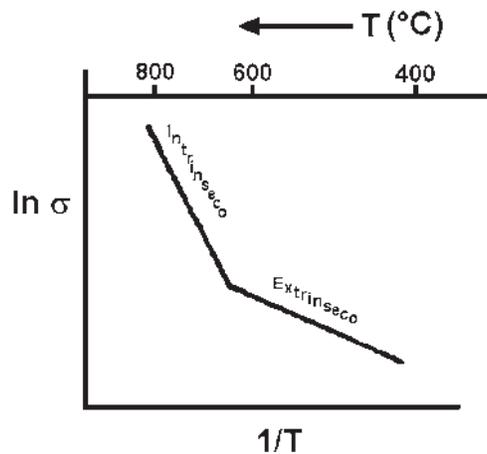


Figura 2.15. Representación esquemática de $\ln \sigma$ vs $1/T$ para Na^+ en NaCl . (Gráfica de Arrhenius) ^[34].

En la Figura 2.15, se observan dos regiones de temperatura representando dos diferentes energías de activación; a bajas temperaturas, la energía de activación es pequeña, la energía térmica es suficiente para permitir el salto de los iones hacia sitios vacantes existentes. Este rango de temperaturas es llamado comúnmente región extrínseca. Por otro lado, a temperaturas elevadas, la energía térmica es lo suficientemente grande como para crear vacancias adicionales. Por lo tanto, la

energía de activación relacionada es la suma de las energías de activación para la creación de vacancias y la del movimiento iónico.

Aunque, la descripción de cómo se forman las vacancias en los cristales iónicos no es muy específica. Ahora sabemos que, cada vez que se crea un sitio vacante en la red, se debe mantener una neutralidad en las cargas, esto sucede cuando un catión y un anión son removidos de la red. Otro mecanismo permisible es la formación de un par intersticio-vacancia (defecto Frenkel). Aunque, en la mayoría de los casos, las vacancias son creadas como consecuencia de la introducción de átomos de impurezas con carga diferente dentro de la red iónica. Los compuestos no estequiométricos contienen una gran cantidad de vacancias, aún a temperaturas relativamente bajas, mientras que en los compuestos estequiométricos las vacancias necesitan ser formadas mediante un incremento en la temperatura.

Hasta ahora hemos considerado que el material bajo consideración es un solo cristal. Para materiales policristalinos, parece razonable asumir que los sitios vacantes provenientes de los límites de grano serán utilizados por los iones como un patrón de migración preferencial, logrando con ello mejorar la conductividad^[35].

Existe un conjunto de sólidos llamados de manera variada como electrolitos sólidos, conductores rápidos de iones y conductores súper-iónicos, en los cuales un grupo de iones puede moverse fácilmente. Tales materiales tienen generalmente estructuras cristalinas especiales con túneles abiertos o capas a través de las cuales pueden moverse los iones. En la actualidad, hay un gran interés en estudiar las propiedades de los electrolitos sólidos, desarrollar nuevos y extender su rango de aplicaciones en dispositivos electroquímicos en estado sólido.

2.8.-Mediciones de Corriente Alterna (C.A.).

El estudio de las propiedades eléctricas de una gran variedad de materiales a través de su respuesta a un campo eléctrico senoidal de frecuencia variable $E = E_0 \text{sen } \omega t$, representa lo que se conoce como mediciones C.A.

El método proporciona información de la respuesta de un sistema físico a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo. Es decir, puede obtenerse la relación entre el voltaje aplicado y la corriente que pasa a través del sistema como una función del tiempo.

Los métodos C.A. han sido usados ampliamente para estudiar las propiedades iónicas, semiconductividad, mezcla iónica–electrónica y materiales dieléctricos; en electrolitos sólidos, para estudiar la conductividad iónica, propiedades de fronteras de grano, transferencia de carga e interfases características electrodo/electrolito. Las mediciones C.A. tienen un gran potencial en el estudio de sensores, celdas de combustible y sistemas electroquímicos completos tales como las baterías^[35].

2.8.1.-Principios de Corriente Alterna.

En la técnica C.A., el voltaje proporcionado (V) a un sistema de prueba varía con el tiempo:

$$V = V_0 e^{j\omega t} \quad (\text{Ec. 2.9})$$

donde $\omega = 2\pi f$, f es la frecuencia angular, j es un número imaginario y t es el tiempo. La corriente, I , no está en fase con el voltaje aplicado

$$I = I_0 e^{j(\omega t + \phi)} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

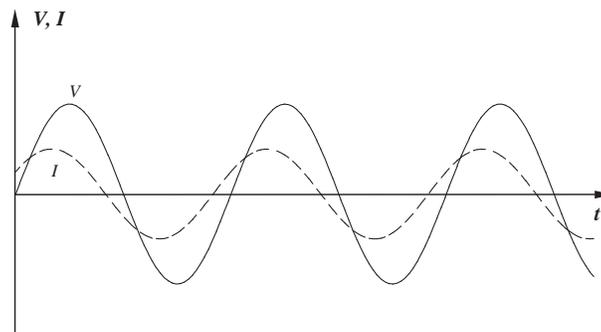


Figura 2.16. Voltaje y corriente aplicados a través del sistema en función del tiempo.

2.8.2.-Espectroscopia de Impedancias.

La medida clásica de la resistencia a corriente continua o C.C., de materiales metálicos no es posible en los conductores iónicos por la diferente naturaleza de los portadores. Al aplicar un campo continuo, los iones se mueven hacia los electrodos y se acumulan en ellos puesto que no los pueden atravesar y completar el circuito como los electrones. De esta forma, el campo en el interior de un conductor iónico decae a cero al aplicarle un voltaje constante para un tiempo límite suficientemente largo. Para medir la respuesta de los conductores iónicos en el dominio de la frecuencia, deben usarse por tanto campos alternos de frecuencias adecuadas para el proceso de conducción iónica. Si se utiliza una frecuencia lo suficientemente alta como para no dar tiempo a los iones a acumularse en los electrodos pero lo suficientemente baja como para que el ión esté en un régimen de movimiento de largo alcance, podemos obtener la conductividad C.C. del material. Como la respuesta de los iones está térmicamente activada, serán dos variables, frecuencia y temperatura, las que intervengan en el estudio de los conductores iónicos. La técnica de medir la respuesta eléctrica de los materiales en función de la frecuencia se denomina espectroscopia de impedancias.

Esta técnica experimental ha sido la más utilizada en el estudio de la dinámica de carga de la materia condensada y en los últimos años ha experimentado un desarrollo espectacular en paralelo al desarrollo de la electrónica. Actualmente, es la única técnica experimental capaz de cubrir más de 18 órdenes de magnitud en frecuencia, conjugando diferentes instrumentos permitiendo seguir la respuesta eléctrica de los materiales en ese espectacular rango de frecuencias. De esta manera, la ferroelectricidad, el ferromagnetismo y la heterogeneidad u homogeneidad eléctrica en electrolitos cerámicos pueden ser estudiados usando esta técnica.

La espectroscopia de impedancias es una técnica usada para caracterizar además de circuitos eléctricos, las propiedades de transporte de los componentes de los materiales, tal como las fronteras de granos, los propios granos, cambios de fase, capas superficiales y electrodos. La impedancia (Z^*) se define como la oposición que

un elemento o circuito ofrece al flujo de una corriente alterna (C.A.), a una frecuencia determinada. Por ser una cantidad compleja, la impedancia puede ser representada como un vector en un plano. Un vector de impedancias consiste de una parte real (resistencia, R) y una parte imaginaria (reactancia, X). La impedancia puede expresarse usando coordenadas rectangulares de la forma $R + jX$ o en forma polar como una magnitud con un ángulo de fase: $|Z^*| \angle \theta$.

La impedancia se determina a partir de la relación entre el voltaje y la corriente, y se expresa por:

$$Z^* = \frac{V}{I} \quad (\text{Ec. 2.11})$$

Sustituyendo las expresiones (2.9) y (2.10) en (2.11):

$$Z^* = \frac{V_0 \cdot e^{j\omega \cdot t}}{I_0 \cdot e^{j(\omega \cdot t + \phi)}} = Z_0 \cdot e^{-j\phi} \quad (\text{Ec. 2.12})$$

Con la relación de Euler, resulta:

$$Z^* = Z_0 (\cos \phi - j \text{sen} \phi) \quad (\text{Ec. 2.13})$$

Z^* es un número complejo, que puede ser expresado como:

$$Z^* = Z' - jZ'' \quad (\text{Ec. 2.14})$$

donde $j = \sqrt{-1}$. Z' es la parte real de la impedancia, que comprende a la componente resistiva R mientras la parte imaginaria Z'' incluye a los elementos reactivos, tanto capacitivos como inductivos^[36, 37].

Los datos de impedancia pueden ser representados en un sistema de coordenadas Cartesianas en el plano complejo, Z'' contra Z' . En este diagrama, llamado Diagrama de Argand, ambos ejes tienen una escala lineal, y $-Z''$ es la parte superior del eje imaginario, en vez de Z' , Figura 2.17.

Los conductores iónicos presentan ángulos de desfase negativos, lo que corresponde a comportamiento capacitivo y por ello se suele usar la admitancia (Y), que es el inverso de la impedancia.

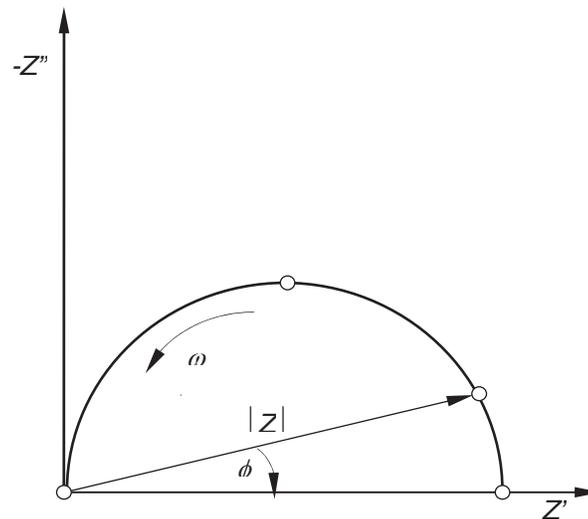


Figura 2.17. Representación esquemática del vector de impedancias en el plano de impedancias, en coordenadas polares y cartesianas ^[37].

Por esta razón a veces también se le llama a esta técnica espectroscopia de admitancias. Esta magnitud es, salvo un factor geométrico, la conductividad de la muestra, magnitud muy utilizada en el análisis de conductores. Las muestras que se miden experimentalmente deben tener una relación área/espesor grande (A/d), de forma que se cumpla bien la aproximación de un condensador de placas plano-paralelas y que la relación entre la capacidad y la permitividad del condensador venga dada simplemente por el cociente A/d :

$$C = \frac{A}{d} \epsilon \epsilon_0 \quad y \quad \sigma = \frac{d}{A} Y \quad (\text{Ec. 2.15})$$

siendo C la capacidad, ε la permitividad relativa, ε_0 la permitividad del vacío, σ la conductividad, Y la admitancia, d el espesor de la muestra y A el área de contacto.

Además de la impedancia, existen otros formalismos que permiten complementar estos estudios, como son la admitancia y el módulo eléctrico.

Admitancia:

La admitancia Y^* se define como el inverso de la impedancia, y determina la facilidad de flujo de carga a través del sistema de prueba:

$$Y^* = (Z^*)^{-1} = Y' + jY'' \quad (\text{Ec. 2.16})$$

donde Y' , es la parte real de admitancia, la cual es proporcional a la conductividad específica del sistema.

Módulo Eléctrico:

El módulo eléctrico, M^* , puede obtenerse a partir de la impedancia, Z^* , a través de la relación:

$$M^* = j\omega C_0 Z^* = M' + jM'' \quad (\text{Ec. 2.17})$$

donde: C_0 es la capacitancia en vacío.

Las magnitudes de la capacitancia y su posible interpretación o asociación a un elemento físico del sistema se presentan en la tabla 2.1. El módulo eléctrico es usado principalmente para resolver datos de capacitancia de sistemas de prueba, dando más énfasis a los elementos que tienen valores de capacitancia más pequeños^[36-38].

Tabla 2.I. Valores de capacitancia y sus posibles interpretaciones ^[36].

| Capacitancia [F] | Fenómeno Responsable |
|--------------------|----------------------------|
| 10^{-12} | Grano |
| 10^{-11} | Segunda fase |
| $10^{-11}-10^{-8}$ | Frontera de grano |
| $10^{-10}-10^{-9}$ | Granos ferroeléctricos |
| $10^{-9}-10^{-7}$ | Capa superficial |
| $10^{-7}-10^{-5}$ | Electrodos |
| 10^{-4} | Reacciones electroquímicas |

2.8.3.-Caracterización Eléctrica de una Muestra.

El funcionamiento eléctrico de una muestra, como resultado de la acción de varios fenómenos de migración y polarización dentro de las diferentes regiones del sistema, puede ser modelado por un circuito equivalente donde los elementos RC que representan el grano, la frontera de grano y los electrodos, son conectados en el mismo orden como ocurre en el proceso físico ^[37].

Propiedades de Volumen:

La respuesta eléctrica de un monocristal puede ser representada por un arreglo en paralelo de un resistor y un capacitor ideal, Figura 2.18a. Este modelo asume la ausencia de polarización de los electrodos y de la distribución de procesos de relajación dentro del cristal, lo que incluiría arreglos adicionales en el circuito. En sólidos los cuales son difíciles de obtener como monocristales, las propiedades de volumen son estudiadas en forma policristalina, a partir de materiales heterogéneos que usualmente tienen una desorientación de granos y una menor densidad que el valor esperado lo que provoca reducciones en la conductividad, con respecto a las que pueden ser observadas en un monocristal.

En la Figura 2.18b se traza la constante dieléctrica vs la frecuencia normalizada. El pico dieléctrico ϵ'' , correspondiente a la parte real de la admitancia, ha sido

ampliamente utilizado en la medición del estado sólido para la caracterización de los procesos de relajación. En la Figura 2.18c se traza la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica para el modelo de la Figura 2.18a. La parte real e imaginaria de esta expresión son las relaciones de dispersión de Debye, las cuales han seguido siendo el modelo básico de la relajación dieléctrica desde sus inicios en 1929^[37, 39].

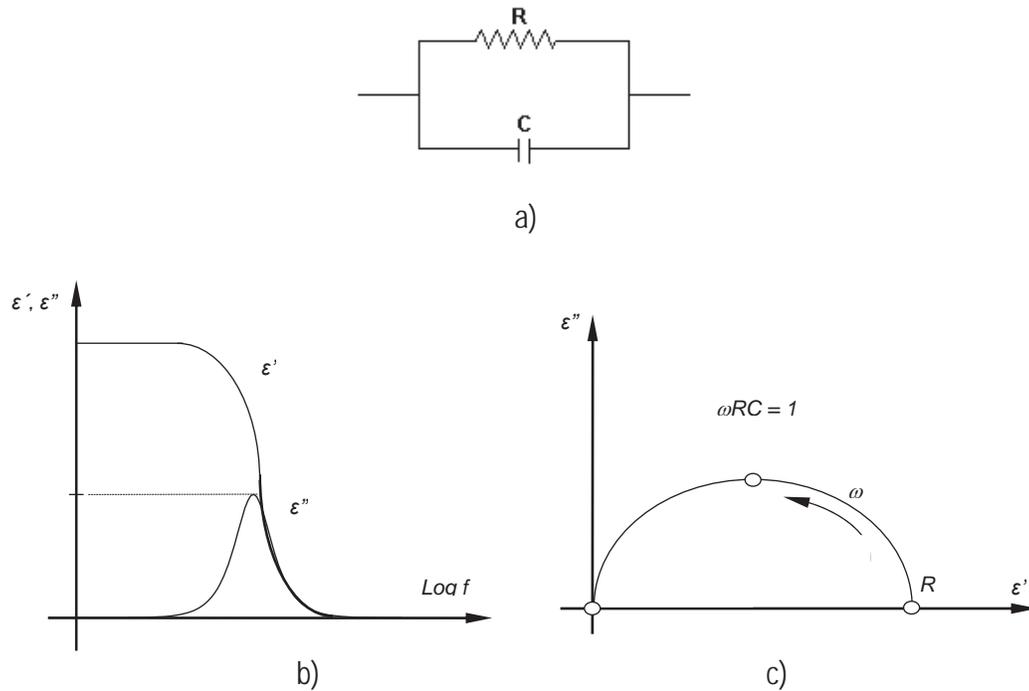


Figura 2.18. a) Circuito equivalente de elementos ideales RC conectados en paralelo. b) Parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la constante dieléctrica compleja en función de la frecuencia radial normalizada ($\log f$). c) Diagrama de Nysquist para el circuito RC ^[39].

Fronteras de Grano:

En los cerámicos las propiedades de transporte dependen, en gran medida, de la estructura del material donde las fronteras de grano son parte importante en el proceso de conducción. La naturaleza de las fronteras de grano es afectada por varios factores, especialmente los asociados con la fabricación de las muestras tales como el sinterizado y procesos de enfriamiento, además de que puede haber presencia de impurezas como una segunda fase. Para analizar el efecto de las fronteras de grano sobre los materiales han sido desarrollados varios modelos, los cuales pueden ser divididos en dos tipos:

A).-*Modelos de superficie*. El modelo de capa de Maxwell y el modelo de capas por bloques de Beekmans y Heyne son las representaciones más usuales de este modelo.

1).- El modelo de Maxwell fue el primero en describir las propiedades eléctricas de dos fases de textura de un material, las cuales incluyen dos variantes:

i) Modelo de capas en serie donde dos fases en el material P_1 y P_2 están sobrepuestas en capas paralelas para ser medidas mediante electrodos, Figura 2.19a. El circuito equivalente consiste de una serie de arreglos de elementos RC en serie, Figura 2.19b, de manera que las curvas de impedancia conducen a semicírculos con diámetros R_1 y R_2 en el plano de impedancias.

ii) Modelo de capas en paralelo. En este caso, las capas alternas son perpendiculares con respecto a los electrodos, Figura 2.19c. El circuito es equivalente al de la Figura 2.19d, el cual sólo presenta un proceso de relajación. Este modelo no puede ser resuelto a partir de contribuciones individuales, porque este modelo falla para describir el funcionamiento de este tipo de materiales cerámicos.

2).-El modelo de capas por bloques visualiza a la estructura como un arreglo ordenado de granos de forma cúbica de lado L , separados por planos en las fronteras de grano de espesor l , donde $L \gg l$ (Fig. 2.20a). La corriente, que fluye en una sola dimensión, puede tomar dos trayectorias posibles de conducción, dependiendo de la magnitud relativa del volumen y de la resistencia de las fronteras de grano. Estos son:

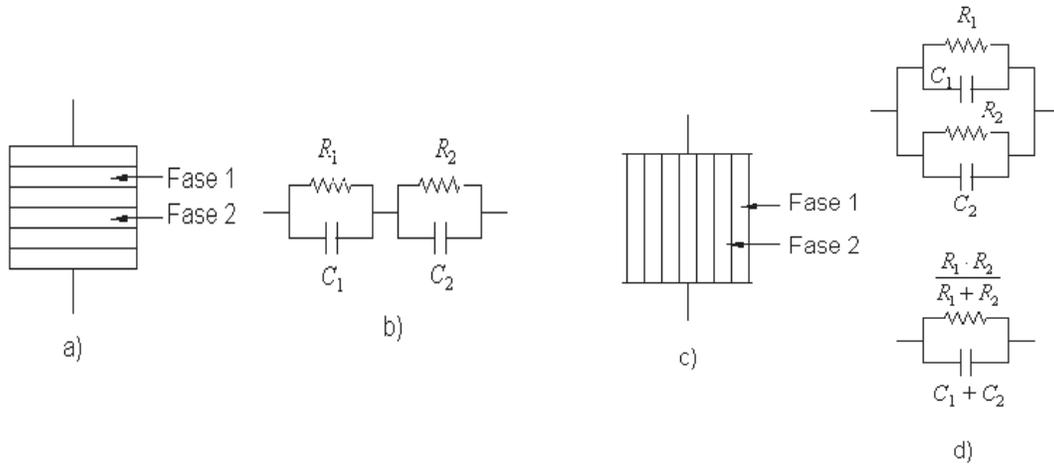


Figura 2.19. a) Modelo de capas en serie y b) Su circuito equivalente asociado. c) Modelo de capas en paralelo y d) Su circuito equivalente asociado ^[37, 39].

i) Conducción por granos con fronteras de grano bloqueadoras: $R_g \gg R_{fg}$ (R_{fg} : frontera de grano, R_g : grano). La conducción ocurre principalmente a través de los granos y atraviesa a las fronteras de grano; la conducción a lo largo de las fronteras de grano es insignificante en este caso, Figura 2.20b. El circuito equivalente es similar al del modelo de capas de Maxwell en serie Figura 2.19b. Una gráfica de impedancias estará caracterizada por dos semicírculos los cuales corresponden a la resistencia de los granos y de las fronteras de grano, cuyos diámetros R_{fg} y R_g se localizarán en alta y baja frecuencia, respectivamente.

ii) Baja resistividad en granos con alta conductividad en fronteras de grano: Cuando $R_{fg} \gg R_g$ la conducción ocurre principalmente a lo largo de las fronteras de grano, siguiendo la trayectoria (ii) Figura 2.20b. Este modelo es equivalente al modelo de Maxwell de capas mostrado en la Figura 2.19c con el circuito equivalente dado en la Figura 2.19d. La impedancia presentará sólo un semicírculo con información limitada acerca de la estructura ^[37, 39].

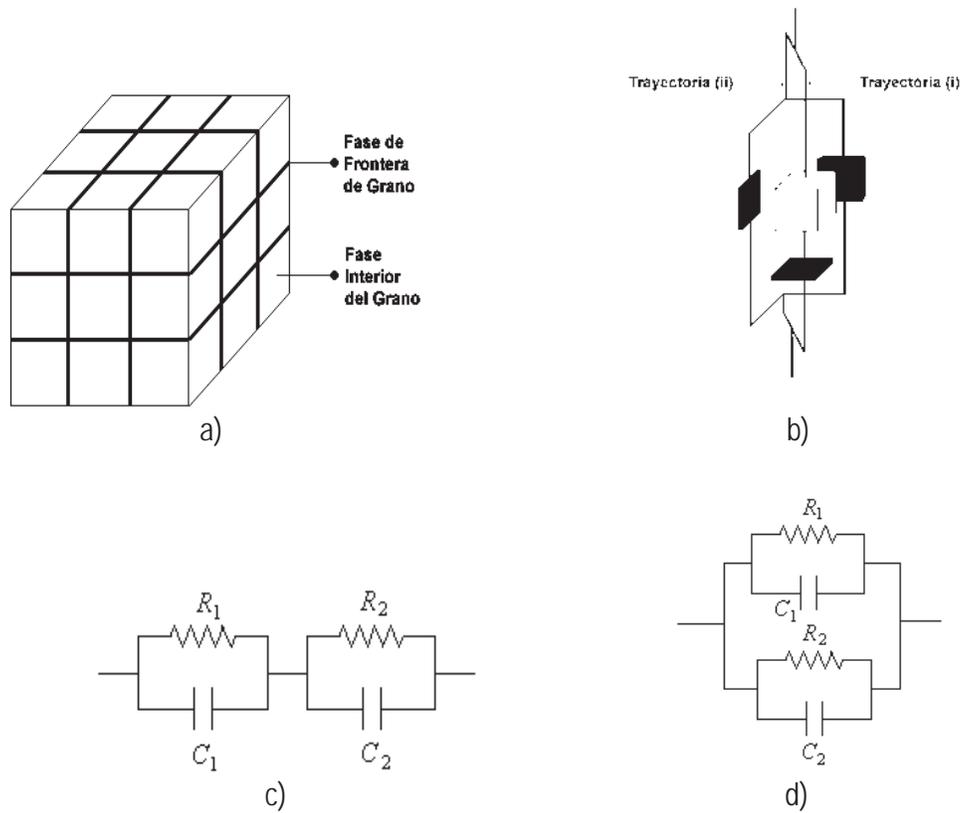


Figura 2.20. a) Microestructura en el modelo de capas por bloques, b) Dos posibles trayectorias en el modelo, c) Circuito equivalente cuando $R_g \gg R_{fg}$ y d) Circuito equivalente cuando $R_g \ll R_{fg}$ [39].

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento realizado para la implementación de la técnica de aleado mecánico en la producción de óxidos cerámicos tipo pirocloro en el sistema $A_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$ en donde $A = Gd$ e Y , y $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ y 1 . En donde, como principal objetivo, es el de encontrar el tiempo de procesamiento mediante varios ensayos para obtener la estructura $A_2Ti_2O_7$ ($x=0$), posteriormente, en base a los resultados obtenidos, se procederá a la sustitución del Ti por Zr . También, se presenta una breve descripción de las pruebas realizadas para su caracterización. En la Figura 3.1 se muestra un diagrama de flujo del desarrollo experimental:

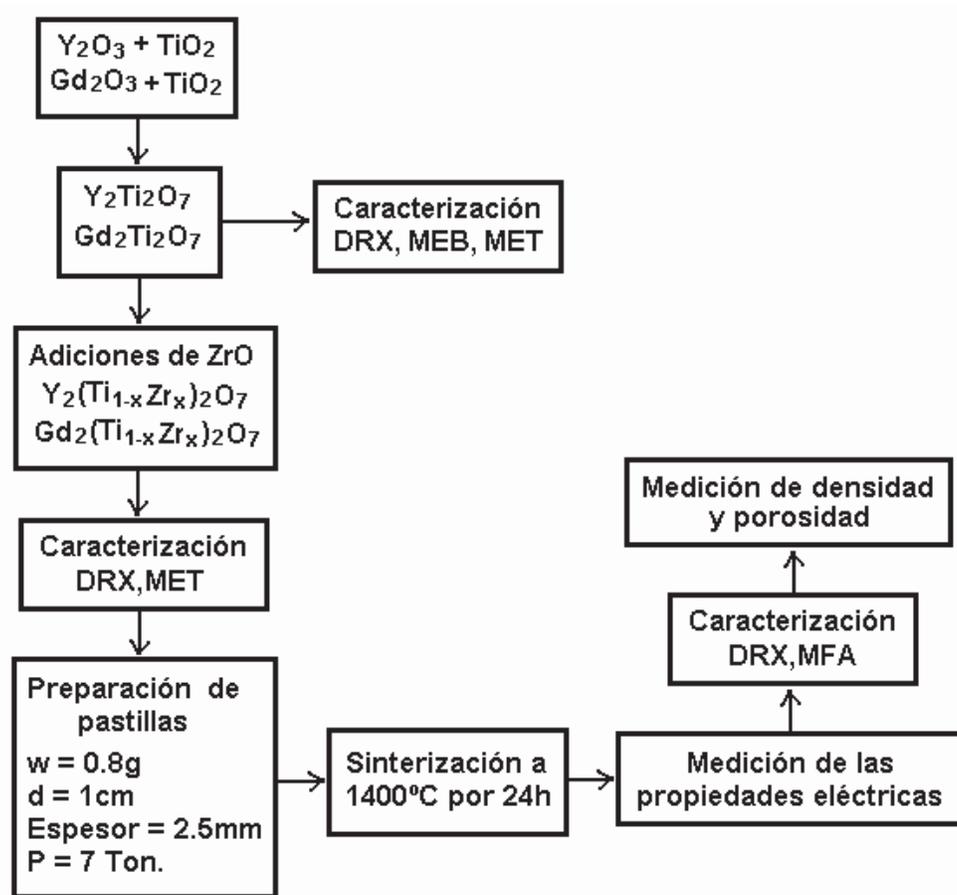


Figura 3.1. Diagrama de flujo del proceso experimental.

3.1.-Materia Prima

Los reactivos utilizados en el presente trabajo, son presentados en la siguiente tabla:

Tabla 3.1. Reactivos utilizados.

| Reactivo | Formula | Marca | Pureza |
|----------------------|----------------|-----------------|--------|
| Oxido de Itria | Y_2O_3 | Unocal Molycorp | 99.9% |
| Oxido de Gadolinio | Gd_2O_3 | Aldrich | 99.9% |
| Oxido de Titanio | TiO_2 | Aldrich | 99.8% |
| Oxido de Zirconio | ZrO_2 | Aldrich | 99.9% |
| Ácido Acético | CH_3COOH | J.T. Baker | 99.7% |
| Alcohol isopropílico | $CH_3CHOHCH_3$ | Mallinckrodt | 99.9% |

Con el fin de obtener una mezcla homogénea de los polvos iniciales para la obtención de los compuestos $Y_2Ti_2O_7$ y $Gd_2Ti_2O_7$, se pesaron tomando en cuenta la relación estequiométrica los óxidos simples y se mezclaron mediante agitación magnética a 400rpm en un vaso de precipitados con alcohol isopropílico durante 2 h, Figura 3.2. Posteriormente, la mezcla se secó a 90°C para obtener nuevamente polvos, con los cuales se trabajaron en el Molino Planetario de Bolas.

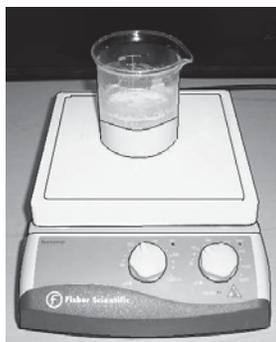


Figura 3.2. Parrilla eléctrica con agitación magnética.

3.2.-Aleado Mecánico.

La síntesis se llevó a cabo en un Molino Planetario de Bolas 400 tipo MA, marca Retsch el cual cuenta con cuatro estaciones de molienda, que posibilita

procesar muestras simultáneas y variar algunos parámetros de molienda, Figura 3.3a. El principio de funcionamiento del Molino Planetario de bolas se basa en el movimiento rotatorio relativo entre el contenedor de molienda y el “disco sol”. El contenedor de molienda (que está montado sobre el disco sol) gira sobre su propio eje, y en dirección opuesta al disco sol, Figura 3.3b. El movimiento de las bolas produce altas energías de pulverización. Cuanto más alto es el cociente de la velocidad, se genera más energía. Por ejemplo, un cociente de 1:-1 significa que cuando uno mide el tiempo en que el disco sol da un giro, el contenedor de molienda también gira exactamente una vez en dirección contraria. Para metales dúctiles, el cociente de velocidad de 1:-2 es completamente adecuado en la mayoría de los casos, sin embargo, se requiere de mayor energía para los materiales duro-frágiles cuyo cociente de velocidad es de 1:-2.5 o 1:-3.0; lo cual es posible en este molino.

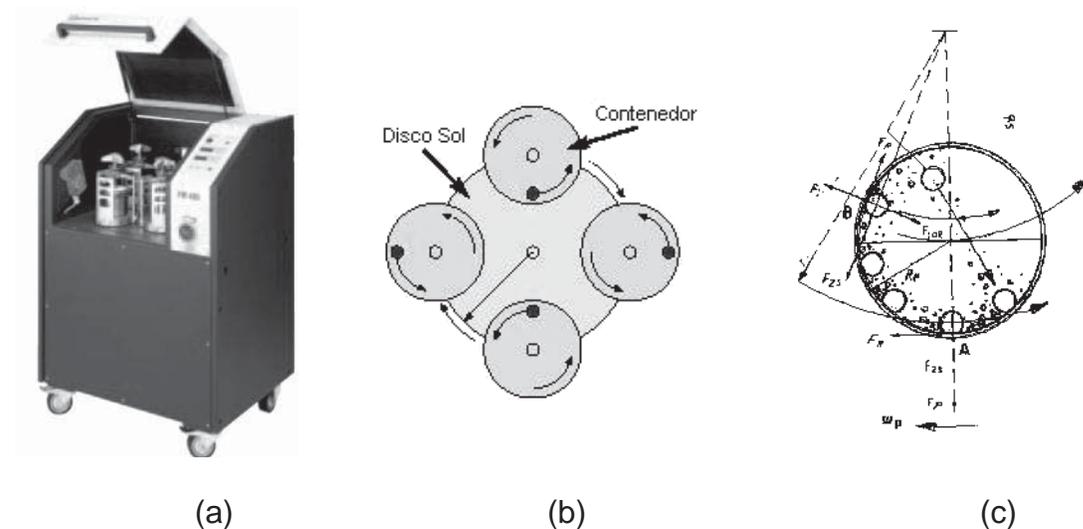


Figura 3.3. Molino Planetario de Bolas 400 tipo MA; a) Estaciones de molienda, b) Orientación de giro de los contenedores de molienda con respecto al disco sol, c) Diagrama de fuerzas dentro del contenedor^[40].

Las diferencias que ocurren entre la velocidad de la pared del contenedor y las bolas, Figura 3.3c; da lugar a grandes fuerzas de fricción que actúan en la muestra, como las Fuerzas de Coriolis que actúan en las bolas y las desplaza por las paredes del contenedor, las bolas entonces trituran a través del interior del contenedor de molienda e impactan contra la muestra en la pared opuesta del contenedor. La

combinación de las fuerzas de impacto y fricción, dan como resultado, un alto grado de pulverización ^[40].

La molienda mecánica es un proceso complejo y por ello su optimización involucra un cierto número de variables. Con el objetivo de simplificar el trabajo se decidió fijar la mayor parte de los parámetros experimentales de la molienda y variar solamente el tamaño del medio de molienda, velocidad de molienda y tiempo de molienda tomando en cuenta la literatura revisada y las recomendaciones del equipo ^[41].

A continuación se muestran los parámetros establecidos:

Variables Fijas:

- Tipo de molino:
Molino Planetario 400 tipo MA
- Tipo y volumen del contenedor:
Contenedor de óxido de zirconio de 50ml de capacidad.
- Tipo del medio de molienda:
Bolas de zirconia
- Relación peso de bolas a peso de material:
10:1 (33gr de bolas/ 3.3gr de muestra)
- Volumen de llenado del contenedor :
20 %.
- Tipo de molienda:
Seco
- Dirección de rotación de los contenedores:
2 direcciones.
- Temperatura de molienda:
Ambiente.
- Atmósfera de molienda:
Ambiente.

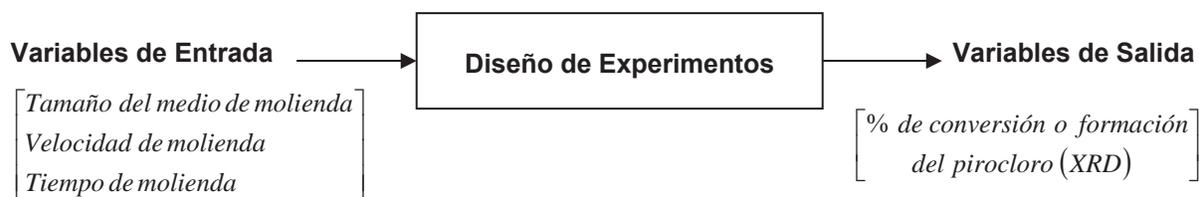


Tabla 3.II. Variables de entrada.

| Variables de Entrada | Nivel bajo | Nivel alto |
|------------------------------|----------------|------------|
| Velocidad de molienda | 350 rpm | 380 rpm |
| Tamaño del medio de molienda | 0.5 y 1 cm | 0.5 y 1 cm |
| Tiempo de molienda en hrs. | 5, 10, 15 y 20 | |

Dependiendo de los resultados obtenidos por la técnica de difracción de rayos-X se decidirá cuales variables de entrada se fijarán para la obtención de los pirocloros. Para fijar dichas variables se decidió trabajar únicamente con el compuesto $Y_2Ti_2O_7$.

3.3.-Obtención de las Soluciones Sólidas $Y_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$ y $Gd_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$.

Una vez obtenido indicios de la estructura del pirocloro en la etapa anterior y ya estando fijos todos los parámetros de molienda se procedió a la obtención de las soluciones sólidas con el objetivo de poder estudiar la variación de la conductividad en dichas soluciones. A continuación, en la tabla 3.III, se observan las composiciones a procesar.

Tabla 3.III. Composiciones de Zr.

| | | | | | | |
|--------------------------------|---|-----|-----|-----|-----|---|
| Contenido de Ti 1-x | 1 | 0.9 | 0.7 | 0.5 | 0.3 | 0 |
| Contenido de Zr x | 0 | 0.1 | 0.3 | 0.5 | 0.7 | 1 |

3.4.- Preparación de Pastillas.

Una vez obtenidos los productos deseados, el polvo se prensó en una prensa hidráulica marca Gimsa, Figura 3.4b, para obtener pastillas de 10 mm de diámetro

para lo que se utilizó un dado metálico de acero templado, Figura 3.4a. El prensado se hizo en frío aplicando una carga uniaxial de 7 ton métricas = 182 kg/mm^2 (1.78 GPa). El espesor promedio de las pastillas resultó ser de $2.5 \text{ mm} \pm 0.05$. Las variables experimentales manejadas en la sinterización de polvos cerámicos prensados son la velocidad de calentamiento, tiempo y temperatura del tratamiento térmico.

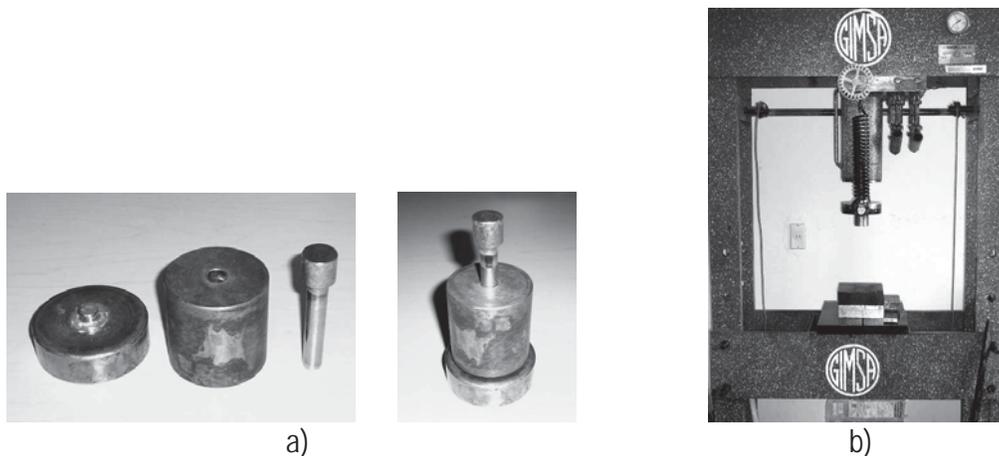


Figura 3.4. Prensado; a) Dado de acero templado, b) Prensa hidráulica marca Gimsa.

La velocidad de calentamiento determina en gran medida la porosidad final del polvo compactado, de tal forma, que una velocidad lenta favorece una buena densificación y por lo tanto una baja porosidad. El tamaño de partícula final está determinado por el tiempo y la temperatura de calentamiento aunque de estos dos parámetros, el segundo es el que tiene mayor influencia ya que el crecimiento de grano se produce pseudo exponencialmente con la temperatura y linealmente con el tiempo de calentamiento^[42].

Los parámetros experimentales seleccionados para este trabajo son: dos rampas de calentamiento hasta llegar a una temperatura de 1400°C y permanecer en ella durante 24 h.

Primera rampa de calentamiento: Se inicia con una velocidad de calentamiento de $35^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta llegar a la temperatura de 900°C .

Segunda rampa de calentamiento: Una vez estabilizada la temperatura de 900°C, se eleva nuevamente la temperatura 50°C/min, hasta llegar a los 1400°C, Figura 3.5, permaneciendo a está temperatura de sinterización durante 24 h, en una atmósfera de aire y enfriado gradual hasta temperatura ambiente.

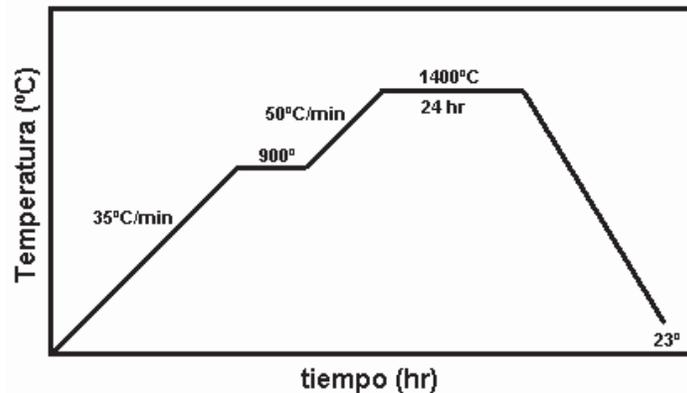


Fig. 3.5. Ciclo de tratamiento térmico para las pastillas.

3.5.- Métodos de Caracterización de los Polvos y Pastillas.

La caracterización de los polvos y pastillas es importante en principio para determinar el tiempo óptimo de procesamiento, y principalmente, para conocer la constitución de las fases presentes, conocer su microestructura y observar la morfología y tamaño de partícula. Para ello, las técnicas utilizadas fueron Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía de Fuerza Atómica y Microscopía electrónica de Transmisión.

3.5.1.- Análisis por difracción de rayos-X.

Para el caso particular de este proyecto esta técnica se utilizó para dar seguimiento a la evolución de las fases presentes al incrementar en el tiempo de molienda, identificando los productos obtenidos, analizando el efecto de la composición química (sustitución parcial de titanio por zirconio) en la estructura cristalina de las muestras recién procesadas y después de sinterizadas. Para ello, se usó un difractómetro modelo Siemens D5000, empleando una radiación de CuK_α ($\lambda =$

1.5406 Å), realizando un barrido de 20° a 90°, con tamaño de paso de 0.02° y tiempo entre pasos de 2 segundos.

Principio de operación:

Básicamente, la técnica por difracción de rayos X consiste en hacer incidir un haz de rayos-X de longitud de onda conocida (generalmente 1.5406 Å que corresponde a CuK_α) sobre la muestra a analizar y estudiar la forma en la que el haz es difractado, lo cual depende del arreglo atómico que presenta su estructura cristalina. El diagrama de difracción que se obtiene, también llamado difractograma o patrón de difracción, consiste de una serie de picos (reflexiones) que tienen diferente altura (intensidad). La intensidad de las reflexiones se grafica en el eje de las ordenadas y el ángulo de difracción medido, 2θ, a lo largo de las abscisas. Cada reflexión corresponde a los rayos-X difractados por una familia específica de planos en la muestra. La expresión que relaciona las posiciones de las reflexiones (2θ) con las distancias entre los planos de la red cristalina (*d*), es conocida como ley de Bragg^[43]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Ec. 3.1})$$

donde: λ es la longitud de onda de la radiación incidente. La intensidad de las reflexiones es proporcional al número de fotones de una energía particular que han sido cuantificados por el detector para cada valor del ángulo 2θ, y normalmente, se expresa en unidades arbitrarias debido a la dificultad en medir la intensidad absoluta.

3.5.2.- Microscopia electrónica de barrido.

Esta técnica se empleó en con el fin de determinar la morfología y tamaño aproximado de grano. Los análisis se realizaron en un equipo JEOL Scanning Microscope modelo JSM-6400, a las muestras a inspeccionar se les aplicó un recubrimiento de plata con una metalizadora para asegurar una superficie conductora y permitir la observación estructural.

Principio de operación.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de análisis muy poderosa que permite la observación y caracterización de materiales heterogéneos orgánicos e inorgánicos y de superficies a escalas locales. El área o el micro-volumen a analizar es barrido con un fino haz de electrones monocromático, el cual puede ser estático o con movimiento a través de la superficie del espécimen. Las señales producidas cuando el haz de electrones invade la superficie del espécimen son obtenidas a partir de volúmenes de emisión específica dentro de la muestra y pueden ser utilizadas para evaluar características tales como composición, topografía de la superficie, cristalografía, entre otras.

Interacciones complejas entre los electrones del haz y los átomos del espécimen producen una gran variedad de radiaciones. En microscopía electrónica de barrido, las señales de mayor interés son los electrones secundarios y los electrones retro-dispersados, a medida que el haz de electrones recorre la superficie, las señales varían de acuerdo a su topografía. La emisión de electrones secundarios está limitada a volúmenes cercanos al área de impacto del haz, permitiendo la obtención de imágenes de mayor resolución ^[44].

3.5.3.- Microscopía de fuerza atómica.

La topografía superficial de las pastillas procesadas se analizó mediante un microscopio de fuerza atómica JEOL JSPM-4210, utilizando un cantiliver de silicio (μ mash) con radio de curvatura menor a 10 nm, altura de la punta de 15-20 μ m, ángulo cónico de la punta completa menor a 20° y lado reflectivo cubierto con Al.

Principio de operación:

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nanoNewton) a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie de un *cantiliver* muy sensible, Figura 3.6, terminado en una punta con un cristal de forma piramidal, usualmente duro.

La fuerza atómica, evidente cuando el cantilever está muy próximo a la superficie de la muestra, se detecta a través de la torsión de este. La dirección del haz láser reflejado por la parte posterior del cantilever cambia con la torsión del mismo.

La longitud del cantiliver es de 200um, y tiene una punta muy aguda de cristal en el extremo. La muestra es movida en el barrido en las tres direcciones, mientras el cantiliver traza la superficie de la muestra en detalle. Todos los movimientos son controlados por una computadora.

La resolución del instrumento es menor de 1nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios aumentos ^[45, 46].

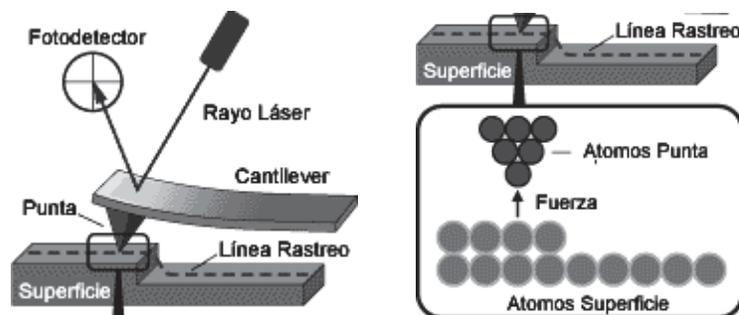


Figura 3.6. Detección del movimiento del AFM ^[46].

3.5.4.- Microscopía electrónica de transmisión.

La morfología y tamaño de partícula de los polvos fueron química y microestructuralmente caracterizados usando un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo PHILIPS TECNAI F20. Equipado con un sistema microanalizador EDS EDAEX. Siendo uno de los principales objetivos el caracterizar el material se emplearon técnicas tales como campo claro y microscopía de alta resolución.

Principio de operación.

La microscopía electrónica de transmisión convencional (CTEM) y en las

modalidades de transmisión y barrido (STEM) permite tener amplia información estructural de los materiales como consecuencia de la interacción; radiación-materia y de los fenómenos de óptica física y geométrica que se dan, cuando un haz de electrones se propaga a lo largo de la columna del microscopio. Uno de los fenómenos más importantes que ocurren es el de la difracción electrónica, mediante la cual, se llega a conocer, con plenitud de detalles, la estructura cristalográfica de los sólidos. Así mismo, cuando se tienen imágenes de alta resolución, la transformada rápida de Fourier de zonas muy pequeñas de las imágenes permite obtener información estructural a nivel de las nano-fases identificables en cada imagen ^[47].

3.5.5.-Espectroscopía de Impedancias (IS).

Esta técnica se empleó para medir las propiedades eléctricas de las muestras (pastillas) utilizando electrodos de oro/platino, unidos a la muestra con pasta de platino, el analizador de impedancia utilizado fue un Hewlett-Packard HP4192A, con un rango de frecuencia de 5 Hz a 13 MHz, Figura 3.7.

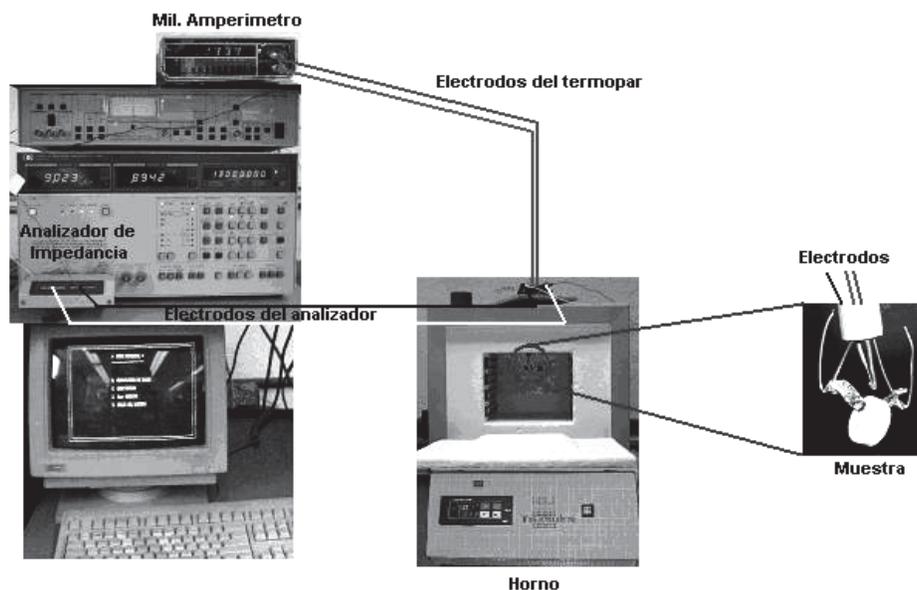


Figura 3.7. Esquema del arreglo utilizado para el estudio del comportamiento eléctrico a través de mediciones C.A.

Las propiedades eléctricas fueron evaluadas utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancia (IS), en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Las mediciones de impedancia fueron realizadas en intervalos de 30 min, con el fin de garantizar el equilibrio térmico en un rango de temperaturas de 400° a 900°C. La conductividad alterna de las pastillas fue obtenida por los datos de impedancia usando la relación:

$$\sigma_{(w)} = \frac{t}{AZ} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

donde Z' es la parte real de la impedancia, t y A son el espesor y área de la pastilla, respectivamente.

Los datos del IS pueden ser analizados usando cuatro diferentes formalismos complejos, cada uno de los cuales consiste de componentes reales e imaginarios:

$$\text{Impedancia compleja } Z^*_{(w)} = Z' - jZ'' = R_s - \frac{j}{wC_s} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

$$\text{Admitancia compleja } Y^*_{(w)} = Y' + jY'' = \frac{1}{R_p} + jwC_p \quad (\text{Ec. 3.4})$$

$$\text{Permisividad compleja } \varepsilon^*_{(w)} = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (\text{Ec. 3.5})$$

$$\text{Módulo complejo } M^*_{(w)} = M' + jM'' \quad (\text{Ec. 3.6})$$

donde R_s y C_s son resistencia y capacitancia en serie, R_p y C_p son resistencia y capacitancia en paralelo. Los parámetros prima y doble prima denotan respectivamente la parte real e imaginaria de los componentes, $w = 2\pi f$, donde f es la amplitud de frecuencia, C_0 la capacitancia de la celda en el vacío y $j = \sqrt{-1}$.

Los formalismos que se interrelacionan son:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = j\omega C_0 Z^* j\omega C_0 \left(\frac{1}{Y^*} \right) \text{ y el Lazo de la tangente } \tan \delta = \frac{Z''}{Z'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{M''}{M'}$$

Los datos también pueden ser representados por gráficos de planos complejos, por ejemplo los componentes imaginarios vs reales con la variable de la frecuencia, o como un gráfico espectroscópico, ejemplo componentes real y/o imaginario como una función del log f .

En general, Z^* es usada para extraer los valores de resistencia y capacitancia. Además un circuito equivalente es requerido para los datos del modelo CIS, el cual representa físicamente varias cargas migratorias y procesos de polarización que ocurren en las muestras policristalinas.

3.6.- Calculo de Densidad y Porosidad.

Se determinó la densidad de los preformados sinterizados utilizando el principio de Arquímedes descrito en la norma ASTM C20-97. Este método implica, primeramente, el peso en seco de la muestra (D). Posteriormente, la muestra se sumerge por dos horas en agua destilada hirviendo y permanece así por un mínimo de 12 horas. Después de este tiempo se pesa la muestra suspendida en agua (S) y después saturada en agua pesando la muestra en aire (W). La porosidad aparente o porosidad abierta (P), la densidad volumétrica (ρ_v) y la densidad relativa (ρ_r) se calculan utilizando las siguientes ecuaciones:

$$P(\%) = \frac{W - D}{V} = \frac{W - D}{W - S} \times 100 \quad (\text{Ec. 3.7})$$

$$\rho_v = \frac{D}{V} = \frac{D}{W - S} \quad (\text{Ec. 3.8})$$

$$\rho_r(\%) = \frac{\rho_v}{\rho_{th}} \times 100 \quad (\text{Ec. 3.9})$$

donde: ρ_{th} es la densidad teórica y V es el volumen exterior.

3.7.- Método Rietveld.

El método de Rietveld, es un método de refinamiento de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de polvos. Por método de refinamiento se entiende que éste necesita de un modelo estructural de partida muy semejante a la estructura real del compuesto, es decir, una idea aproximada de cuáles son las posiciones de los átomos en la celda unitaria.

El método Rietveld se basa en la minimización, por el método de mínimos cuadrados, de la diferencia entre el patrón de difracción observado y el calculado a través de la variación de una serie de parámetros entre los cuales están las posiciones atómicas.

La virtud que tiene el método Rietveld es que analiza el perfil completo y no las intensidades integradas individuales. Es decir, que hace uso de las intensidades punto a punto, y_i y no las intensidades integradas, I_{hkl} . La intensidad integrada, I_{hkl} correspondería, en el caso de que el pico de difracción perteneciese a una sola reflexión, al área debajo del pico de difracción, mientras que la intensidad punto a punto, y_i , corresponde al valor de la intensidad en cada punto del patrón de difracción.

Para poder trabajar con el método Rietveld, los datos de difracción deben estar digitalizados de la siguiente manera: un conjunto de pares $(2\theta_i, y_i)$, donde valores sucesivos de i corresponden a incrementos (pasos) en el ángulo 2θ . Valores típicos para el paso están entre 0.01 y 0.05° . La cantidad minimizada en el refinamiento Rietveld es el residual S_y , dado por la ecuación 3.5:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{c,i})^2 \quad (\text{Ec. 3.10})$$

donde $w_i = 1/y_i$, y_i es la intensidad observada en el paso i e $y_{c,i}$ es la intensidad calculada en ese punto.

El proceso de refinamiento Rietveld ajustará los parámetros refinables hasta que el residual (S_y) sea minimizado. El mejor ajuste obtenido en cada caso dependerá de varios factores, por ejemplo: si el modelo es adecuado o si ha alcanzado un mínimo local en lugar del mínimo global ^[48].

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos del desarrollo experimental presentado en el capítulo anterior. Mediante el análisis de difracción de rayos-X se muestra la evolución de las fases sintetizadas mecanoquímicamente con los diferentes tiempos de molienda así como la variación de los parámetros de celda; también se presentan micrográficas obtenidas por MEB donde se observa la morfología y tamaño de partícula de los polvos recién procesados y por MFA para las pastillas sinterizadas, adicionalmente, por MET se obtuvieron micrográficas de alta resolución y por último se analizó la conductividad iónica de los sistemas en estudio por IS.

4.1.-Síntesis de $Y_2Ti_2O_7$.

Nivel bajo: Con el objetivo de fijar las variables de la molienda, se seleccionó la mezcla $Y_2O_3:2TiO_2$ y se estudió su evolución por difracción de rayos-X. En la Figura 4.1, se muestra el difractograma de la mezcla de partida en donde se han identificado e indexado las reflexiones características, tanto del Y_2O_3 cúbico (JCPDS No. 43-0661), como de la forma tetragonal del TiO_2 , conocida como Anatasa (JCPDS No. 21-1272), además, se puede observar que no hubo reacción química durante el mezclado inicial de los polvos. La Figura 4.2, muestra la evolución del difractograma de la mezcla inicial ($Y_2O_3:2TiO_2$) trabajando a 350 rpm., con un tamaño de bolas de molienda de 0.5 cm. a los diferentes tiempos de molienda. Como se puede apreciar en este difractograma después de cinco horas de molienda las reflexiones características de los óxidos de partida ya no son visibles. La transformación de los reactivos de partida a otras formas cristalinas diferentes (polimorfos), particularmente, el de la Anatasa a Rutilo no fue posible apreciar y confirmar ya que sus reflexiones características: $\{110\}$ en $2\theta = 27.446^\circ$, $\{101\}$ $2\theta = 36.085^\circ$ y $\{211\}$ en $2\theta = 54.322^\circ$ (JCPDS No. 21-1276), no aparecen.

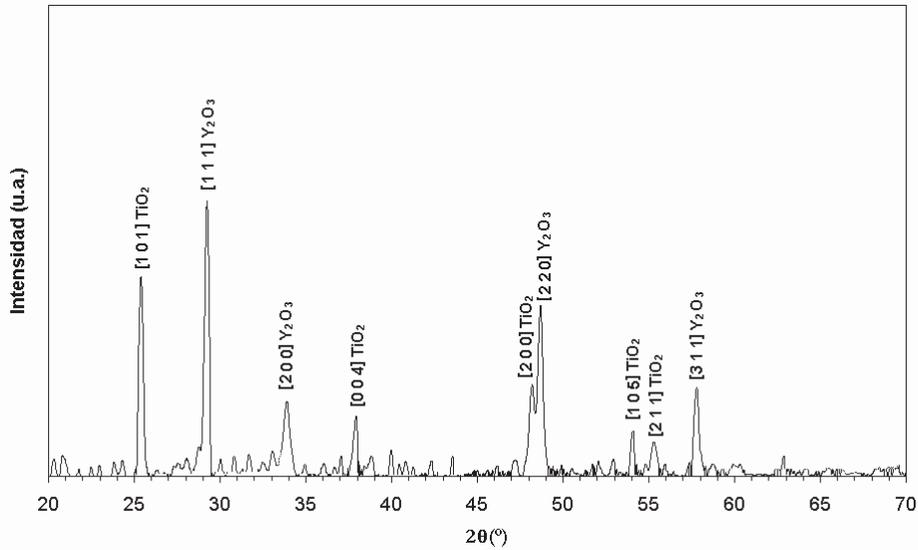


Figura 4.1. Difractograma de la mezcla inicial $Y_2O_3:2 TiO_2$ %w.

Para el caso, del Y_2O_3 , se ha descrito que la molienda puede inducir la transformación de la forma cúbica a una monoclinica aunque, en éste trabajo, tampoco se puede apreciar claramente ya que las reflexiones características de poca intensidad del β - Y_2O_3 se encuentran en el rango: $2\theta = 28.610^\circ$ a 32.916° (JCPDS No. 47-1274) y la principal reflexión del producto $Y_2Ti_2O_7$, la $\{222\}$, aparece en $2\theta = 30.652^\circ$ (100%), traslapándose con las anteriores.

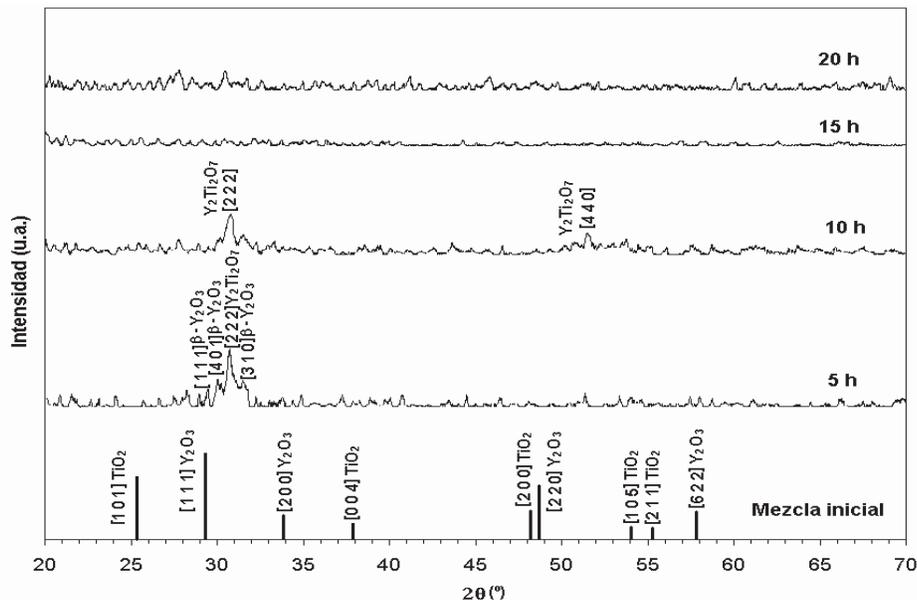


Figura 4.2. Difractograma de la mezcla inicial $Y_2O_3:2TiO_2$ %w y su evolución a diferentes tiempos de molienda; trabajando a 350 rpm y un tamaño de bolas de molienda de 0.5 cm.

Después de diez horas de molienda, se alcanza a observar la ausencia de los polimorfos y reactivos de partida, teniendo la aparición de varias reflexiones de poca intensidad del producto $Y_2Ti_2O_7$: la $\{222\}$ en $2\theta = 30.652^\circ$ (100%), la $\{400\}$ $2\theta = 35.549^\circ$ (30%), la $\{440\}$ $2\theta = 51.142^\circ$ (60%) y la $\{622\}$ $2\theta = 60.822^\circ$ (50%) (JCPDS No. 42-0413). Después de quince horas de molienda se observa una amorfización del producto debido al aglomeramiento de los polvos en el contenedor de molienda.

Trabajando con bolas de molienda de tamaño de 1 cm. (350 rpm), podemos apreciar claramente en la Figura 4.3, la formación de la estructura piroclórica $Y_2Ti_2O_7$ a partir de las diez horas de procesamiento, observando únicamente un ensanchamiento en las reflexiones característica, debido a la pérdida de cristalinidad o reacción química y la disminución del tamaño de partícula; por otra parte, no se observó presencia de polimorfos de la mezcla de partida mencionados anteriormente. Después de las quince horas de molienda la única estructura identificada es la del pirocloro $Y_2Ti_2O_7$.

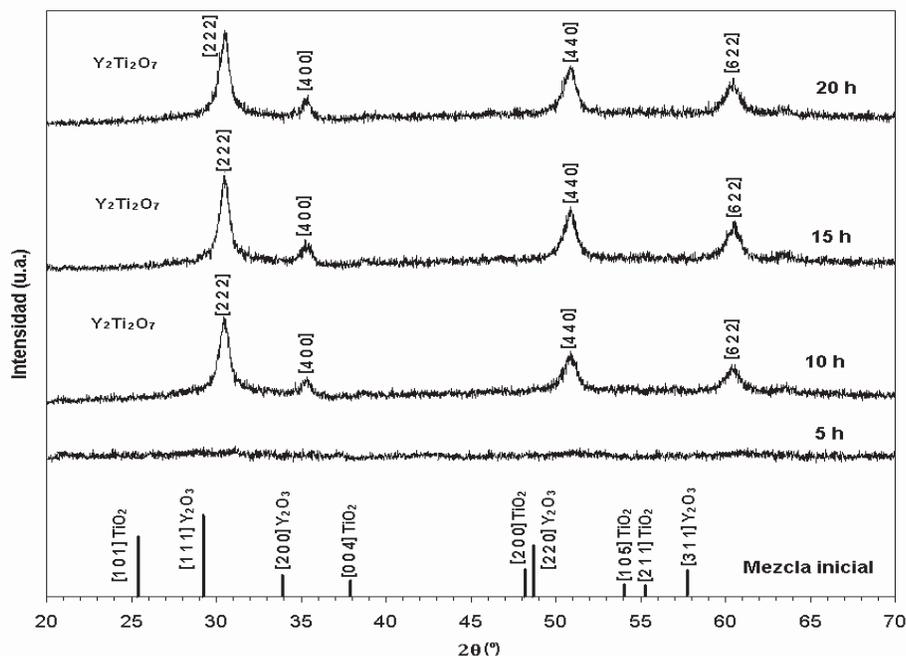


Figura 4.3. Difractograma de la mezcla inicial $Y_2O_3:2TiO_2$ %w y su evolución a diferentes tiempos de molienda; trabajando a 350 rpm y un tamaño de bolas de molienda de 1 cm.

Nivel alto: Como se puede observar en la Figura 4.4, y después de cinco horas de molienda, la formación de un agregado de partículas debido a la gran fuerza

centrífuga que se ejerce al trabajar con 380 rpm, impide trabajar con la mezcla inicial.



Figura 4.4. Agregado de partículas trabajando a 380 rpm, en un tiempo de 5 hrs. de molienda y con bolas de molienda de 0.5 cm.

De acuerdo a los resultados presentados hasta el momento, se decidió suspender la molienda para una velocidad de trescientas ochenta revoluciones por minuto ya que además de tener un agregado de partículas, el trabajo ejercido por el Molino es mayor a lo recomendado en el manual de operación.

De lo anterior, se tomó la decisión de trabajar únicamente a un nivel bajo y además se determinó hacer un último experimento para el caso en que se tiene un tamaño de medio de molienda de 1 cm. y trabajar a un tiempo de molienda de doce horas, con la finalidad de poder observar, si es posible, obtener la estructura piroclórica $Y_2Ti_2O_7$ como sucede a las 15 y 20 hrs. de molienda.

Como se puede apreciar en la Figura 4.5, se obtiene la fase $Y_2Ti_2O_7$ a las doce horas de molienda lográndose reducir el tiempo de procesamiento en tres horas para la obtención de dicha estructura.

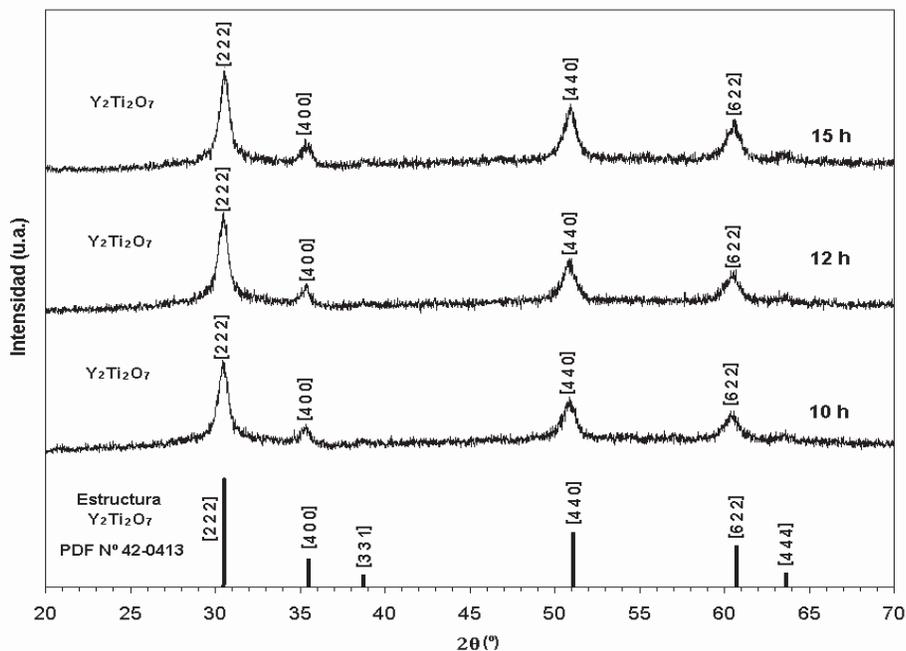


Figura 4.5 Difractograma de la estructura $Y_2Ti_2O_7$, comparando antes y después de las doce horas de molienda; trabajando a 350 rpm y un tamaño de bolas de molienda de 1 cm.

4.2.-Síntesis de $Gd_2Ti_2O_7$.

De acuerdo a los resultados obtenidos hasta esta etapa de los experimentos, podemos establecer las variables de procesamiento en:

- Velocidad de molienda:
350 rpm.
- Tamaño del medio de molienda:
1 cm.
- Tiempo de molienda:
5, 10, 12, 15 y 20 hrs.

La Figura 4.6, muestra el difractograma de la mezcla inicial $Gd_2O_3:2TiO_2$ en donde se han indexado las reflexiones más importantes tanto del TiO_2 (Anatasa), como de la forma cúbica del Gd_2O_3 (JCPDS No. 43-1014), observándose también que no hubo reacción química durante el mezclado inicial de los polvos.

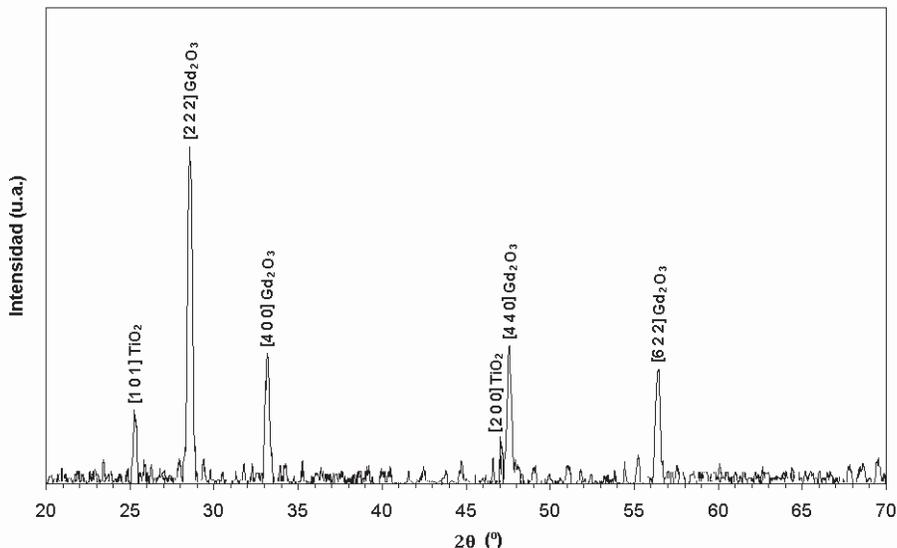


Figura 4.6. Difractograma de la mezcla inicial $Gd_2O_3:2 TiO_2$ %w.

En la Figura 4.7, se muestra la evolución de la mezcla inicial ($Gd_2O_3:2TiO_2$). Como se puede apreciar en este difractograma después de cinco horas de molienda las reflexiones características de los óxidos de partida ya no son visibles. La molienda mecánica induce la transformación polimórfica del Gd_2O_3 desde la forma cúbica a la monoclinica cuya formación se alcanza a percibir mediante la aparición de reflexiones de baja intensidad localizados en $2\theta = 27.177^\circ$ a $2\theta = 32.427^\circ$ (JCPDS No. 42-1465). Después de diez y doce horas de procesamiento la forma monoclinica del Gd_2O_3 se encuentra presente, aunque se observa la aparición de algunas de las reflexiones características del producto $Gd_2Ti_2O_7$ localizadas en: $\{222\}$ en $2\theta = 30.377^\circ$ (100%), $\{400\}$ en $2\theta = 50.641^\circ$ (45%) y en $\{622\}$ $2\theta = 60.194^\circ$ (35%), (JCPDS No. 23-0259). Conforme aumenta el tiempo de molienda (15 y 20 hrs) es imposible identificar las estructuras cristalinas debido al gran aumento de amorfización en la estructura.

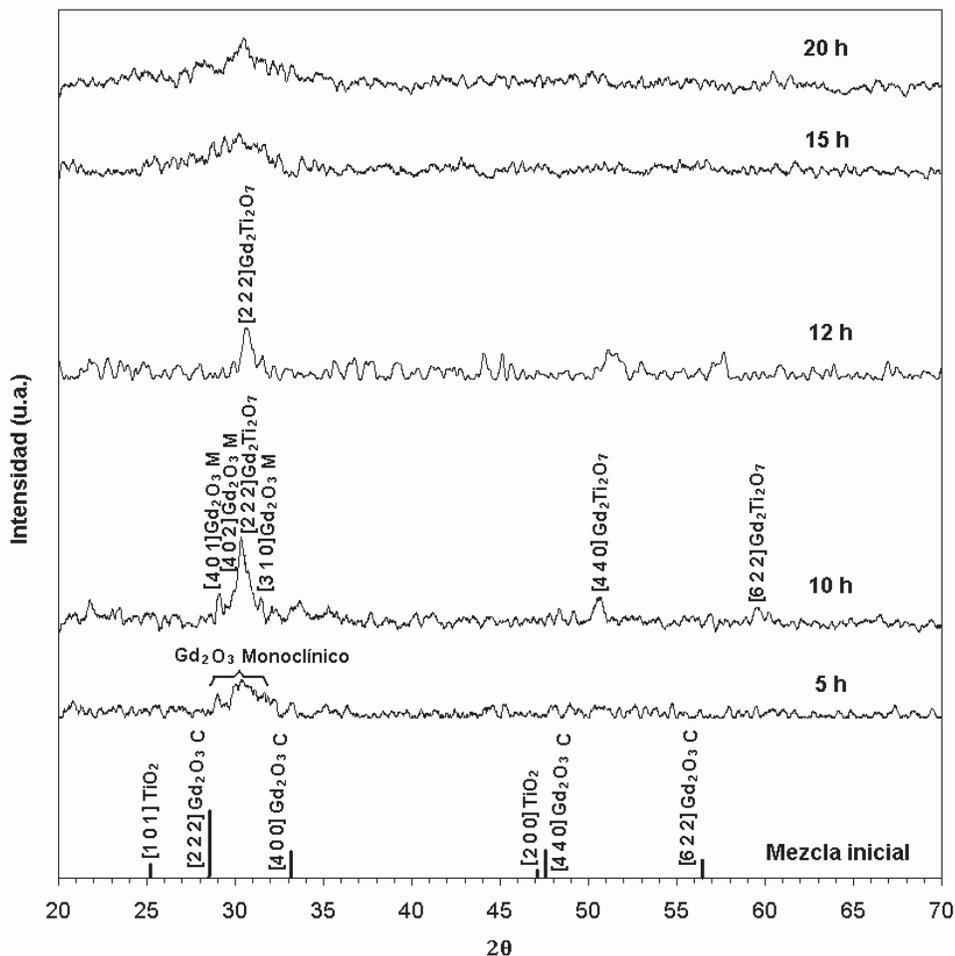


Figura 4.7. Difractograma de la mezcla inicial $Gd_2O_3:2TiO_2$ %w y su evolución a diferentes tiempos de molienda; trabajando a 350 rpm y un tamaño de bolas de molienda de 1 cm.

4.3.-Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido y Transmisión de los Compuestos $Y_2Ti_2O_7$ Y $Gd_2Ti_2O_7$.

Los análisis por MEB y MET permiten visualizar la microestructura y el tamaño de partícula. La examinación microscópica de los polvos iniciales indica que el TiO_2 tiene tamaño nanométrico y su forma es esférica mientras que el Y_2O_3 y el Gd_2O_3 están en el orden de los micrones y las partículas son facetadas como se muestra en las micrografías de la Figura 4.8.

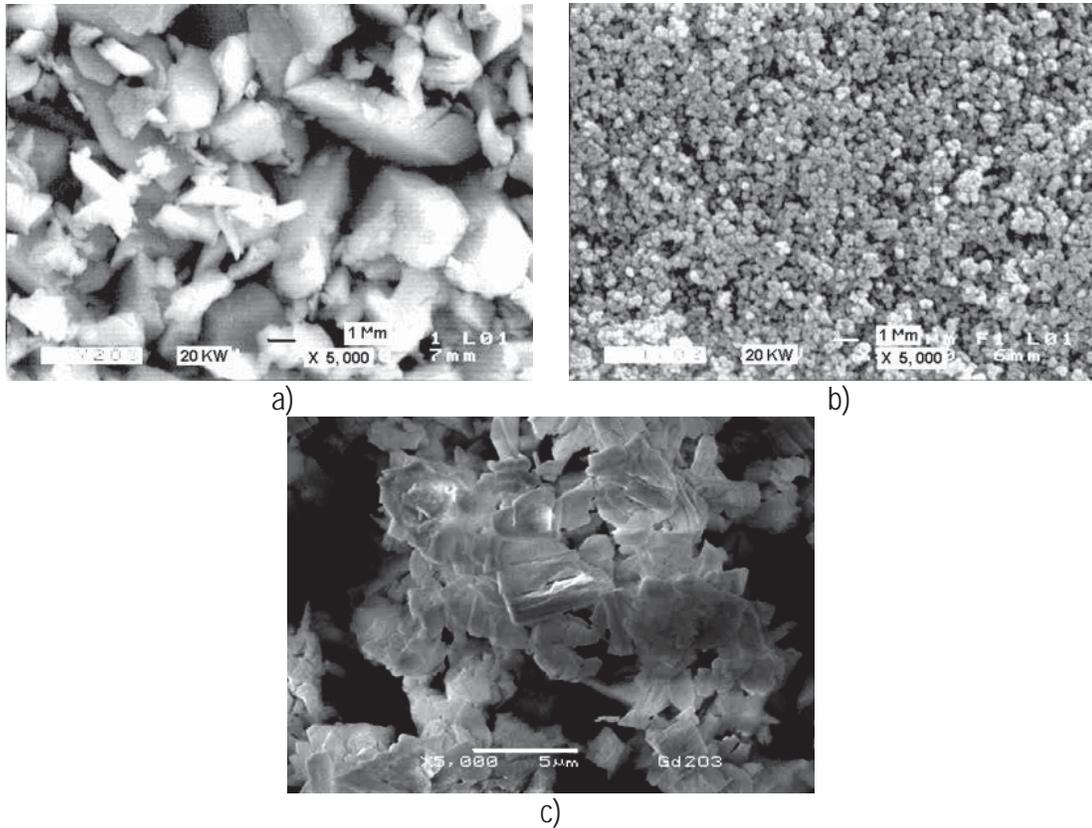


Figura 4.8. Micrografías de los polvos iniciales 5,000 x; a) Y_2O_3 , b) TiO_2 y c) Gd_2O_3 .

De la Figura 4.9 se observa que después de las doce horas de molienda las partículas tienden a formar agregados de forma esférica y de tamaño variable que van de cinco micrómetros a menos de una micra.

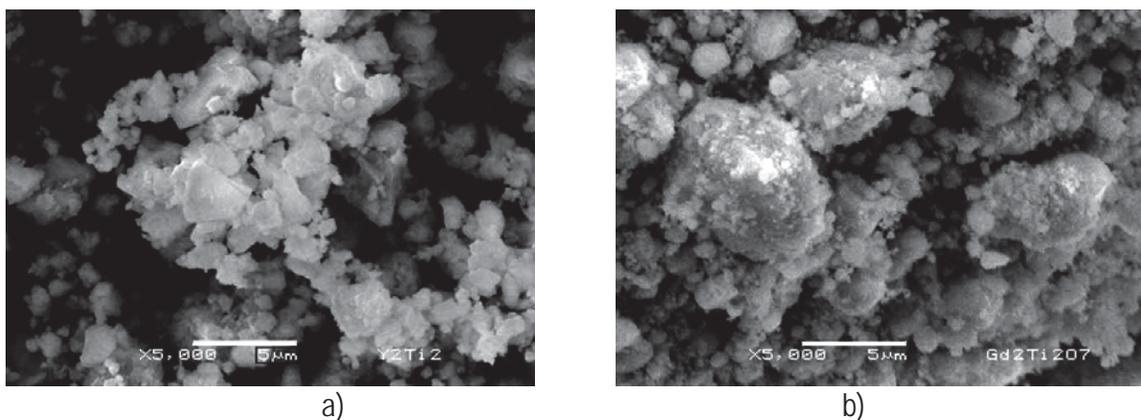


Figura 4.9. Micrografías de los polvos obtenidos a 12 h de molienda, (5,000 x); a) $Y_2Ti_2O_7$, b) $Gd_2Ti_2O_7$.

El análisis realizado por microscopía electrónica de transmisión nos permite visualizar detalladamente las partículas, indicándonos, tal como lo muestran las imágenes de la Figura 4.10, que el tamaño de partícula para el compuesto $Y_2Ti_2O_7$, es alrededor de los cincuenta nanómetros, y para el compuesto $Gd_2Ti_2O_7$, alrededor de los veinte nanómetros, esto en base al aspecto que presentan las orillas de las partículas donde se observa que se trata de aglomerados de partícula.

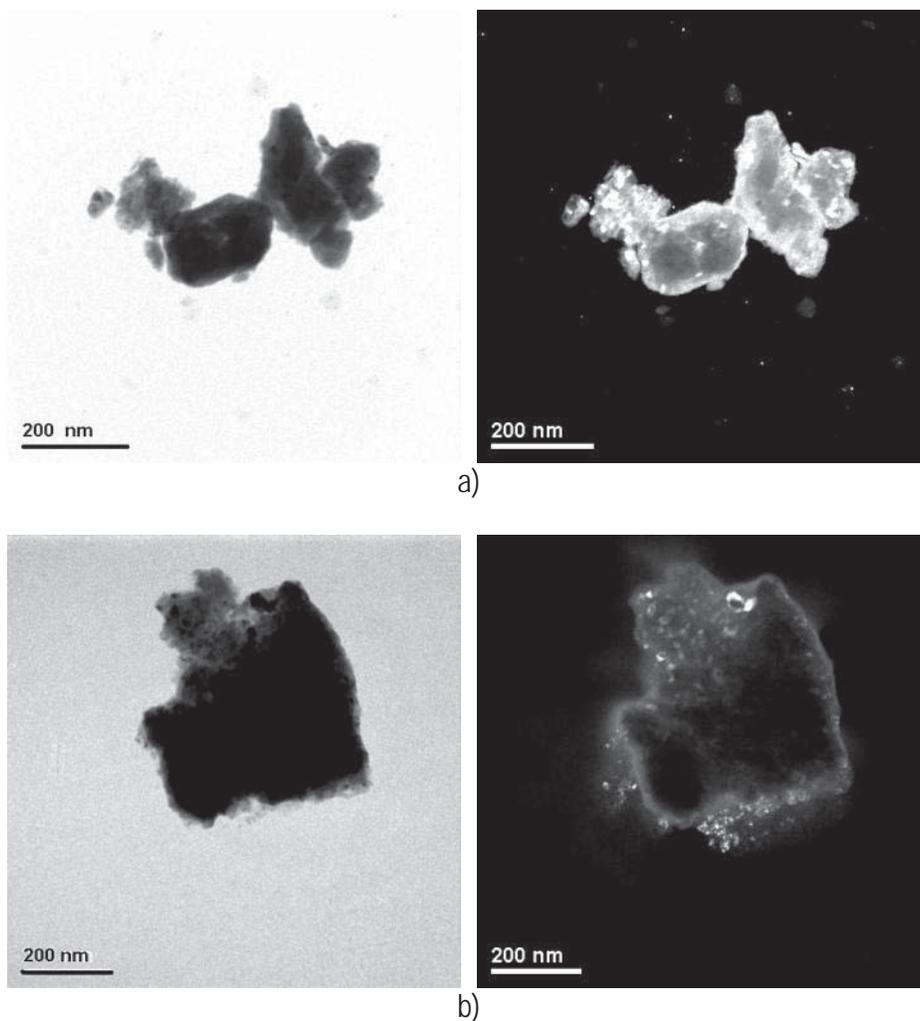


Fig. 4.10. Imágenes de campo claro y campo oscuro de los compuestos procesados a 12 h de molienda. a) $Y_2Ti_2O_7$, b) $Gd_2Ti_2O_7$.

Mediante la técnica de microscopía electrónica de alta resolución es posible comprobar el carácter policristalino, de los polvos, después de 12 h de molienda. La

Figura 4.11, presenta la existencia de fases con una tendencia micro-cristalina en las partículas, que se extienden hasta más de 10 nm.

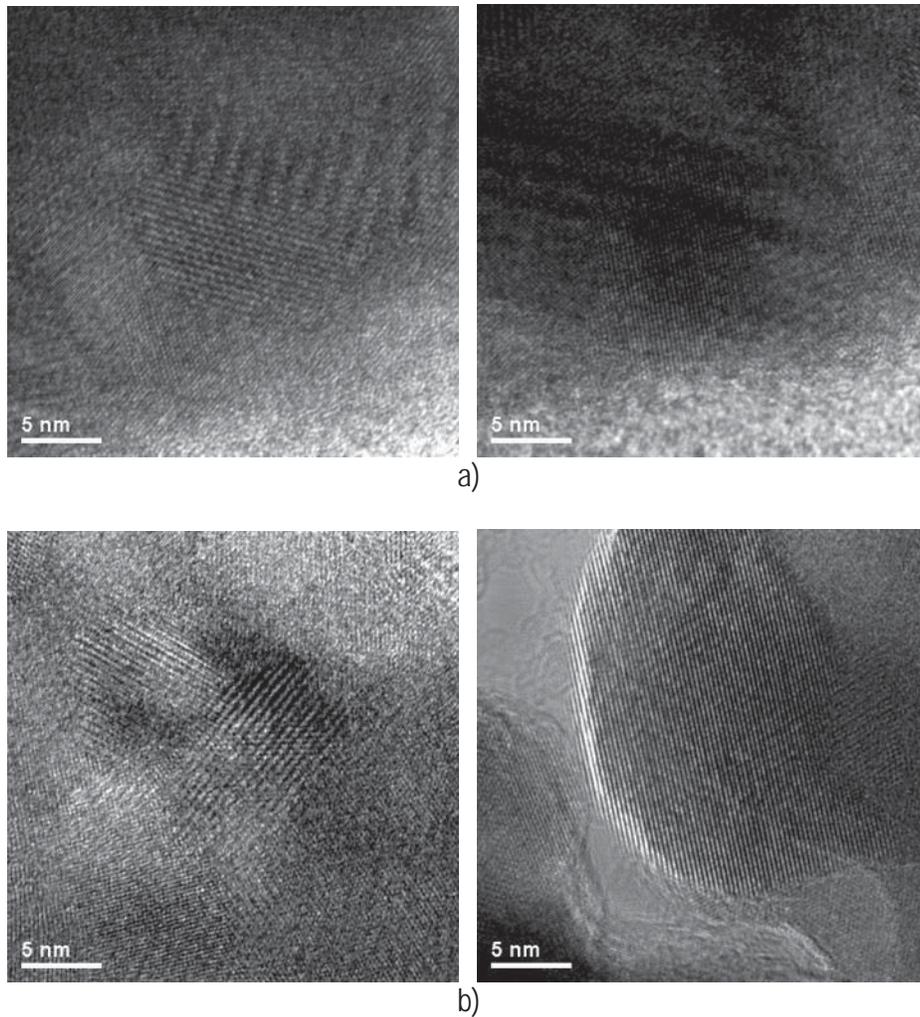


Figura 4.11. Imágenes de alta resolución de los compuestos procesados a 12 h de molienda mostrando zonas policristalinas. a) $Y_2Ti_2O_7$, b) $Gd_2Ti_2O_7$.

Haciendo un análisis detallado de las imágenes de alta resolución se puede calcular la distancia interplanar de los microcristales y de esa manera corroborar la existencia de la fase. Haciendo uso de técnicas como el procesamiento digital de imágenes, podemos obtener imágenes muy distintas de información valiosa contenidas en ellas y a las que es sensible el ojo humano. La Figura 4.12 presenta una imagen de alta resolución de una muestra procesada durante 12 hrs. de molienda a la cual se aplica un filtro basado en ventanas (ventaneo) donde se reduce la cantidad de ruido,

respetando el teorema del muestreo. Un filtro ideal deberá suprimir el ruido presente en la imagen y realzar los detalles que nos interesan. Al aplicar la transformada rápida de Fourier se obtiene una imagen donde se observa una serie de puntos luminosos que constituyen el espectro correspondiente. Si separamos estos puntos y aplicamos la inversa de la transformada rápida de Fourier, podemos obtener imágenes procesadas de los diferentes planos cristalinos de la estructura.

Aplicando esta técnica los resultados obtenidos mostrados en la tabla 4.I indican que hay una mínima diferencia de $\pm 0.01\text{\AA}$ en las distancias interplanares de mayor difracción obtenidas para las estructuras.

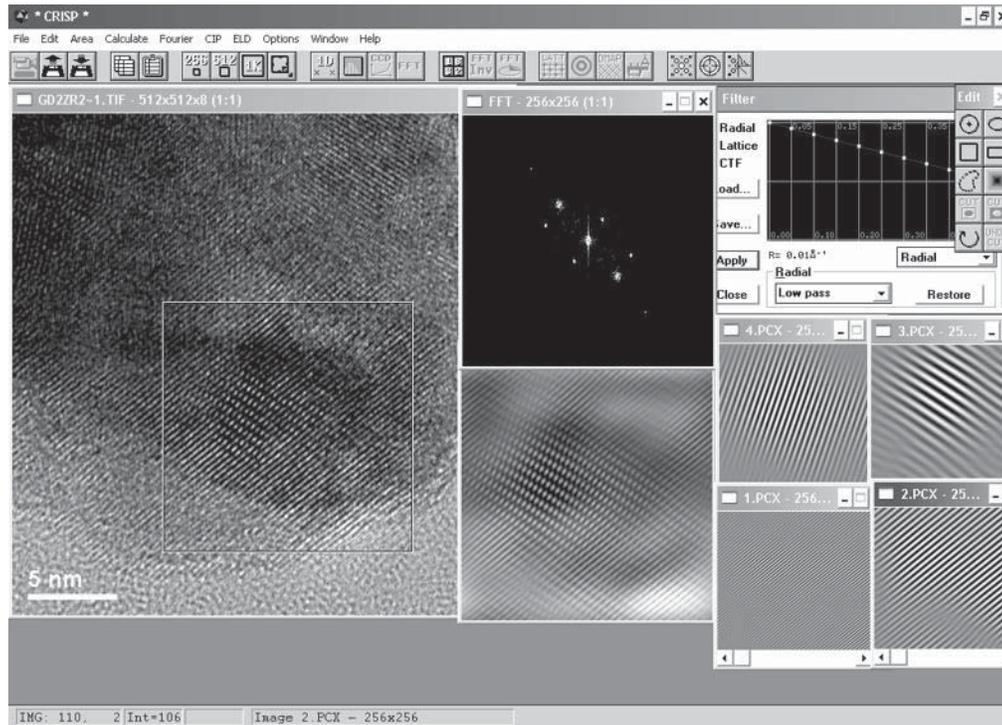


Figura 4.12. Procesamiento digital de imágenes HREM (Programa CRISP).

Tabla 4.I. Distancias interplanares de $Gd_2Ti_2O_7$ y $Y_2Ti_2O_7$.

| Compuesto | <i>Distancia calculada (Å)</i> | <i>Distancia de la tarjeta (Å).</i> | <i>Plano.</i> |
|------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|---------------|
| $Gd_2Ti_2O_7$ Tarj. No. 23-0259 | 2.934 | 2.940 | {2 2 2} |
| $Y_2Ti_2O_7$ Tarj. No. 42-0413 | 2.924 | 2.914 | {2 2 2} |
| | 5.656 | 5.825 | {1 1 1} |

4.4.-Síntesis de las Soluciones Sólidas.

De acuerdo a los resultados obtenidos por difracción de rayos-X, MEB y MET de los compuestos $Y_2Ti_2O_7$ y $Gd_2Ti_2O_7$, el mejor resultado se obtuvo a las 12 h de procesamiento, por lo que se decidió establecer para la obtención del resto de las composiciones (soluciones sólidas) las siguientes condiciones:

- Velocidad de molienda:
350 rpm.
- Tamaño del medio de molienda:
1 cm.
- Tiempo de molienda:
12 hrs.

Soluciones sólidas de $Y_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$:

La Figura 4.13, presenta una comparación de los difractogramas característicos de todas las composiciones preparadas en la serie $Y_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$ ($0 \geq x \leq 1$) especificados en la tabla 3.III y obtenidos del aleado mecánico de las mezclas estequiométricas correspondientes.

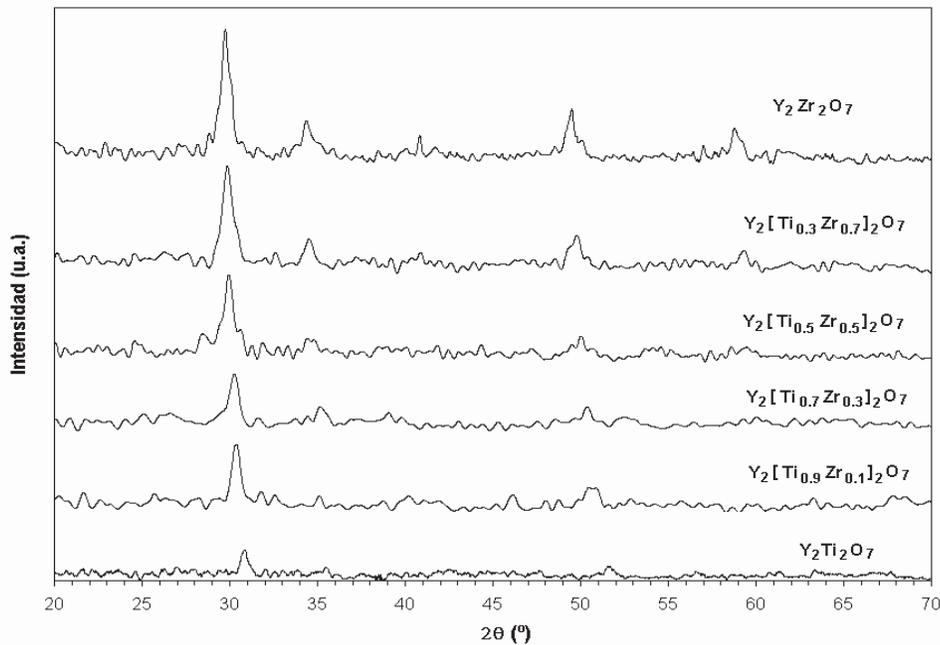


Figura 4.13. Comparación de los difractogramas de las soluciones sólidas $Y_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$.

Como se puede apreciar en la Figura 4.13, es evidente el desplazamiento de las reflexiones características de los difractogramas conforme aumenta el contenido de zirconio, lo que constituye una prueba de la obtención de la solución sólida de interés, además del cambio en la intensidad de los picos. El desplazamiento observado es ocasionado por la sustitución gradual de Ti^{4+} por Zr^{4+} donde se modifica el tamaño de la celda, esto debido a que el radio iónico del zirconio (0.072 nm) de número de coordinación 8 es mayor (aproximadamente un 20%) en comparación al radio iónico del titanio (0.0605 nm) del mismo número de coordinación. Debido a esto el tamaño de la celda unitaria se incrementa, y consecuentemente, las reflexiones características de la serie se desplazan hacia ángulos menores (cuanto más sea el contenido de zirconio en la composición).

Sometiendo los polvos a un tratamiento térmico (1400°C durante 24 h) con la finalidad de cristalizar la estructura y poder observar claramente el desplazamiento de las reflexiones resultantes se obtuvo la siguiente Figura 4.14.

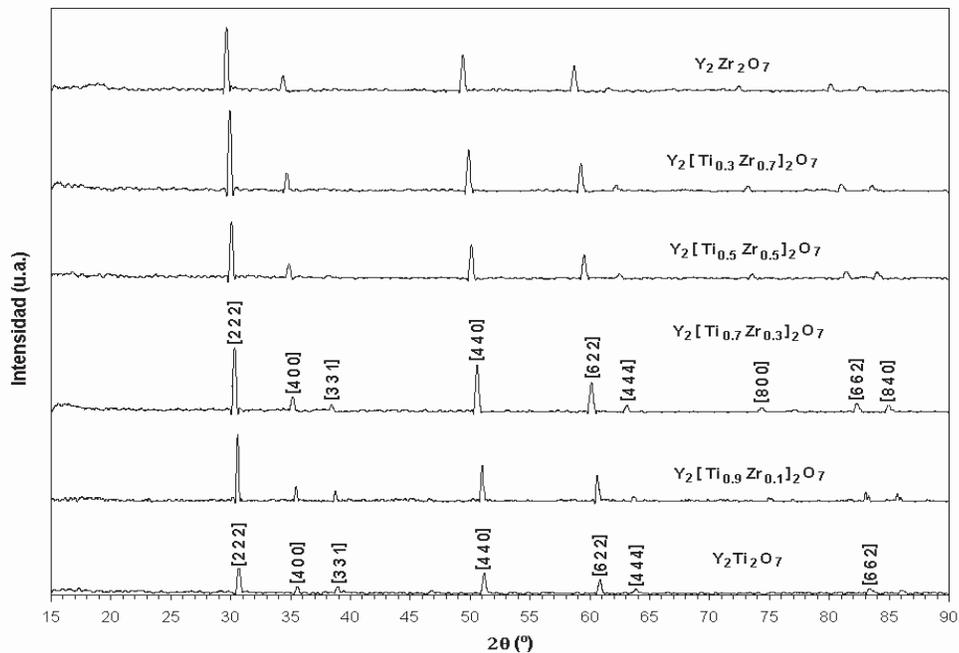


Figura 4.14. Difractograma de las soluciones sólidas $Y_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$ tratadas térmicamente.

Analizando la Figura 4.14, podemos apreciar claramente el cambio estructural antes mencionado. La estructura cristalina de la solución sólida cambia progresivamente con el incremento en x , primero desde una estructura tipo pirocloro ordenado de grupo espacial $Fd3m$ ($x = 0$), después a un pirocloro desordenado y por último a una fluorita desordenada de grupo espacial $Fm3m$ ($x = 1$). Comparando las reflexiones características de la estructura piroclórica con la de la fluorita, se puede apreciar como estas van desapareciendo [la $\{111\}$ en $2\theta = 15.196^\circ$, $\{331\}$ en $2\theta = 38.853^\circ$, $\{511\}$ en $2\theta = 46.716^\circ$, $\{444\}$ en $2\theta = 63.835^\circ$ (JCPDS No. 42-0413)] hasta llegar al difractograma característico de una fluorita desordenada ($Y_2Zr_2O_7$, para ésta estructura no existe tarjeta en la base de datos).

Soluciones sólidas de $Gd_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$:

En la solución sólida de $Gd_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$ ($0 \geq x \leq 1$, especificados en la tabla 3.2) no se presenta de igual forma la transición de pirocloro a fluorita que se observa en $Y_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$ ($0 \geq x \leq 1$), puesto que el $Gd_2Zr_2O_7$ cristaliza con estructura de tipo pirocloro a temperatura ambiente y sólo por encima de $1500-1600^\circ C$ se transforma en fluorita. Sin embargo se puede observar en la Figura 4.15 a medida que se

incrementa el contenido de zirconio decrece la intensidad de las reflexiones características de la estructura tipo pirocloro $\{Gd_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$ ($0 \geq x \leq 0.7$) $\}$ hasta llegar a desaparecer completamente cuando $x = 1$ ($Gd_2Zr_2O_7$), además en estos compuestos de Gd también se observa el desplazamiento de las reflexiones hacia ángulos menores 2θ .

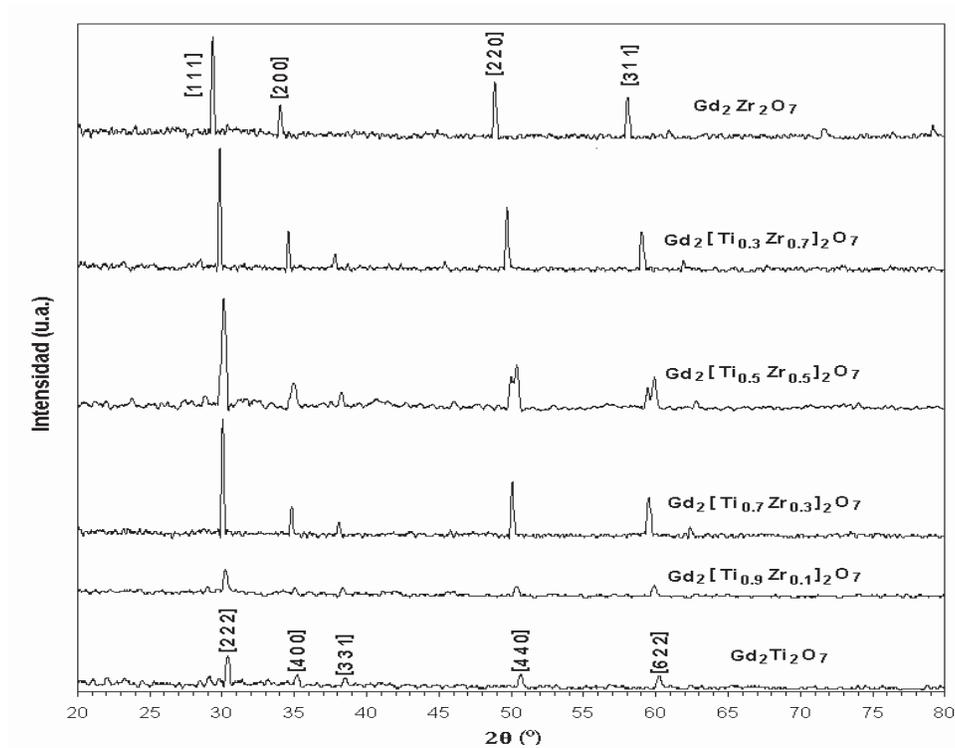


Figura 4.15. Difractograma de las soluciones sólidas $Gd_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$ tratados térmicamente.

Por otro lado, las intensidades de las reflexiones aumentan de manera similar lo que se relaciona con la naturaleza química y con el factor de dispersión característico de cada elemento, ya que cuando $\lambda/\text{sen}\theta = 0$, el factor de dispersión será igual al número atómico, el cual, es mayor en el zirconio (No. 40) que en el titanio (No. 22). Existen diversas explicaciones sobre los fenómenos que causan tal desordenamiento en zirconatos y titanatos de elementos lantánidos entre los que se mencionan ^[24]:

- ❖ La coexistencia de regiones de fase tipo pirocloro ordenado con subfases de estructura desordenada.

- ❖ Presencia de interfases vecinas en los dominios de la estructura tipo pirocloro, en donde la magnitud del dominio de la interfase está fuertemente influenciada por la relación de los radios catiónicos y la temperatura de transición.

4.5.-Caracterización por Microscopia Electrónica de Transmisión de las Soluciones Sólidas sin Tratamiento Térmico.

Las Figuras 4.16 (a, b y c) y 4.17 (a, b, y c), muestran aglomerados de partículas fuertemente unidos para las soluciones sólidas $Y_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$ y $Gd_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$ que alcanzan tamaños micrométricos. El tamaño aproximado de las partículas para las soluciones sólidas $Y_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$ oscila entre los 30 y 60 nanómetros y para las soluciones sólidas $Gd_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$ el tamaño de partícula oscila entre los 20 y 40 nanómetros con una forma de partícula irregular, sin aristas pronunciadas para ambas soluciones.

Las Figuras 4.18 y 4.19, presentan imágenes de alta resolución (HRTEM) de algunas soluciones sólidas. La información que generan éstas imágenes consiste en identificar la distancia interplanar entre los planos cristalinos definidos a nivel atómico. Como se aprecia en las micrografías, se identificaron diferentes orientaciones de planos. Al medir las distancias entre planos se caracterizó al material (tabla 4.II) donde los valores experimentales (reflexiones principales) ajustan favorablemente con los datos reportados en la base de datos Power Diffraction File.

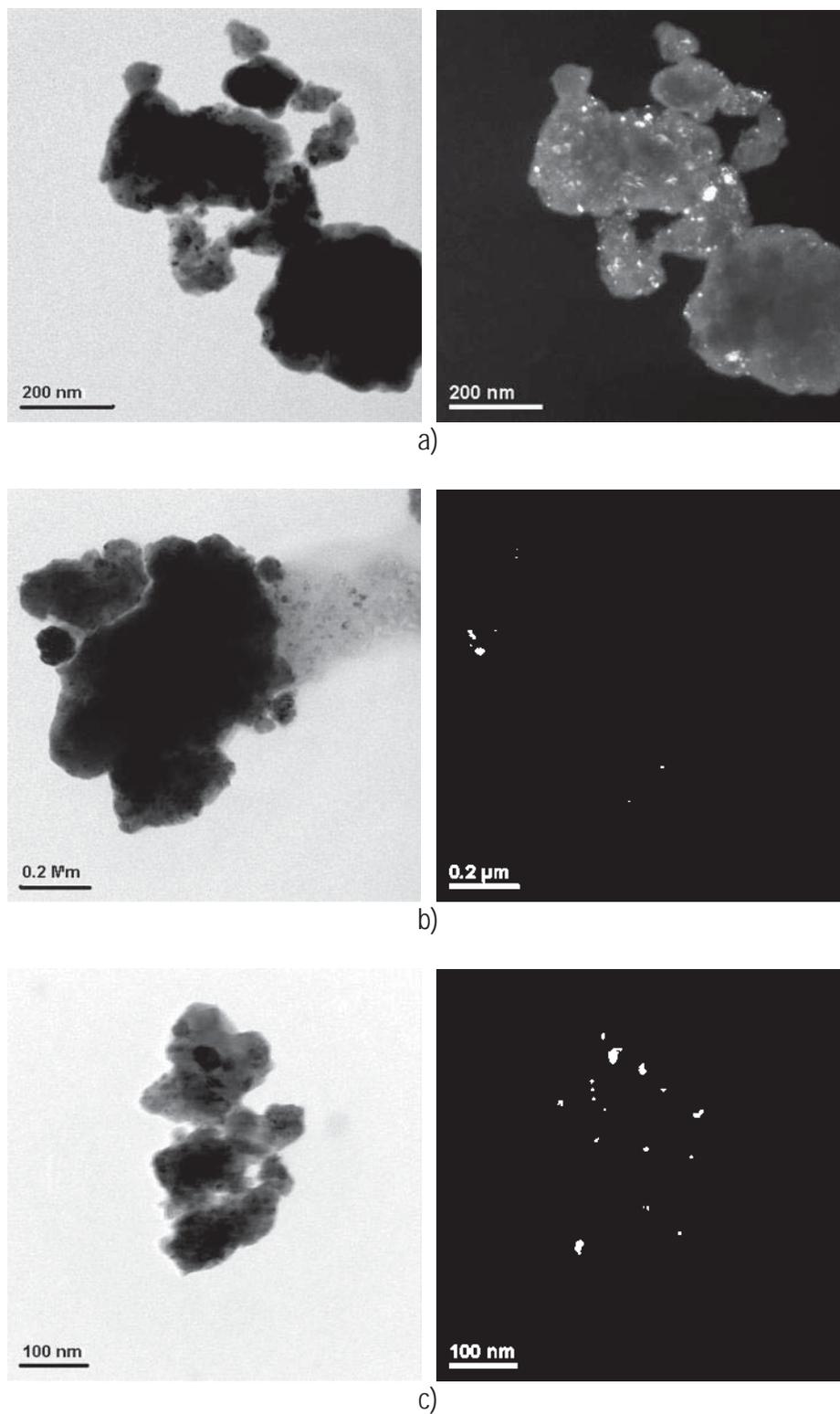


Fig. 4.16. Imágenes complementarias de campo claro y campo oscuro de las soluciones sólidas: a) $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$, b) $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ y c) $Y_2Zr_2O_7$ mostrando el tamaño de partícula de los polvos.

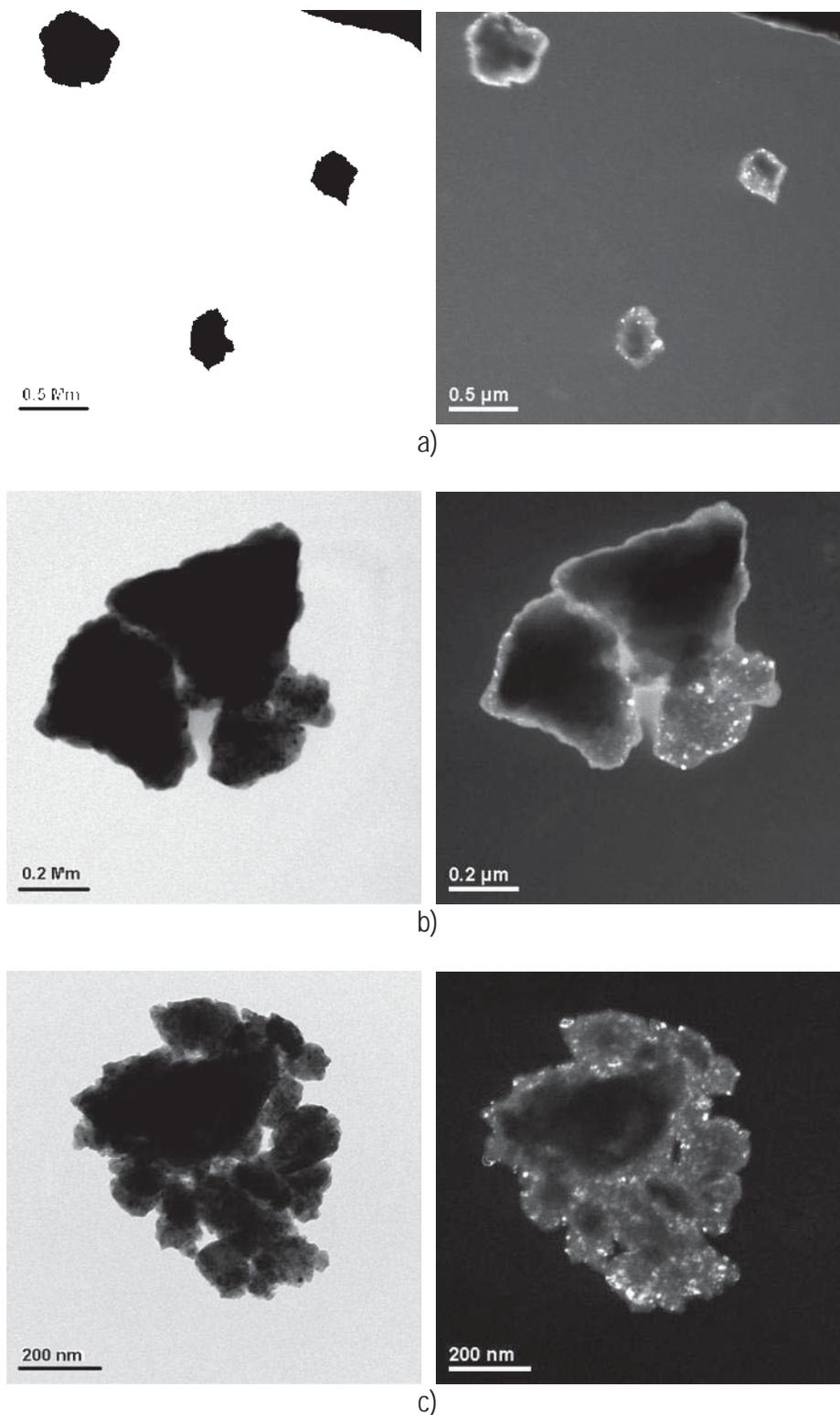


Figura 4.17. Imágenes complementarias de campo claro y campo oscuro de las soluciones sólidas: a) $Gd_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$, b) $Gd_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ y c) $Gd_2Zr_2O_7$ mostrando el tamaño de partícula de los polvos.

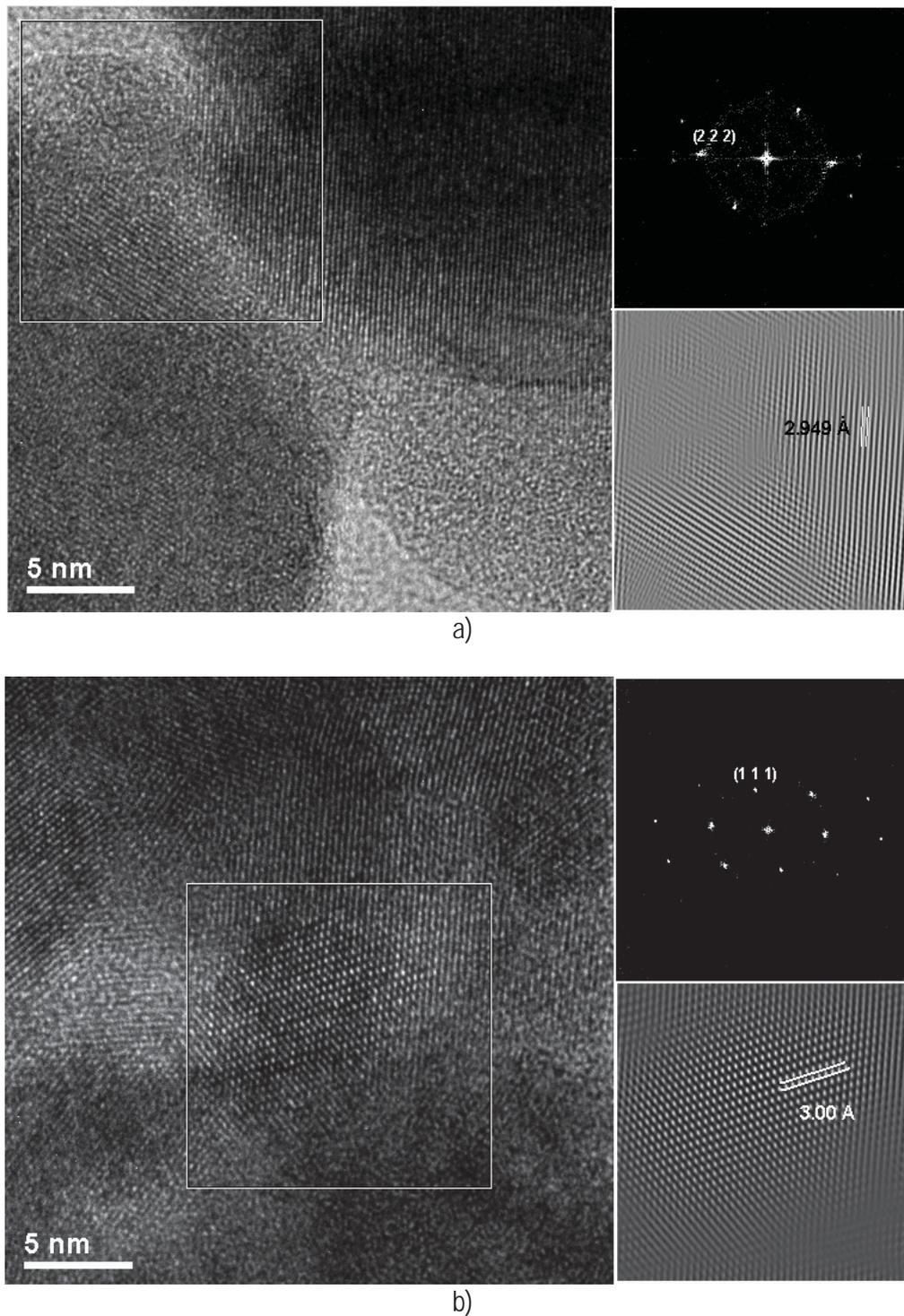


Fig. 4.18. Imágenes de alta resolución y FFT de las soluciones sólidas: a) $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$ y b) $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ mostrando los planos cristalinos de las estructuras.

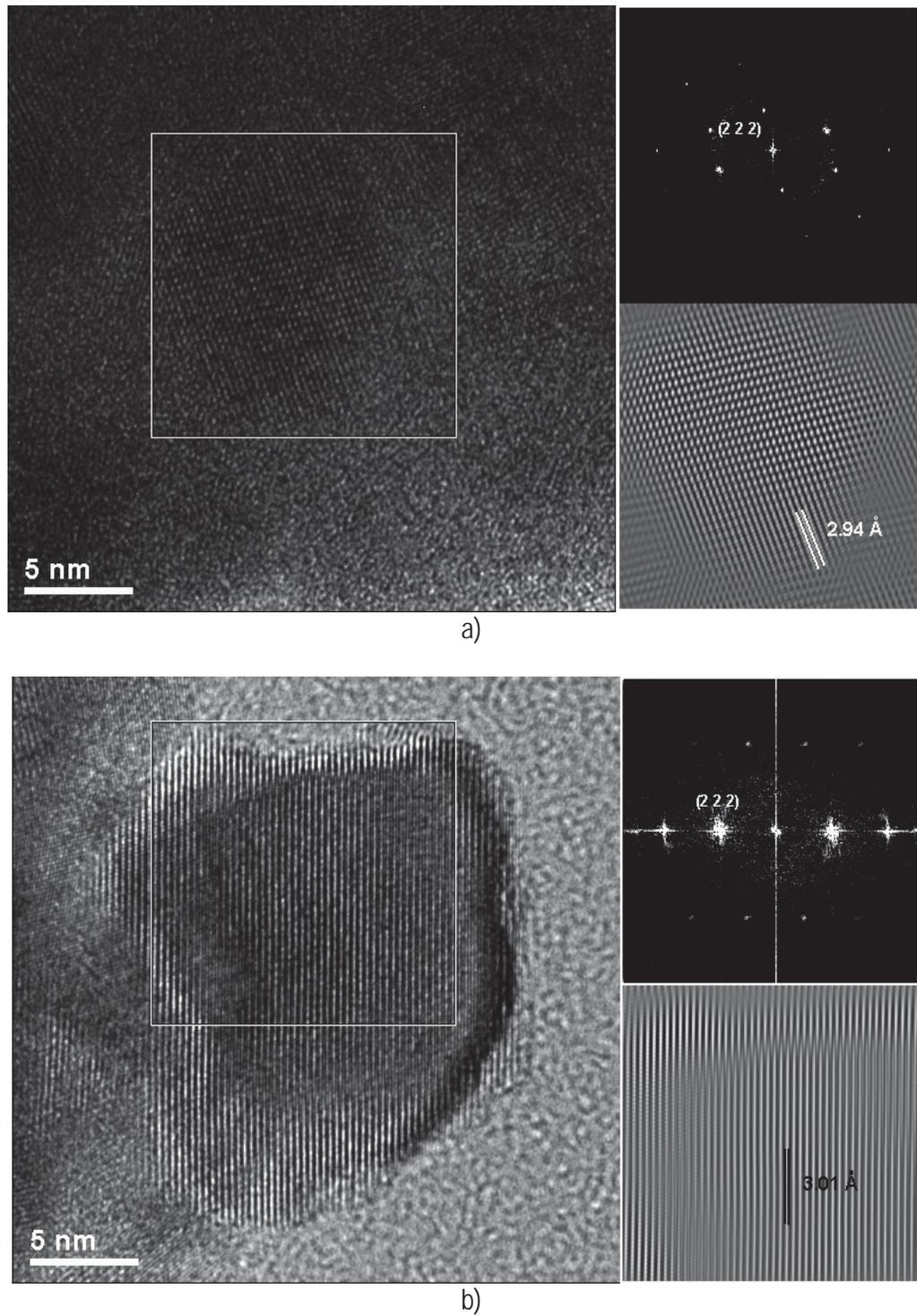


Fig. 4.19. Imágenes de alta resolución y FFT de las soluciones sólidas: a) $Gd_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$ y b) $Gd_2Zr_2O_7$ mostrando los planos cristalinos de las estructuras.

Tabla 4.II. Distancias interplanares de las soluciones sólidas.

| Compuesto | Distancia calculada (Å) | Distancia de la tarjeta (Å). | Plano. |
|---|-------------------------|------------------------------|---------|
| $Y_2Ti_2O_7$ Tarj. No. 42-0413 | N/R | 2.914 | {2 2 2} |
| $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$ Tarj. No. 83-0431 | 2.949 | 2.941 | {2 2 2} |
| $Y_2[Ti_{0.55}Zr_{0.45}]_2O_7$ Tarj. No. 83-0432 | N/R | 2.957 | {2 2 2} |
| $Y_2[Ti_{0.4}Zr_{0.6}]_2O_7$ Tarj. No. 83-0433 | N/R | 2.967 | {2 2 2} |
| $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ | 3.00 | N/D | {1 1 1} |
| $Y_2[Ti_{0.1}Zr_{0.9}]_2O_7$ Tarj. No. 83-0434 | N/R | 2.998 | {1 1 1} |
| $Y_2Zr_2O_7$ | 3.00 | N/D | {1 1 1} |
| $Gd_2Ti_2O_7$ Tarj. No. 73-1698 | N/R | 2.940 | {2 2 2} |
| $Gd_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$ | 2.946 | N/D | {2 2 2} |
| $Gd_2Zr_2O_7$ Tarj. No. 80-0471 | 3.01 | 3.030 | {2 2 2} |

N/R: No Realizada

N/D: No Disponible

Para obtener los planos de los compuestos que se obtuvieron y que no están reportados en la base de datos se hicieron comparativos con las tarjetas de soluciones que sí están reportadas, por ejemplo, para el compuesto $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ la distancia interplanar calculada es muy cercana a la distancia interplanar del

compuesto $Y_2[Ti_{0.1}Zr_{0.9}]_2O_7$ correspondiente al plano $\{1\ 1\ 1\}$ por lo que es posible que este compuesto ($Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$) presente el mismo plano.

4.6.-Caracterización por Microscopia de Fuerza Atómica de las Pastillas Tratadas Térmicamente.

Como ya se había mencionado con anterioridad, se fabricaron pastillas de todas las soluciones sólidas, con diámetro de 1 cm y espesor de 2.5 ± 0.05 mm, las cuales se trataron térmicamente a una temperatura de 1400°C durante 24 h. La Figura 4.20(a), es una representación de una superficie del $Y_2Ti_2O_7$ en una área de barrido de 343 nm^2 (sin pulir), en esta imagen se aprecia una superficie libre de poros. La distancia entre el punto más alto y el punto más bajo medido en la superficie tridimensional de la Figura 4.20(b), es de 41 nm; esta distancia es representada por los puntos más altos en la imagen y corresponde a los puntos blancos de la imagen topográfica bidimensional. La Figura 4.21, muestra el perfil de rugosidad generado por la línea que atraviesa la superficie, este perfil nos da una clara idea del tamaño de partícula de la muestra. Esto nos indica un tamaño de partícula aproximado de 21 nm y una profundidad entre el punto más alto y el más bajo de aproximadamente 8 nm.

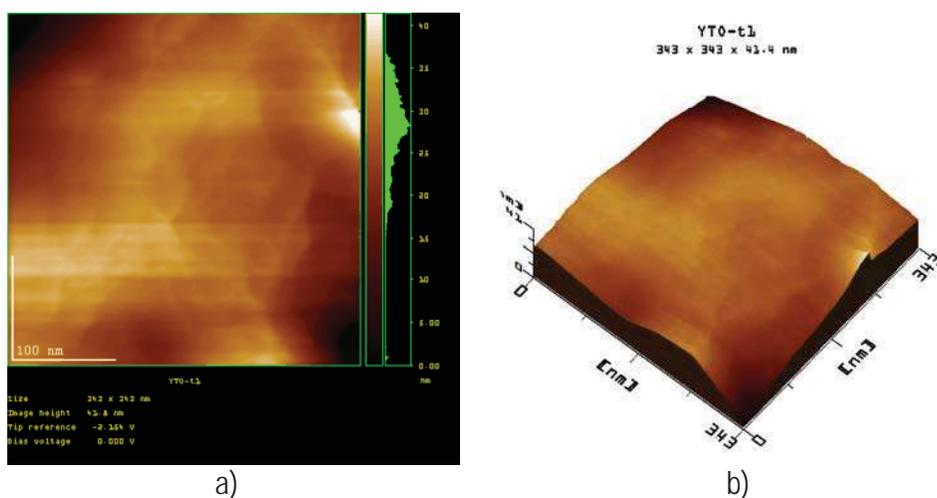


Figura 4.20. Superficie de la pastilla $Y_2Ti_2O_7$; a) topografía bidimensional, b) vista tridimensional.

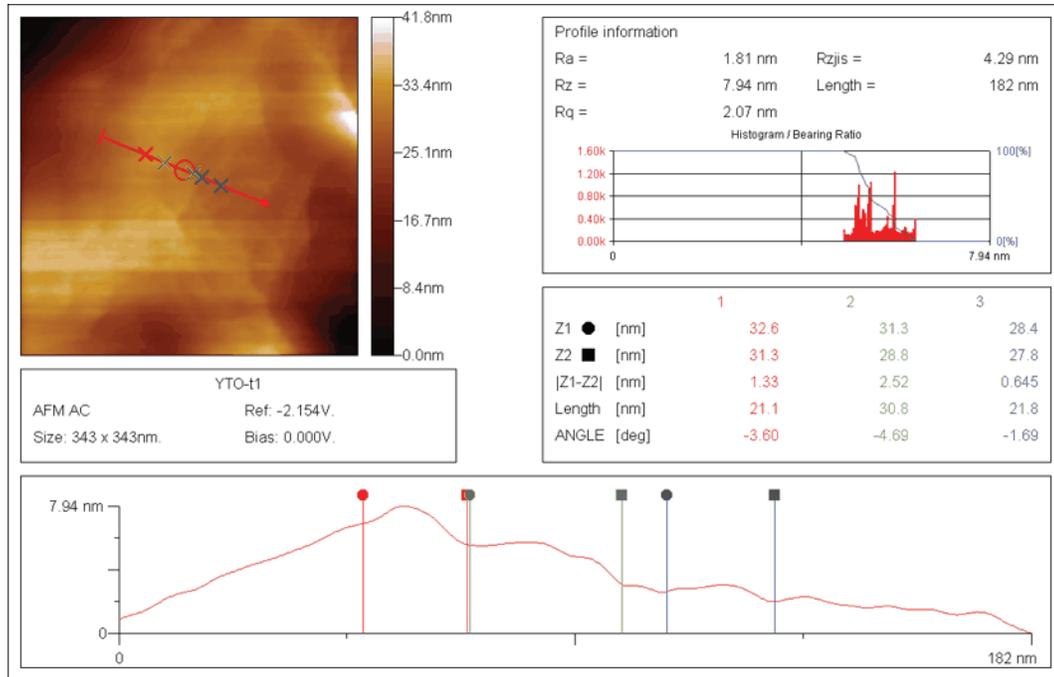


Figura 4.21. Perfilometría de superficie de la pastilla $Y_2Ti_2O_7$.

La Figura 4.22(a), es una representación de una superficie del $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ en una área de barrido de 769 nm^2 (sin pulir), en esta imagen se aprecia una superficie libre de poros y con dos diferentes tamaños de partícula. La distancia entre el punto más alto y el punto más bajo medido en la superficie tridimensional de la Figura 4.22(b) es de 386 nm; esta distancia es representada por los puntos más altos en la imagen y corresponden a los puntos blancos de su imagen topográfica bidimensional. La Figura 4.23, muestra el perfil de rugosidad generado por la línea que atraviesa la superficie, indicándonos que, para las partículas grandes, el tamaño aproximado es de 250 nm y para las de menor tamaño oscila entre 50 y 100 nm aproximadamente, la profundidad entre el punto más alto y el más bajo es de 112 nm.

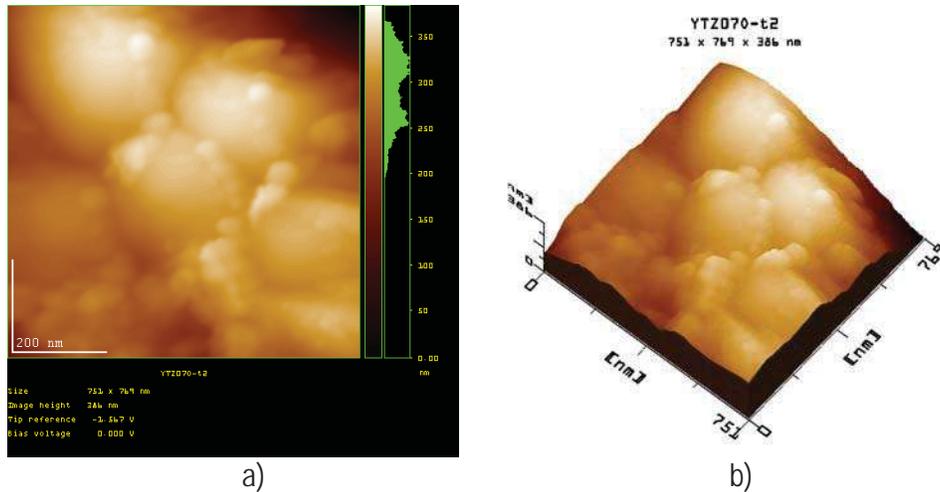


Figura 4.22. Superficie de la pastilla $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$; a) topografía bidimensional, b) vista tridimensional.

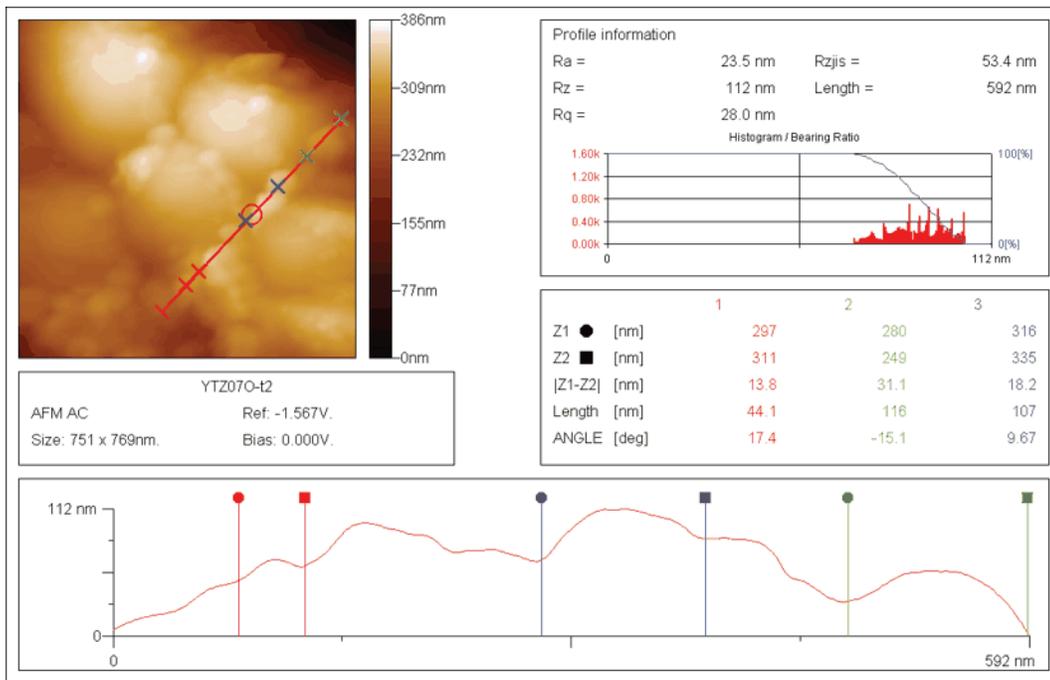


Figura 4.23. Perfilometría de superficie de la pastilla $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$.

La Figura 4.24(a), es una representación de una superficie del $Y_2Zr_2O_7$, en una área de barrido de $2.84 \mu m^2$ (sin pulir), en esta imagen, se observa la presencia de pequeños poros y un incremento en el tamaño de las partículas. La distancia entre el punto más alto y el punto más bajo medido en la superficie tridimensional de la Figura 4.24(b), es de 663 nm correspondiente a los puntos blancos de su imagen topográfica bidimensional. La Figura 4.25, muestra el perfil de rugosidad, este perfil

nos indica un tamaño de partícula aproximadamente de 1.2 μm . La profundidad entre el punto más alto y el más bajo es de 406 nm.

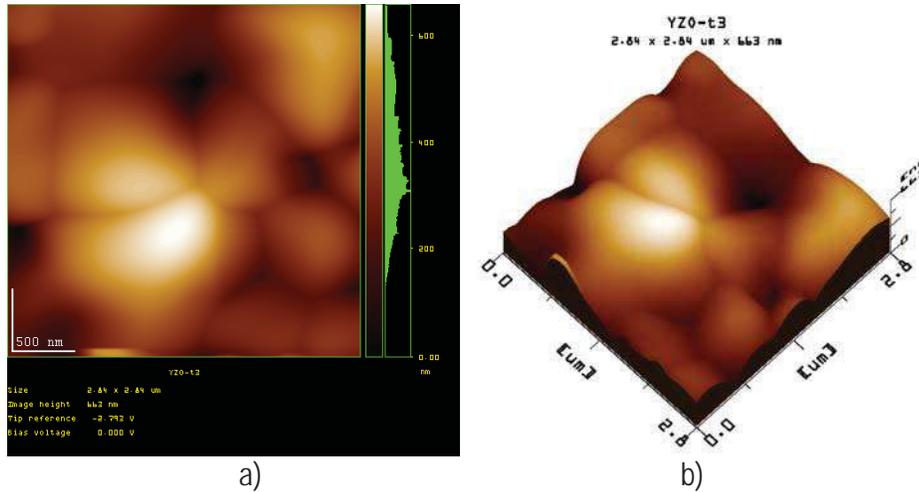


Figura 4.24. Superficie de la pastilla $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; a) topografía bidimensional, b) vista tridimensional.

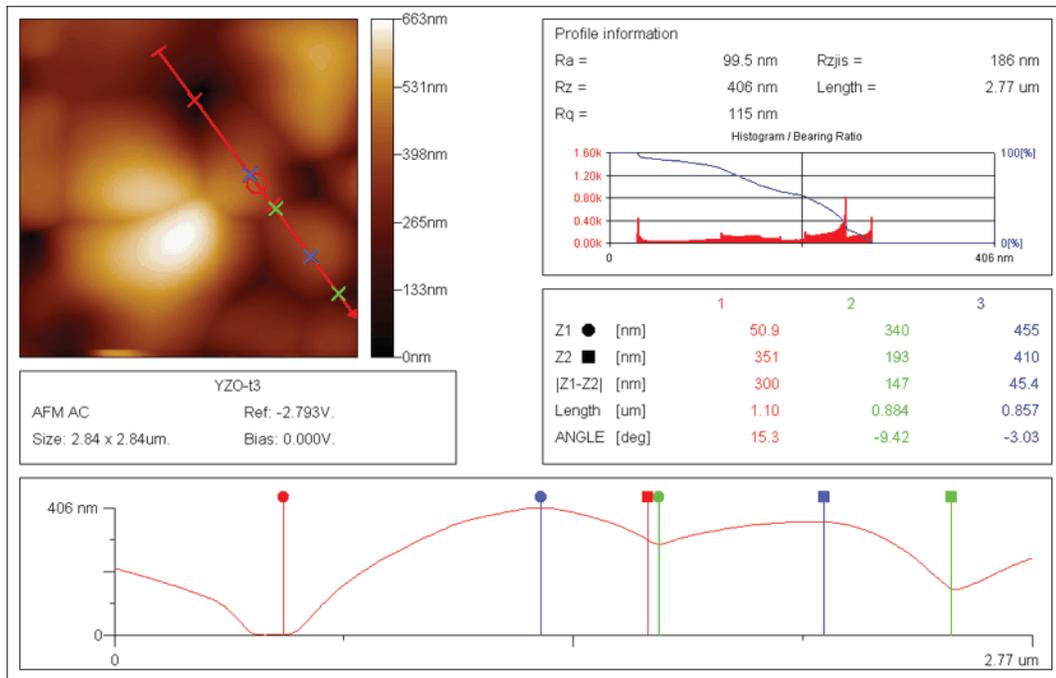


Figura 4.25. Perfilometría de superficie de la pastilla $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Podemos concluir, que el crecimiento de grano se ve favorecido cuando las muestras son ricas en zirconio, sin embargo, la densificación se ve afectada minimamente por el crecimiento de pequeños poros. Podemos considerar que, aunque la porosidad representa una barrera o resistencia para la conducción, ésta no se verá afectada ya

que el tamaño homogéneo del grano puede presentar una importante mejora en la conducción.

4.7.-Cálculo de la Densidad y Porosidad en las Pastillas.

La densidad y porosidad de las pastillas se determinó por medio del principio de Arquímedes descrito en la Norma ASTM C 20-97. Se encontró que la porosidad permanece constante para los dos tipos de soluciones sólidas como se puede apreciar en la tabla 4.III.

Para determinar las densidades se evaluaron las muestras 3 veces con el objeto de obtener un valor promedio. La tabla 4.III, muestra la porosidad y densidad al incrementar el contenido de zirconio.

La densidad teórica reportada se obtuvo de las tarjetas de la base de datos Power Diffraction File (PDFWIN).

Como ya se había mencionado con anterioridad la porosidad actúa como un centro dispersor de los portadores de carga, en consecuencia, las propiedades eléctricas frecuentemente se relacionan con la porosidad, aunque el efecto de la porosidad más bien es el de controlar la cinética de los cambios en composición y no el de contribuir de manera directa en las propiedades eléctricas.

Muchos materiales policristalinos, usualmente tienen menos densidad teórica y granos misorientados, estos efectos pueden llevar a las reducciones puramente geométricas en la conductividad.

Tabla 4.III. Porosidad, densidad volumétrica y teórica de los compuestos con diferente contenido de zirconio.

| Compuesto | % Porosidad | $\rho_{\text{volumetrica}}$ (gr/ml) | $\rho_{\text{teórica}}$ (gr/ml) |
|--|-------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ | 6.250 | 4.937 | 6.565 |
| $\text{Gd}_2[\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}]_2\text{O}_7$ | 7.142 | 5.571 | N/D |
| $\text{Gd}_2[\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}]_2\text{O}_7$ | 7.692 | 6.077 | N/D |
| $\text{Gd}_2[\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}]_2\text{O}_7$ | 7.142 | 5.642 | N/D |
| $\text{Gd}_2[\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}]_2\text{O}_7$ | 7.692 | 6.000 | N/D |
| $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ | 7.692 | 6.077 | 6.986 |
| $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ | 5.555 | 4.333 | 4.980 |
| $\text{Y}_2[\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}]_2\text{O}_7$ | 5.882 | 4.529 | N/D |
| $\text{Y}_2[\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}]_2\text{O}_7$ | 5.882 | 4.529 | 5.167 |
| $\text{Y}_2[\text{Ti}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}]_2\text{O}_7$ | N/R | N/R | 5.247 |
| $\text{Y}_2[\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}]_2\text{O}_7$ | 6.250 | 4.875 | N/D |
| $\text{Y}_2[\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.6}]_2\text{O}_7$ | N/R | N/R | 5.334 |
| $\text{Y}_2[\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}]_2\text{O}_7$ | 6.250 | 4.812 | N/D |
| $\text{Y}_2[\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}]_2\text{O}_7$ | N/R | N/R | 5.497 |
| $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ | 6.666 | 5.133 | N/D |

N/R: No Realizada

N/D: No Disponible

Se han realizado estudios en electrolitos sólidos de zirconio de alta pureza e impura en donde se ha encontrado la presencia de una segunda fase en los límites de grano en materiales densos, conduciendo a la introducción de un segundo tiempo constante en el circuito equivalente. Esta impedancia adicional fue ausente en materiales de muy alta pureza ^[47].

4.8.-Caracterización Eléctrica.

En este apartado, se presentan los resultados experimentales y el análisis de la dinámica de la conductividad iónica así como los efectos generados por la

variación en el contenido de zirconio en el sistema $Y_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$. Como ya se ha mencionado con anterioridad, el incremento en el contenido de Zr^{4+} produce un incremento en el número de portadores de carga lo cual favorece al valor de conductividad.

Las pastillas de las soluciones sólidas de $Y_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$ fueron preparadas para las mediciones eléctricas aplicándoles pintura de platino para unir los electrodos de oro a sus caras como se muestra en la Figura 4.26. El solvente orgánico contenido en la pintura fue eliminado mediante un calentamiento lento de las pastillas hasta $950^\circ C$ y manteniéndolas a esta temperatura por una hora.

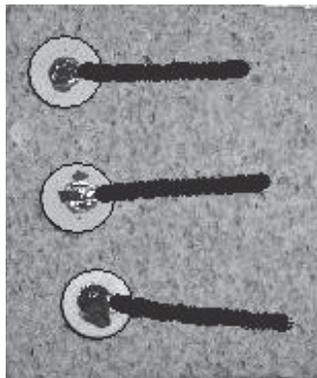


Figura 4.26. Unión de los electrodos de oro a las pastillas para sus mediciones eléctricas.

Las Figuras 4.27, 4.28 y 4.29 muestran la variación de la parte real de impedancia (Z') con la frecuencia a varias temperaturas, donde podemos observar, en general, que la magnitud de Z' decrece con el incremento de la frecuencia y temperatura. Las curvas también exhiben un incremento en la conductividad alterna (C.A.) con el incremento de la temperatura y frecuencia. Este resultado puede ser relacionado con la liberación de la carga espacial como un resultado de la reducción de las propiedades en la barrera del material con el aumento de la temperatura y puede ser un factor responsable del incremento de conductividad alterna (C.A.) del material ^[47].

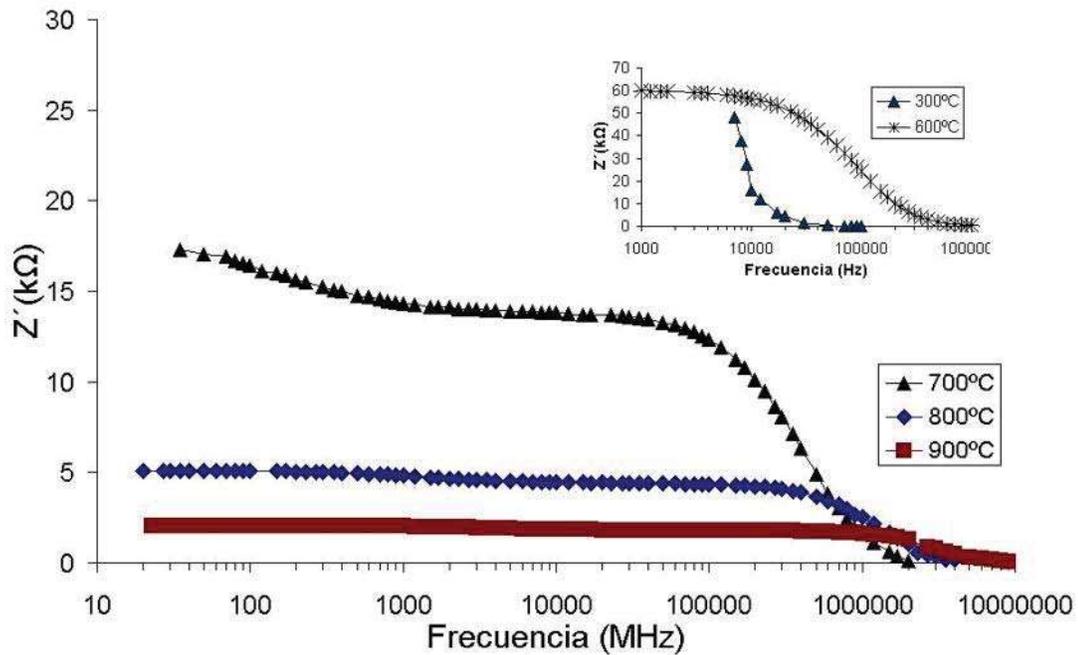


Figura 4.27. Dependencia de la frecuencia en la parte real de la impedancia para el compuesto $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$ a diferentes temperaturas.

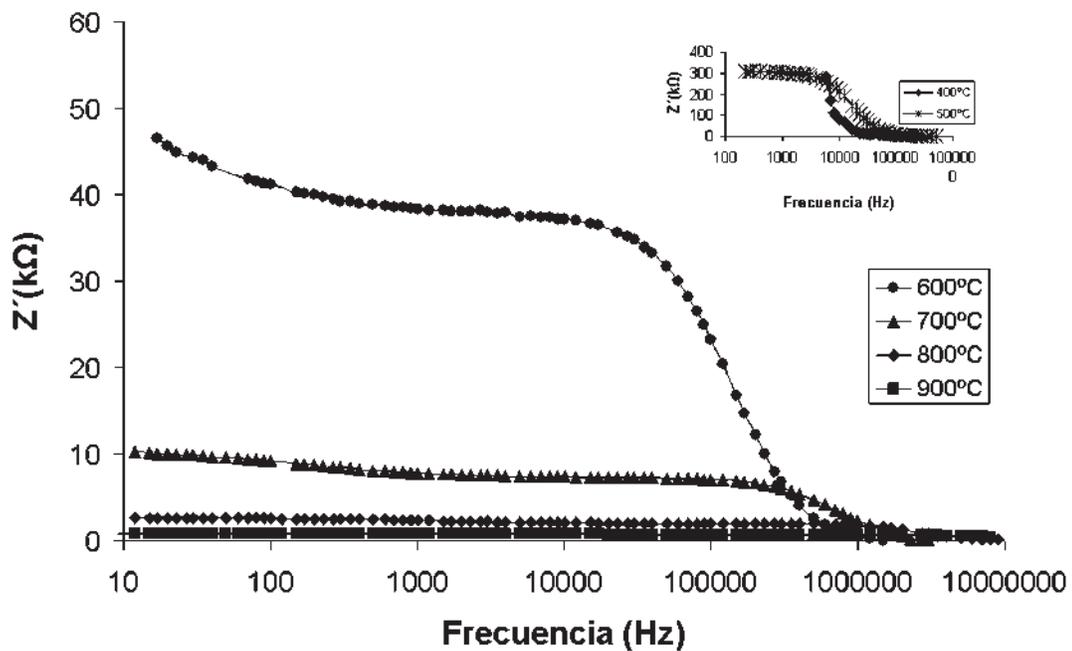


Figura 4.28. Dependencia de la frecuencia en la parte real de la impedancia para el compuesto $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ a diferentes temperaturas.

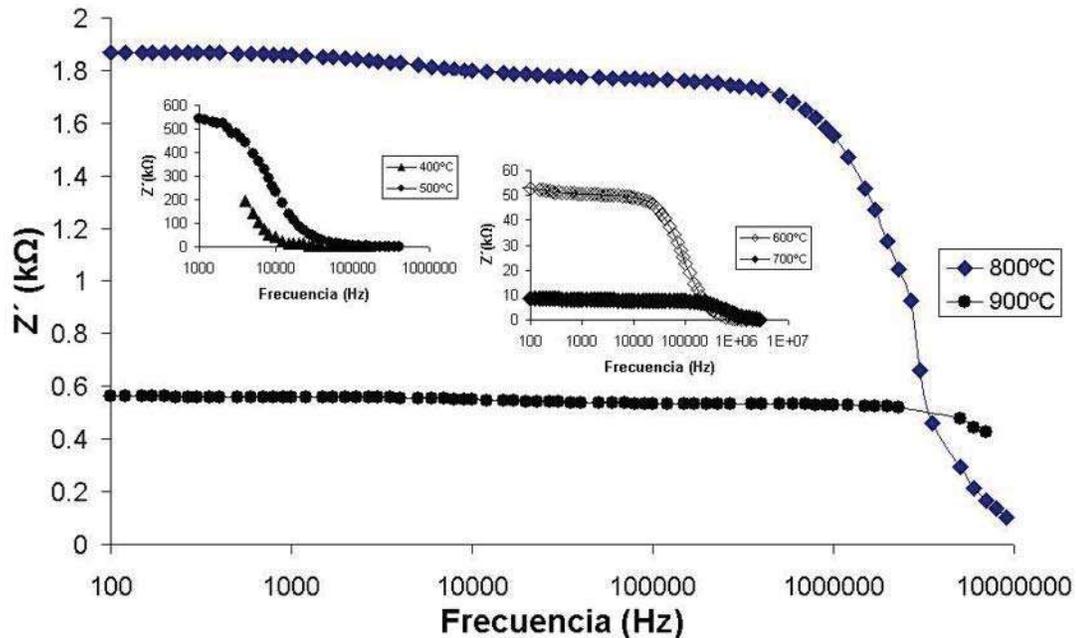


Figura 4.29. Dependencia de la frecuencia en la parte real de la impedancia para el compuesto $Y_2Zr_2O_7$ a diferentes temperaturas.

Las Figuras 4.30, 4.31 y 4.32 muestran la variación de la parte imaginaria de la impedancia (Z'') con la frecuencia a diferentes temperaturas como un lazo espectral. En general el lazo espectral muestra las siguientes características importantes:

- 1) Un decremento monótono en Z'' sin presencia de picos en el rango de frecuencias investigadas a temperaturas bajas ($\leq 400^\circ\text{C}$).
- 2) La aparición de un pico en el lazo de espectro Z''_{max} a temperaturas $\geq 500^\circ\text{C}$.
- 3) Un pico típicamente ensanchado con el incremento de la temperatura.
- 4) Un pico ensanchado asimétrico.
- 5) Valores de Z''_{max} decreciendo y moviéndose a frecuencias más altas con el incremento de la temperatura.

El ensanchamiento asimétrico del pico en planos explícitos de frecuencia de Z'' sugiere una difusión de tiempos de relajación, por ejemplo la existencia de una temperatura dependiente del fenómeno de relajación eléctrico en el material, posiblemente envolviendo más de dos fases en equilibrio. La difusión es indicada por el ancho de las curvas. La ausencia de los picos indica que las especies en relajación son inmóviles.

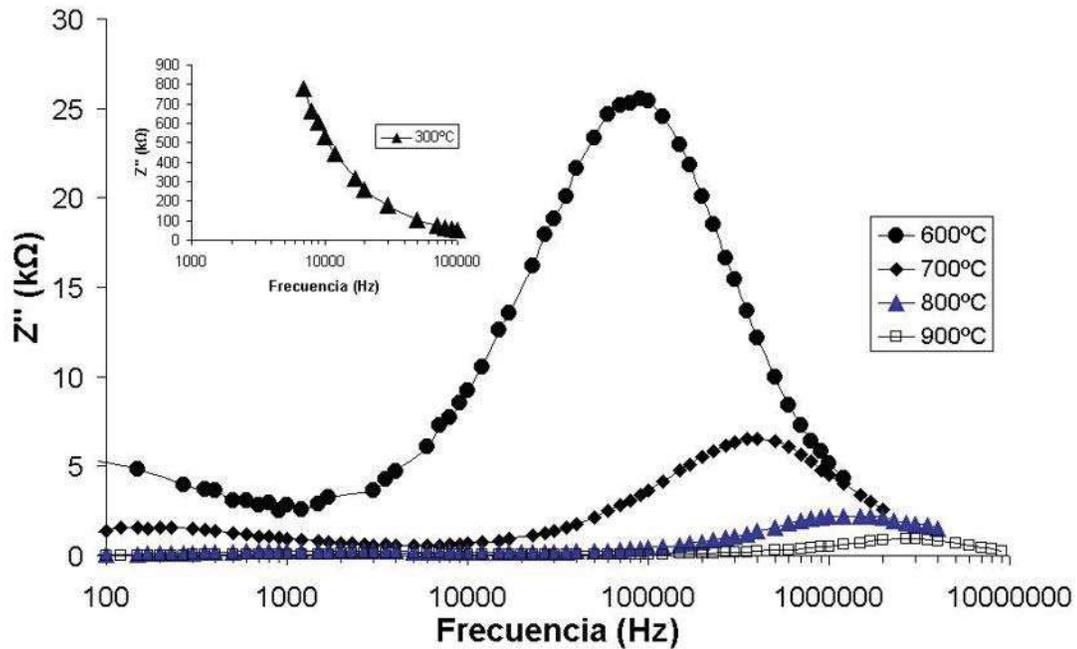


Figura 4.30. Dependencia de la frecuencia en la parte imaginaria del compuesto $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$ a diferentes temperaturas.

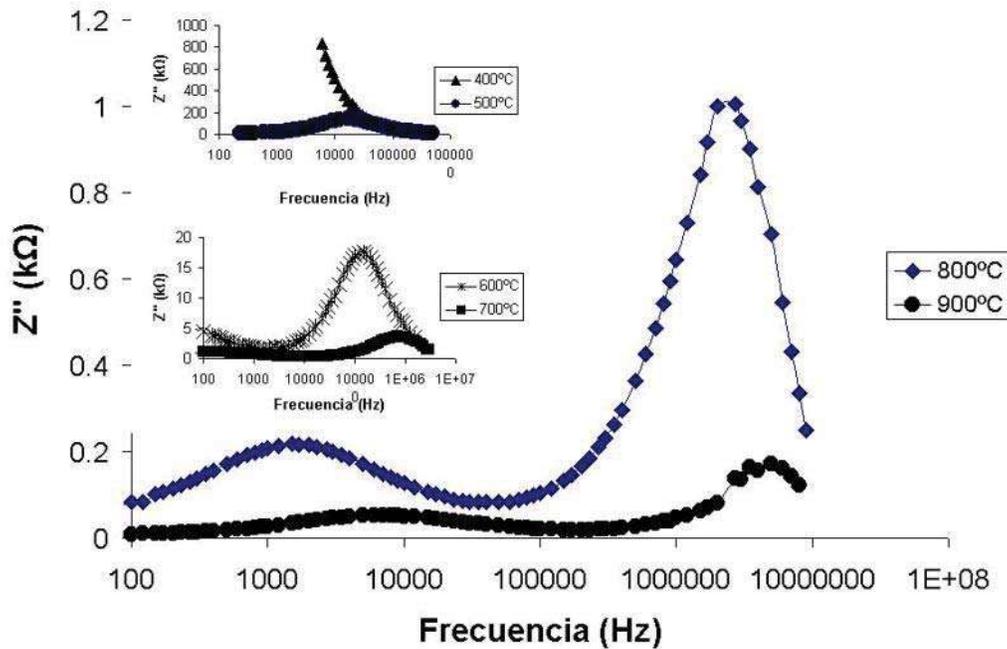


Figura 4.31. Dependencia de la frecuencia en la parte imaginaria del compuesto $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ a diferentes temperaturas.

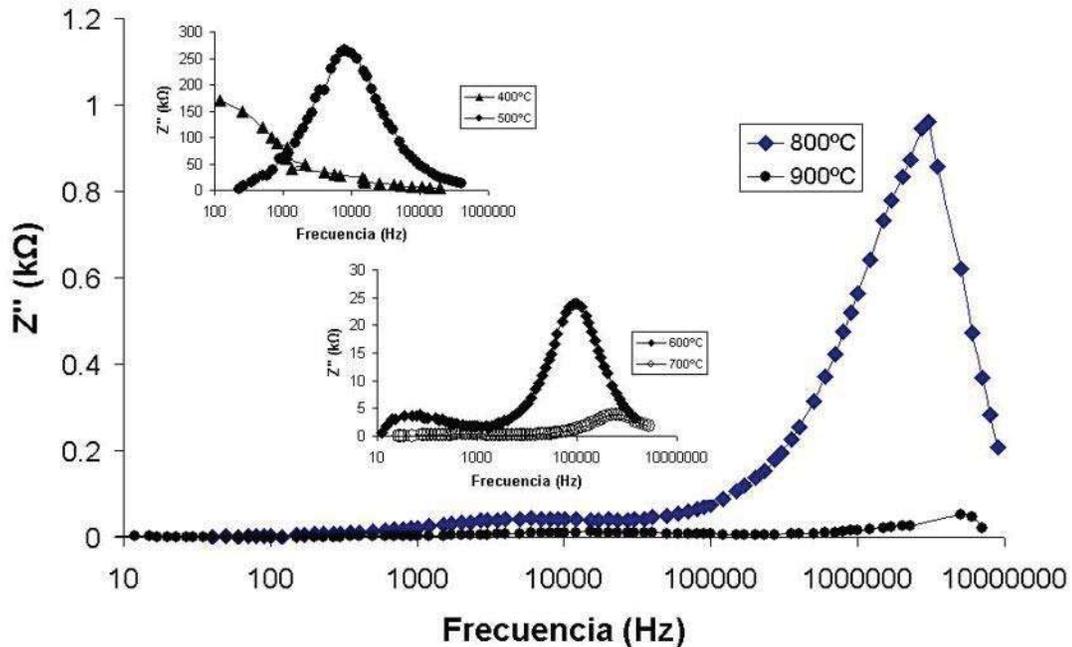


Figura 4.32. Dependencia de la frecuencia en la parte imaginaria del compuesto $Y_2Zr_2O_7$ a diferentes temperaturas.

Las Figuras 4.33, 4.34 y 4.35 muestran el espectro complejo de impedancia (Plano Nysquist) de las soluciones sólidas a diferentes temperaturas. El efecto de la temperatura sobre el comportamiento de la impedancia en las soluciones es claramente visible. A temperaturas $\leq 400^\circ\text{C}$, se observa como se empieza a trazar un semicírculo.

En general, a temperaturas de 500°C el semicírculo está completamente trazado y arriba de los $\geq 600^\circ\text{C}$ un segundo semicírculo empieza aparecer indicando la contribución del límite de grano dentro de la fuerza. El primer semicírculo equivale a la combinación de resistencia y capacitancia correspondiente al comportamiento intragranular del material o propiedades de volumen (el circuito equivalente es una red paralela de RC). El segundo semicírculo (el cuál puede ser atribuido a la combinación en paralelo de RC del límite de grano) representa la contribución del límite de grano.

Es conocido que las conductividades de grano y límite de grano pueden ser diferentes debido a los diferentes procesos subyacentes y pueden por ello presentar relajaciones en diferentes regiones de frecuencia.

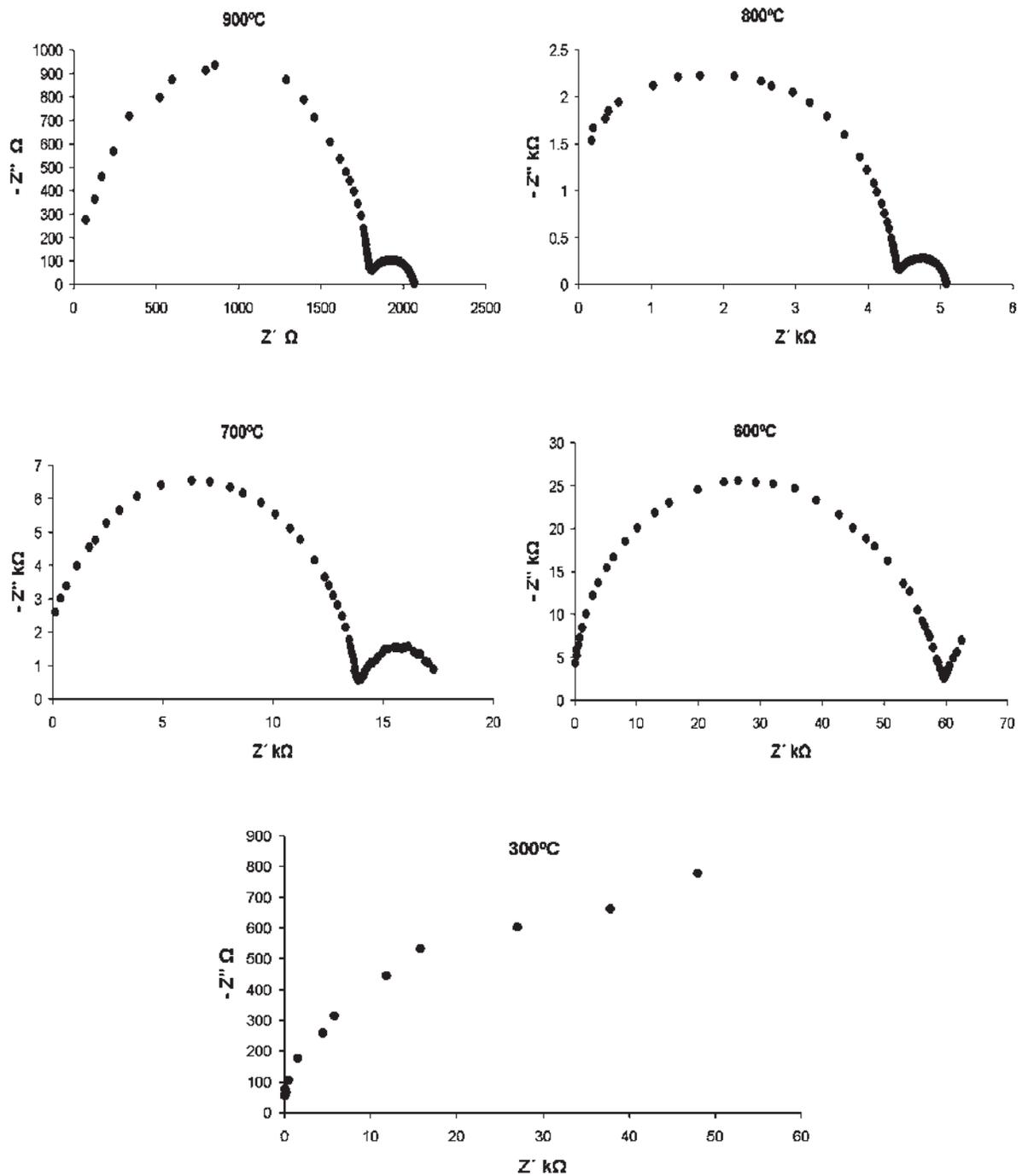


Fig. 4.33. Planos de impedancia compleja de la solución sólida $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$ a diferentes temperaturas.

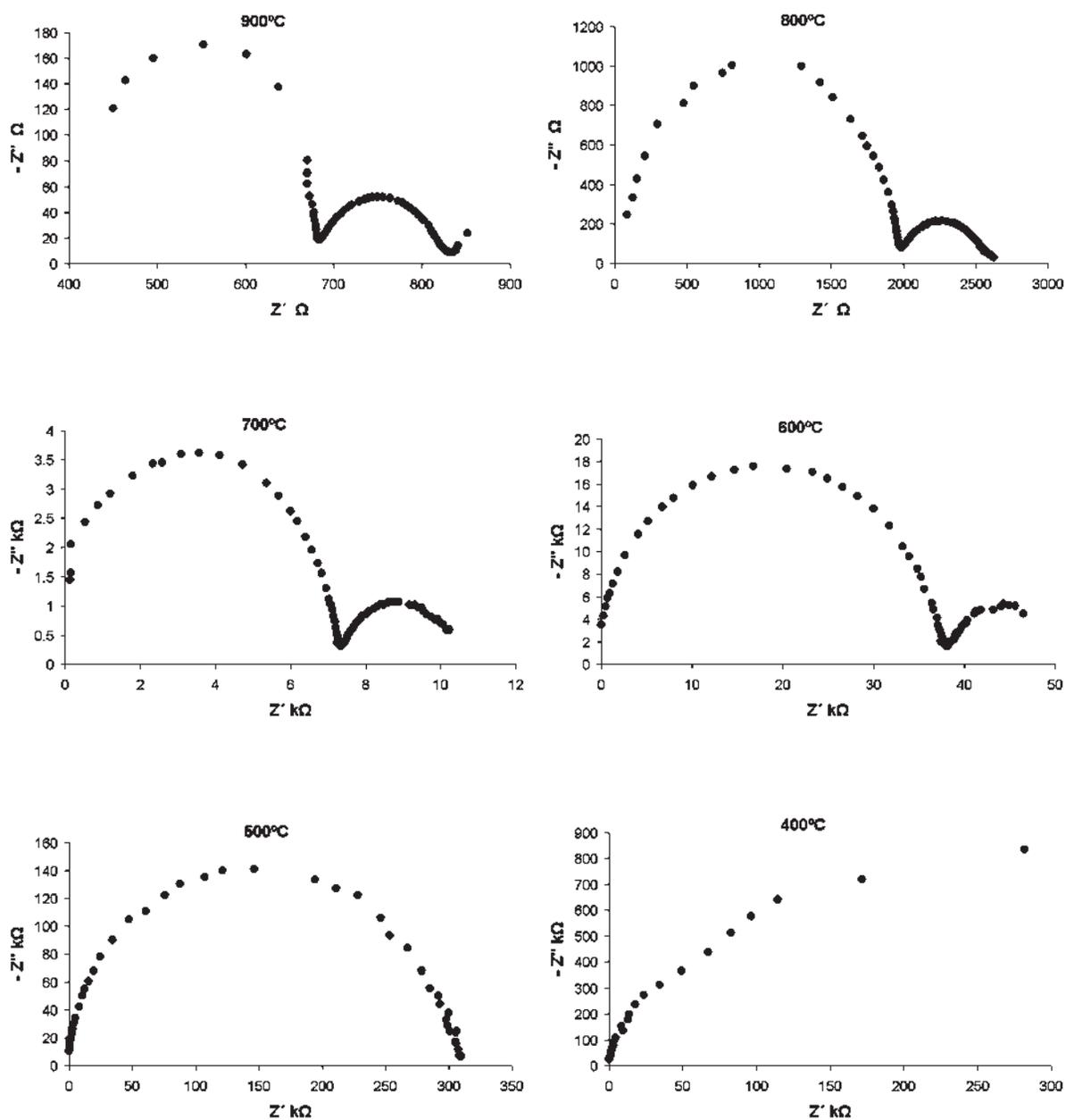


Fig. 4.34. Planos de impedancia compleja de la solución sólida $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ a diferentes temperaturas.

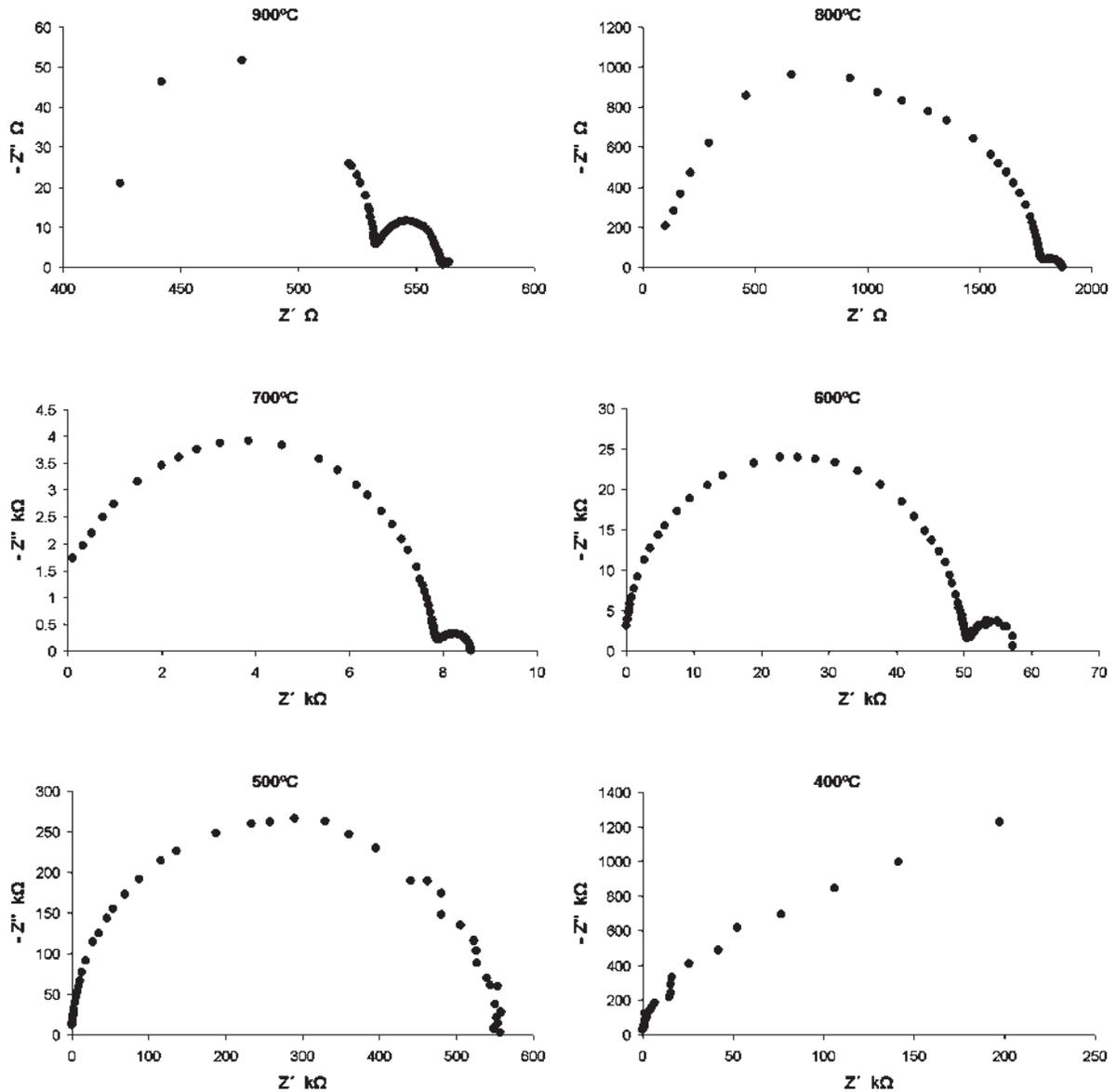


Fig. 4.35. Planos de impedancia compleja de la solución sólida $Y_2Zr_2O_7$ a diferentes temperaturas.

En tales casos, los circuitos equivalentes, Figura 4.36, pueden ser representados como una red en serie de elementos RC en paralelo. La impedancia puede entonces ser representada como:

$$Z^* = (R_b^{-1} + j\omega C_b)^{-1} + (R_{gb}^{-1} + j\omega C_{gb})^{-1} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

donde

$$Z = \left[\frac{R_b}{1 + (wR_b C_b)^2} \right] + \left[\frac{R_{gb}}{1 + (wR_{gb} C_{gb})^2} \right] \quad (\text{Ec. 4.2})$$

y

$$Z'' = \left[\frac{wR_b^2 C_b}{1 + (wR_b C_b)^2} \right] + \left[\frac{wR_{gb}^2 C_{gb}}{1 + (wR_{gb} C_{gb})^2} \right] \quad (\text{Ec. 4.3})$$

Los valores de R_b , R_{gb} , C_b y C_{gb} (los subíndices b y gb representan al grano y limite de grano o frontera de grano respectivamente) se obtuvieron directamente de los planos de impedancia utilizando el software Z-view-impedance-2.6. Las capacitancias C_b y C_{gb} se calcularon usando la relación $w = 2\pi f_{\max} RC = 1$ donde f_{\max} es la frecuencia máxima del semicírculo respectivo para cada componente.

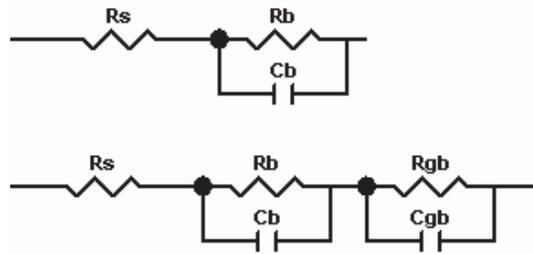


Figura 4.36. Representación de los circuitos equivalentes mostrando los elementos R_s , R_b , R_{gb} , C_b y C_{gb} .

A menudo, la policristalinidad introduce dispersión de frecuencia anómala dentro del comportamiento de la impedancia de volumen por lo que, es conveniente usar un modelo CPE (Elemento de Fase Constante), en lugar de un condensador para compensar la no-homogeneidad en el sistema. Por ejemplo, una superficie áspera o porosa puede causar una capacitancia de doble capa y aparecer como un elemento de fase constante con un valor de CPE entre 0.9 y 1.

La variación de R_b , R_{gb} , C_b y C_{gb} con la temperatura se muestra en las Figuras 4.37, 4.38 y 4.39 en donde se observa que los valores de R_b , R_{gb} y C_{gb} decrecen mientras C_b incrementa con el aumento de la temperatura para las soluciones sólidas $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$ y $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$. Los valores de R_b y R_{gb} decrecen mientras que C_b

y C_{gb} incrementan con el aumento de la temperatura para el compuesto $Y_2Zr_2O_7$. El decremento en los valores de R_b es asociado con el incremento en conductividad y el aumento de la temperatura.

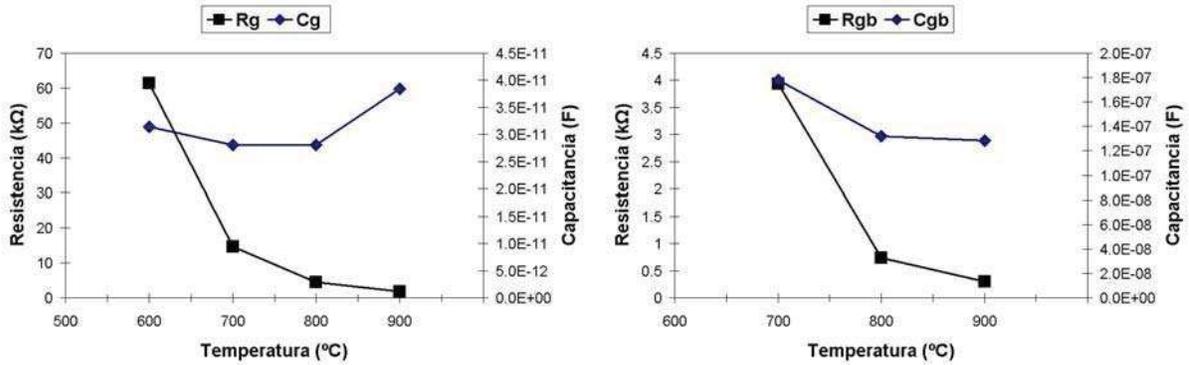


Figura 4.37. Variación de R_b , R_{gb} , C_b y C_{gb} en la solución sólida $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$ a diferentes temperaturas.

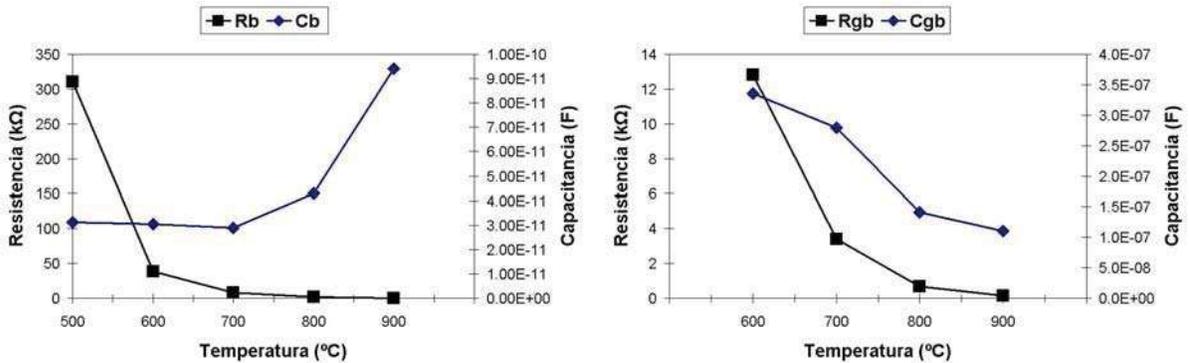


Figura 4.38. Variación de R_b , R_{gb} , C_b y C_{gb} en la solución sólida $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ a diferentes temperaturas.

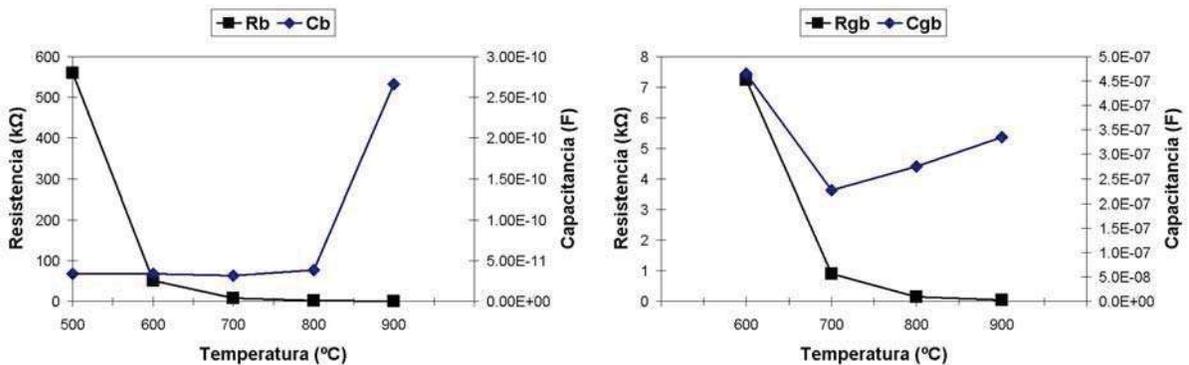


Figura 4.39. Variación de R_b , R_{gb} , C_b y C_{gb} en las soluciones sólida $Y_2Zr_2O_7$ a diferentes temperaturas.

La variación de la conductividad de corriente alterna $\sigma_{C.A.}$ de las soluciones sólidas en función de la temperatura es mostrado en la Figura 4.40. A bajas temperaturas, $\sigma_{C.A.}$ varía linealmente con la frecuencia. La variación de la frecuencia de la $\sigma_{A.C.}$ involucra un exponente de energía ($\sigma_{C.A.} \propto w^n$, donde n puede asumir un valor < 1 y w es la frecuencia angular del campo C.A.). Esto indica que los procesos de conducción son activados térmicamente.

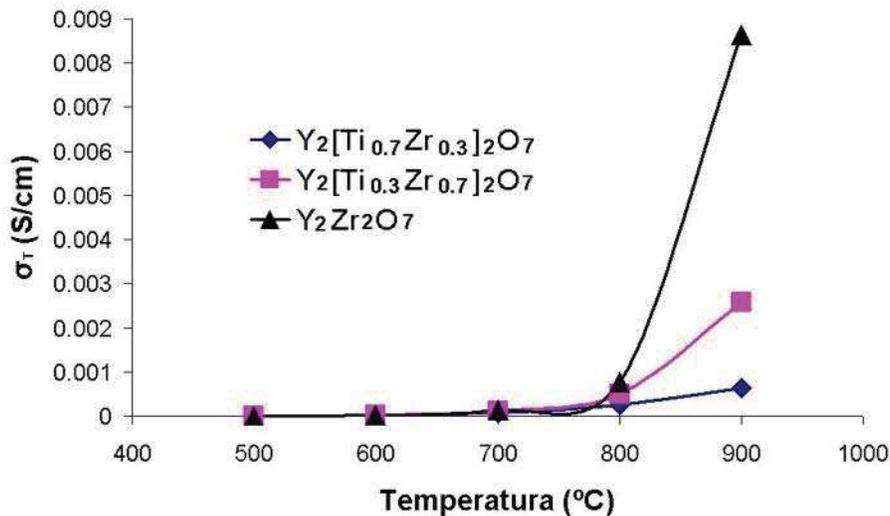


Figura 4.40. Variación de la conductividad alterna de las soluciones sólidas $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$, $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ y $Y_2Zr_2O_7$ en función de la temperatura.

La mejor conductividad obtenida fue a los 900°C del compuesto $Y_2Zr_2O_7$ (0.009 S/cm), aunque no se compara con la reportada en la literatura (conductividad iónica del YSZ [Y_2O_3 8 mol%] alrededor de 0.1 S/cm a 1000°C y 0.03 S/cm a 800°C). Se cree que esta baja conductividad es debida al efecto de las fronteras de grano ya que la conductividad de grano para estas muestras tiende a incrementar alcanzando valores de 0.011 S/cm a 900°C para el caso del $Y_2Zr_2O_7$, como se muestra en la Figura 4.41.

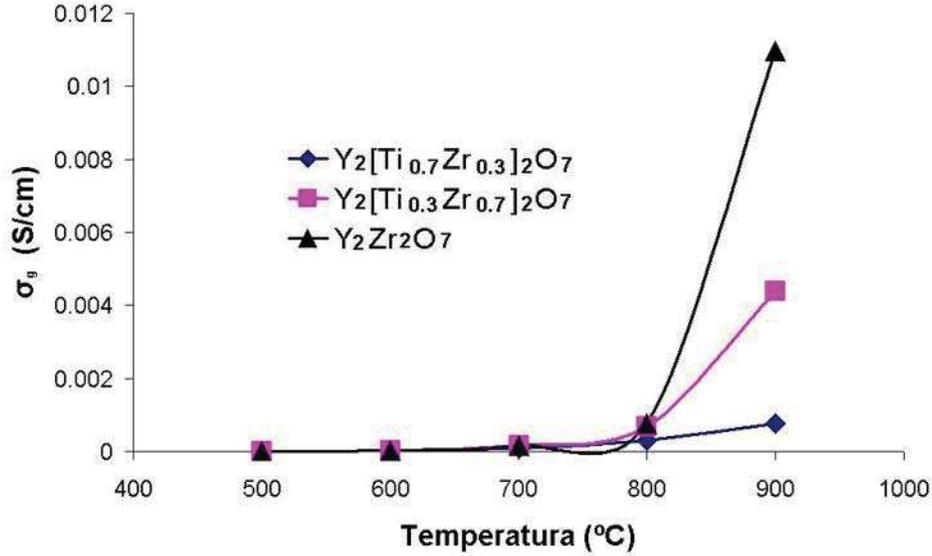


Figura 4.41. Variación de la conductividad alterna en los granos de las soluciones sólidas $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$, $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ y $Y_2Zr_2O_7$ en función de la temperatura.

En la literatura especializada a la conductividad dependiente de la frecuencia, o C.A., comúnmente se le denota por $\sigma_{(w)}$. Un hecho observado experimentalmente en algunos conductores iónicos es que $\sigma_{(w)}$ tienen un comportamiento independiente de la frecuencia, en un intervalo propio de cada material. Pero otros materiales exhiben un comportamiento dispersivo a frecuencias tanto bajas como altas. Una relación empírica fue propuesta por Jonscher “*respuesta dinámica universal*”, la cual describe adecuadamente el comportamiento de $\sigma_{(w)}$ sin dispersión a bajas frecuencias. Almond y West ^[49,50] propusieron una expresión modificada que considera la dispersión a bajas frecuencias descrita con la siguiente ecuación:

$$\sigma_{(w)} = Kw_p \left[\frac{w}{w_p} n_1 + \frac{w}{w_p} n_2 \right] \quad (\text{Ec. 4.4})$$

A w_p se le conoce como la rapidez de salto o frecuencia de cruce, K es un parámetro que ha sido evaluado usando teoría estadística y viene dado por:

$$K = \frac{Ne^2 a^2}{k_B T} [\gamma c(1-c)] \quad (\text{Ec. 4.5})$$

en donde, γ es un factor geométrico, c es la concentración de iones móviles, N sitios equivalentes de la red por unidad de volumen, a es la distancia de salto, e la carga, k_B es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta. Una relación generalmente aceptada para la conductividad directa (C.D.) de un conductor iónico es $\sigma_{(0)} = Kw_p$.

Por otro lado, graficando la conductividad en función de la frecuencia es posible obtener la conductividad C.D., la Figura 4.42, ilustra las características de la Ec. 4.4 y el procedimiento para estimar w_p , lo cual conduce directamente a la obtención de $\sigma_{(0)}$.

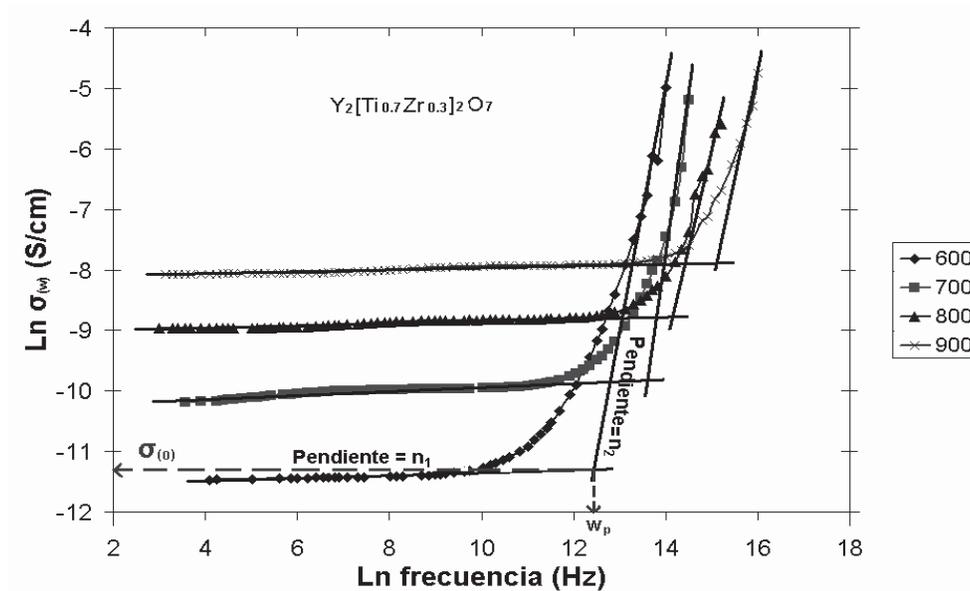


Figura 4.42. Representación esquemática del comportamiento general de $\sigma_{(\omega)}$.

A partir de estos gráficos podemos observar que la conductividad a bajas frecuencias se hace constante, característico de la conductividad C.D.

La Figura 4.43, muestra la dependencia de la conductividad C.D. con la temperatura en una representación tipo Arrhenius ($\sigma_{d.c.} = \sigma_{(0)} e^{(-E/k_B T)}$). Los valores de conductividad directa son los obtenidos de la Figura 4.42.

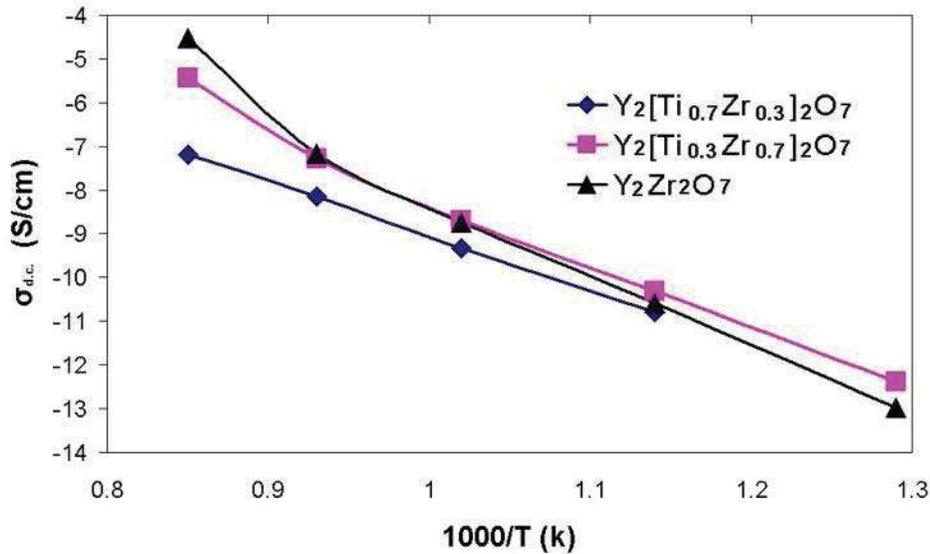


Figura 4.43. Conductividad d.c. vs 1000/T de las muestras $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$, $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ y $Y_2Zr_2O_7$.

De la Figura 4.43, se observa como los puntos se ajustan a líneas rectas, comprobando de esta manera, el comportamiento tipo Arrhenius. Por otra parte, si aplicamos la regresión lineal a cada recta, la pendiente obtenida representará la energía de activación para cada sistema.

De esta forma se encontró, que las energías de activación para las muestras son:

$$E_a = 1.01 \text{ eV para } Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$$

$$E_a = 1.07 \text{ eV para } Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$$

$$E_a = 1.19 \text{ eV para } Y_2Zr_2O_7,$$

Comparándolas con la de la literatura de 1 eV (para YSZ a 1000°C) se puede decir que se encuentra en un rango adecuado.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

- Se ha demostrado que el aleado mecánico es una ruta alterna para la preparación de zirconatos y titanatos de itrio y gadolinio, así como de las soluciones sólidas $A_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$ ($A = Y, Gd$).
- El método de procesamiento permite obtener estas estructuras a temperatura ambiente abriendo la posibilidad de controlar el tamaño de partícula y grado de cristalinidad mediante tratamientos térmicos posteriores.
- A partir de los resultados obtenidos por difracción de rayos-X se observa que los compuestos $A_2Ti_2O_7$ ($A = Y, Gd$) se forman a partir de las 10 h de procesamiento logrando su total conversión a las 12 h de molienda.
- Se ha determinado que la porosidad de las pastillas es mínima, aproximadamente el 8% vol. Lo cual es favorable, ya que los poros no afectaría las propiedades eléctricas.
- El análisis de impedancia compleja para estas estructuras señala que se empieza a tener conducción a los 400°C, y el transporte de carga es gobernado por el efecto de los granos como se muestra a temperaturas arriba de los 500°C, caracterizadas por dos semicírculos en el espectro de impedancia.
- Es mostrado el fenómeno de relajación dependiente de la temperatura y relajación dieléctrica tipo polidispersiva no-Debye. Además la conducción alterna obedece la ley universal de energía y la dispersión en la conductividad se observó en regiones a baja frecuencia.

- La frecuencia depende de la conductividad alterna a diferentes temperaturas, indicando que las condiciones del proceso son térmicamente activadas.

- De acuerdo con los resultados obtenidos de conductividad se llega a la conclusión que estos compuestos podrían ser utilizados como electrolitos sólidos ya que cumplen con los requisitos de presentar el transporte iónico y aislante eléctrico, además de no presentar porosidad interconectada.

BIBLIOGRAFÍA

1. R.D. Askeland y P.P. Phulé, "Ciencia e ingeniería de los materiales", Ed. Thomson, 4ª Ed., pp. 104-105, 2004.
2. A.J. Feighery, J.T.S. Irvine and C. Zheng, "Phase Relations at 1500°C in the Ternary System ZrO_2 - Gd_2O_3 - TiO_2 ", Solid State Chemistry, Vol. 160, pp. 302-306, 2001.
3. Y.M. Chiang, D. Birnie III y W. D. Kingery, "Physical Ceramics", Principles for Ceramic Science and Engineering, Ed. J. Wiley and Sons, pp. 24-27, 1997.
4. J. Lian, L.M. Wang, J. Chen, L.A. Boatner and R.C. Ewing, "Nanoscale Manipulation of Pyrochlore: New Nanocomposite Ionic Conductors", The American Physical Society, Vol. 87, N°14, pp. 145901-145904, 2001.
5. Ismunadar, Brendan J. Kennedy and Brett A.H., "Surface segregation and Oxygen vacancy Ordering in defect Pyrochlores", Solid State Chemistry, Vol. 130, pp. 81-89, 1997.
6. M.P. Van Dijk, A.J. Burggraaf, "Defect Structures and Migration Mechanisms in Oxide Pyrochlores", Solid State Ionics, Vol. 17, pp. 159-167, 1985.
7. A.V. Shlyakhtina, J.C.C. Abrantes, L.L. Larina, L.G. Shcherbakova, "Synthesis and Conductivity of $Yb_2Ti_2O_7$ Nanoceramics", Solid State Ionics, Vol. 176, pp. 1653-1656, 2005.
8. Y. Aguilar D., "Síntesis de las Soluciones Sólidas $Y_2(Sn_{1-x}Ti_x)_2O_7$ por Molienda Mecánica", Tesis de Maestría, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la U.M.S.H., pp. 27-32, 2004.
9. www.uv.es/~uimcvCastellanoModuloMatCeramicosUnidad.pdf.
10. A.R. Denton and N.W. Ashcroft, "Vegard's law", Physical Review, Vol. 43, N°6, pp. 3161-3164, 1991.
11. J.D. Richard Tilley, "Understanding Solid", The Science of Materials, Ed. John Wiley and Sons, pp. 125-126, 2004.
12. Monique Perez y Jorba, Ann. Chim. (Paris), Vol. 7, pp. 509, 1962.
13. Jean Lefèvre, Ann. Chim. (Paris), Vol. 8 [1-2], pp. 128, 1963.

14. J.L. Warind and S. Schneider, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, Vol. 69A [3], pp. 257, 1965.
15. J.T.S. Irvine, J.A. Feighery, D.P. Fagg, Susana Garcia-Martin, "Structural Studies on the Optimisation of Fast Oxide Ion Transport", *Solid State Ionics*, Vol. 136-137, pp. 879-885, 2000.
16. O. Porat, C. Heremans and H.L. Tuller, "Phase stability and Electrical Conductivity in $Gd_2Ti_2O_7$ - $Gd_2Mo_2O_7$ Solid Solutions", *American Ceramic Society*, Vol. 80, pp. 2278-2284, 1997.
17. T. Shimura, M. Komiro and H. Iwahara "Ionic Conduction in Pyrochlore-Type Oxides Containing Rare Earth Elements at High Temperature", *Solid State Ionics*, Vol. 86-88, pp. 685-689, 1996.
18. P. Holtappels, F.W. Poulsen and M. Mogensen, "Electrical Conductivities and Chemical Stabilities of Mixed Conducting Pyrochlores For SOFC Application", *Solid State Ionics*, Vol. 135, pp. 675-679, 2000.
19. S.A. Kramer and H.L. Tuller, "A Novel Titanate-Based Oxygen Ion Conductor: $Gd_2Ti_2O_7$ ", *Solid State Ionic*. Vol. 82, pp. 15-23, 1995.
20. O. Porat, M.A. Spears, C. Heremans, I. Kosacki and H.L. Tuller, "Modelling and Characterization of Mixed Ionic-Electronic Conduction in $Gd_2(Ti_{1-x}Mn_x)_2O_{7+y}$ ", *Solid State Ionics*, Vol. 86-88, pp. 285-288, 1996.
21. A.J. Burggraaf, T. Van Dik and M.J. Verkek, "Structure and Conductivity of Pyrochlore and Fluorite Type Solid Solutions", *Solid State Ionics*, Vol. 5, pp. 519-522, 1981.
22. C. Heremans, B.J. Wuensch, J.K. Stalick and E. Price, "Fast-Ion Conducting $Y_2(Ti_{1-y}Zr_y)_2O_7$ Pyrochlores: Neutron Rietveld Analysis of Disorder Induced by Zr Substitution", *Solid State Chemical*, Vol. 117, pp. 108-121, 1995.
23. K.E. Sickafus, L. Minervini, R.W. Grimes, J.A. Valdez, "Radiation Tolerance of Complex Oxides", *Siencemag.org*, Vol. 289, pp. 748-751, 2000.
24. P.J. Wilde and C.R.A. Catlow, "Defects and Diffusion in Pyrochlore structured oxides", *Solid State Ionics*, Vol. 112, pp. 173-184, 1998.

25. P.J. Wilde and C.R.A. Catlow, "Molecular Dynamics Study of the Effect of Doping and Disorder on Diffusion in Gadolinium Zirconate", *Solid State Ionics*, Vol. 112, pp. 185-195, 1998.
26. J. Chen and Lian, L.M. Wang, R.C. Ewing, R.G. Wang and W. Pan, "X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Disorder in $Gd_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$ Pyrochlores", *Phys. Rev., Lett.* Vol. 88, pp. 105901-105904, 2002.
27. B.J. Wuensch, K.W. Eberman, C. Heremans, E.M. Ku, P. Onnerud, etc, "Connection Between Oxygen-Ion Conductivity of Pyrochlore Fuel-Cell Materials and Structural Change With Composition and Temperature", *Solid State Ionics*, Vol. 129, pp. 111-133, 2000.
28. F.C. Fonseca, E.N.S Muccillo, R. Muccillo., "Análisis of the Formatio of $ZrO_2:Y_2O_3$ Solid Solution by the Electrochemical Impedance Spectroscopy Technique", *Solid State Ionics*, Vol. 149, pp. 111-133, 2000.
29. V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, "Transport Properties of Solid Oxide Electrolyte Ceramics: A Brief Review", *Solid State Ionics*, Vol. 174, pp. 135-149, 2004.
30. J. Wang, H. Otake, A. Nakamura and M. Takeda, "Correlation of Crystal Structures With Electrical Field Gradients in the Fluorite and Pyrochlore Type Compounds $Gd_2O_3-ZrO_2$ System", *Solid State Chemistry*, Vol. 176, pp. 105-110, 2003.
31. S.X. Wang, L.M. Wan, R.C. Ewing, K.V. Govindan Kutty, "Ion Irradiation of Rare-Earth and Yttrium-Titanate Pyrochlores", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Vol. 169, pp. 135-140, 2000.
32. www.appice.es.
33. www.ngkntk.com.
34. E.A. Aguilar R., "Propiedades Electrónicas de los Materiales", Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, U.M.S.N.H., Morelia Mich., Notas del curso del 2004.
35. A. Huanosta, "Mediciones AC en Electrolitos Sólidos Policristalinos", *Revista Mexicana de Física* 34 N°2, pp. 279-295, 1988.

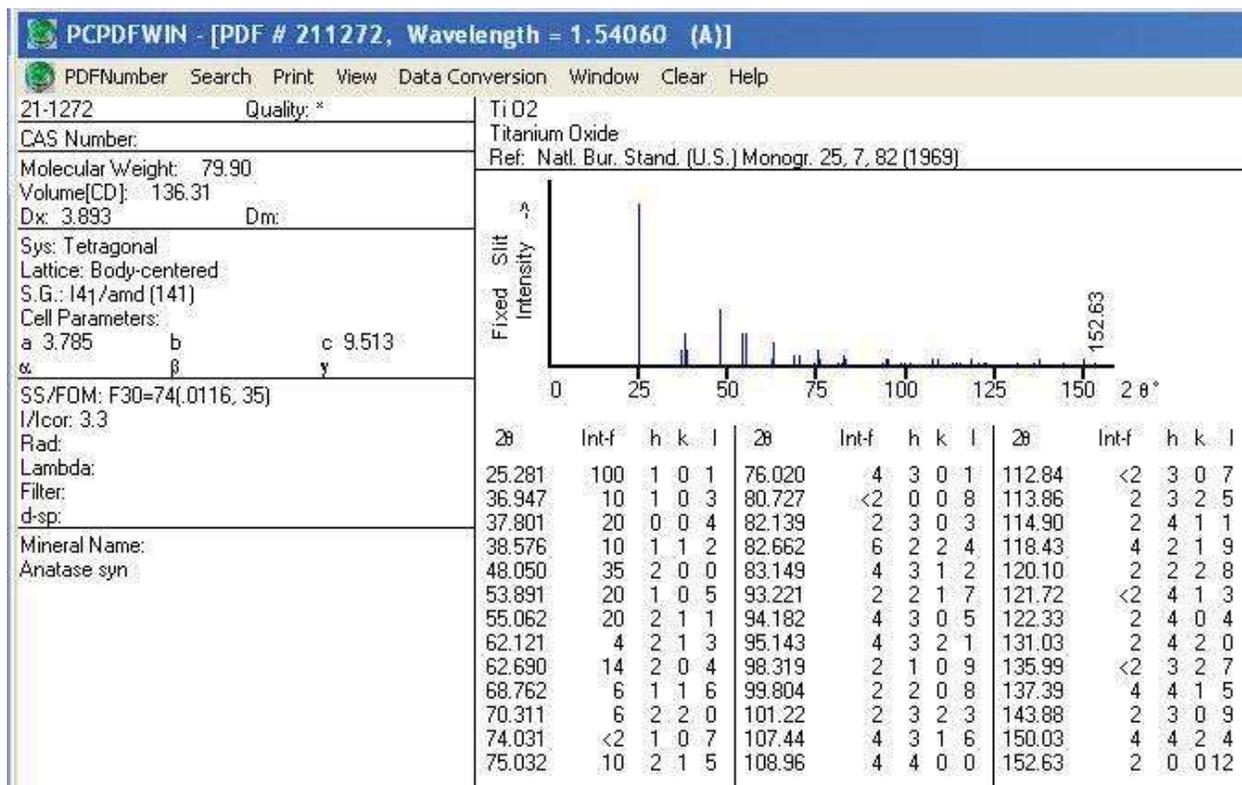
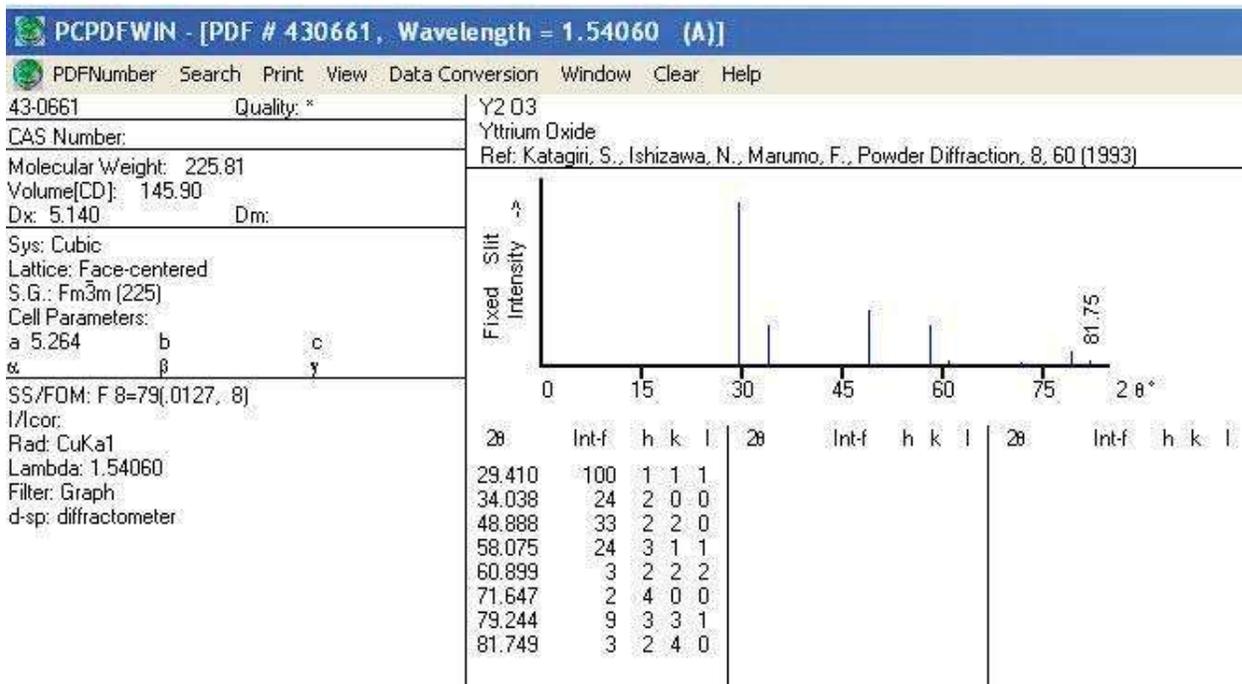
36. J.T.S. Irving, D.C. Sinclair and A.R. West, "Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy", *Advanced Materials*, Vol. 2, N°3, pp. 132-138, 1990.
37. J. Santoyo S, "Espectroscopia de Impedancia y AFM", Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México DF., Notas 2006.
38. M.F. García, F. Fernández, A. Delgado, etc. "An Elementary Picture of Dielectric Spectroscopy in Solids: Physical Basic", *Chemical Education*, Vol. 80, No. 9, pp. 1062-1073, 2003.
39. J. Ross Macdonald, "Impedance Spectroscopy", Ed. John Wiley and Sons, pp. 3-20, 29-43, 191-200, 224-228, 1987.
40. [www.Retsch-us.com/products/milling/ball_mills/ PM 400/Function and Features](http://www.Retsch-us.com/products/milling/ball_mills/PM_400/Function_and_Features).
41. C. Suryanarayana, "Mechanical Alloying and Milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, pp. 1-184, 2001.
42. M.N. Rahaman, "Ceramic Processing and Sintering", Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 38 – 93, 1995.
43. B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Addison – Wesley, Massachussets, pp. 1-4, 27-29, 1956.
44. J.I. Goldstein et al, "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis", Ed. Plenum Press, New York, pp. 21-25, 1992.
45. www.Reglamento para el laboratorio central de Microscopia del IFUNAM. Pdf
46. K. Nakamoto, C.B. Mooney and Shin-ichi Kitamura, "In-Situ Observation of Freeze Fractured Red Blood Cell with High-Vacuum Low-Temperature Atomic Force Microscope", *JEOL News*, Vol. 37E. No.1, pp. 62-65, 2002.
47. D.B. Williams and C.B. Carter, "Transmission Electron Microscopy", Plenum Press, New York, pp. 5-15, 1996.
48. R.A. Young, "The Rietveld Method", International Union of Crystallography, Oxford University press, pp. 1-39, 1993.
49. M.S.L. Bribiesca V., "Obtención y Estudio de Porcelanas Eléctricas Formuladas con Materias Primas del Estado de Michoacán", Tesis de Maestría, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la U.M.S.H., pp. 74-76, 1994.

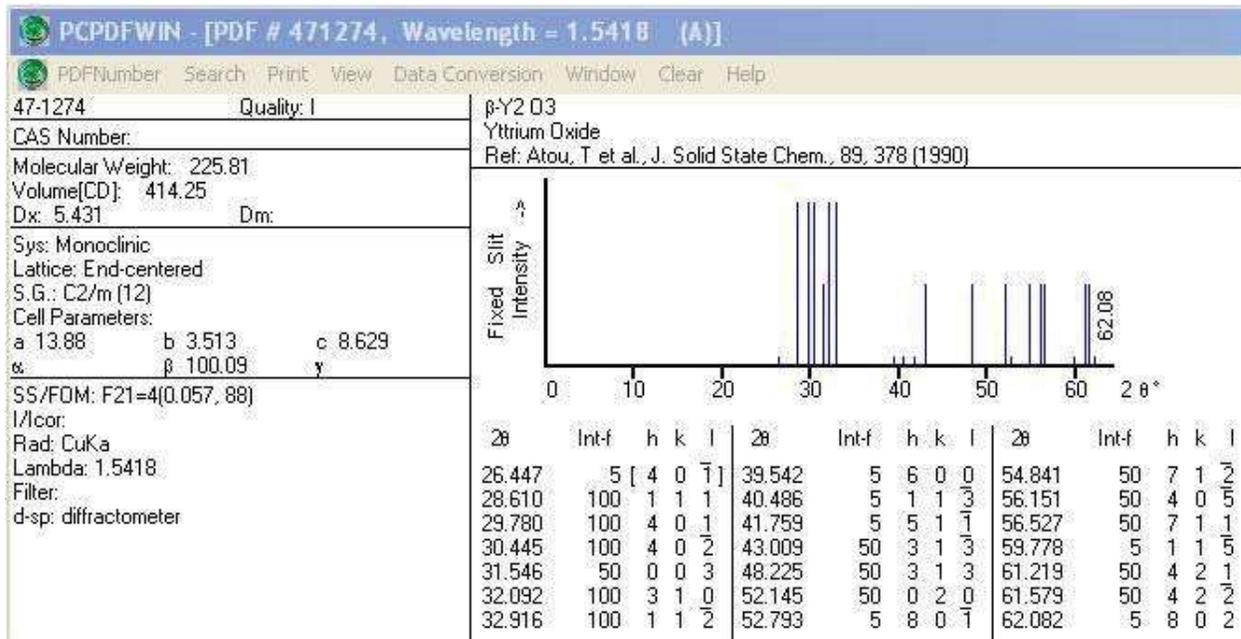
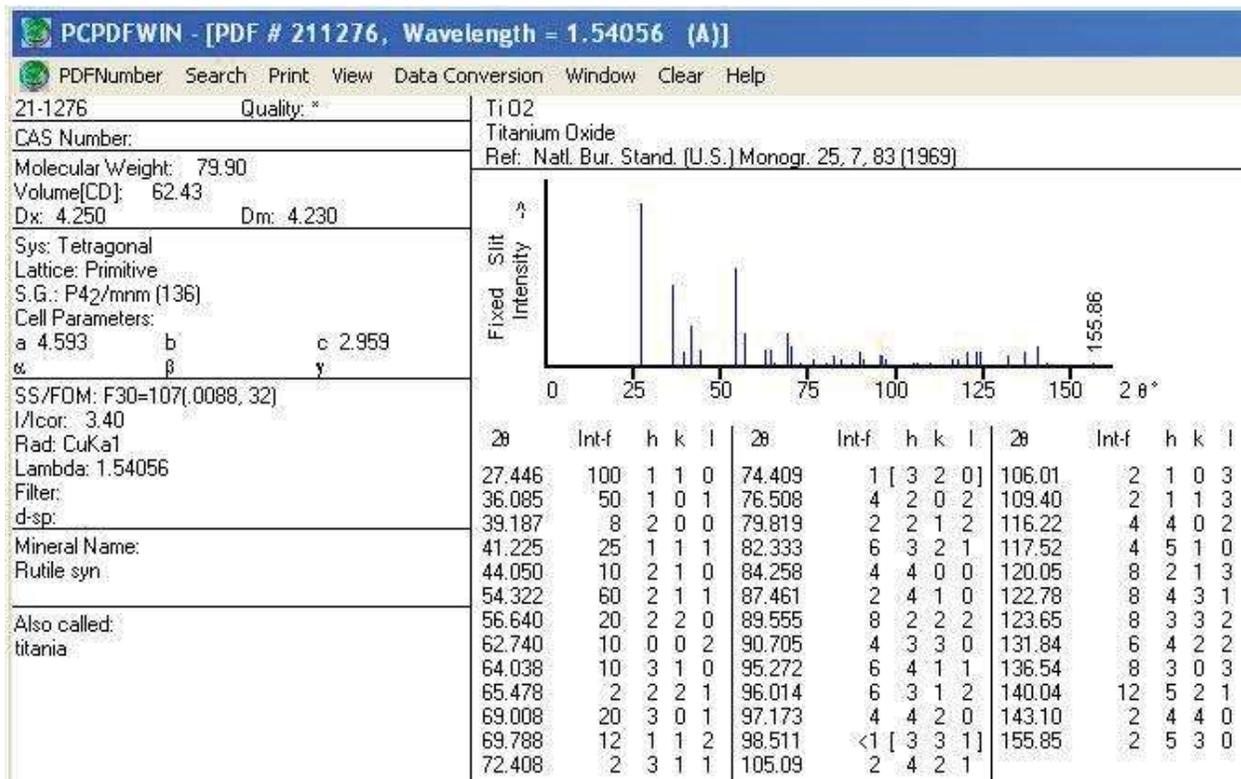
50. K.J. Moreno, G. Mendoza and A.F. Fuentes, "Cooperative Oxygen Ion Dynamics in $Gd_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$ ", Phys. Rev., Lett. Vol. 71, pp. 132301, 2005.

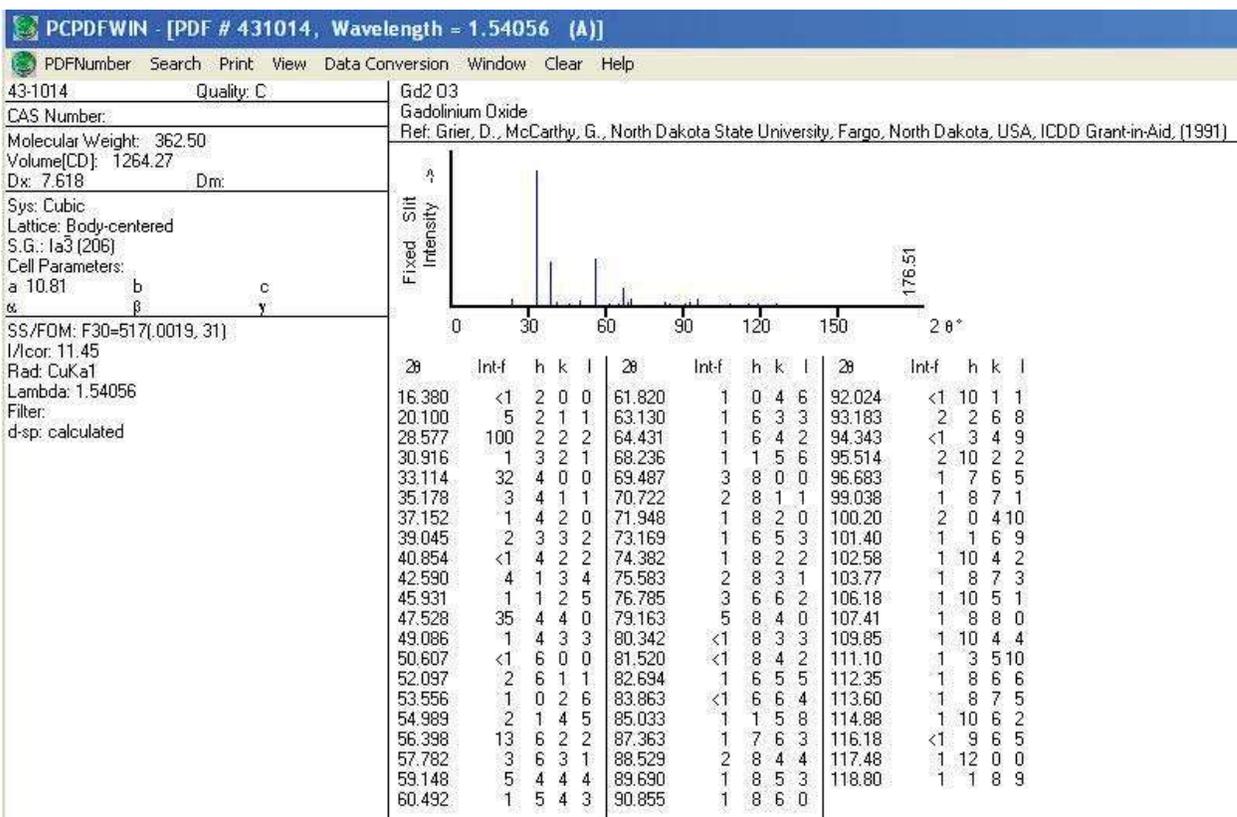
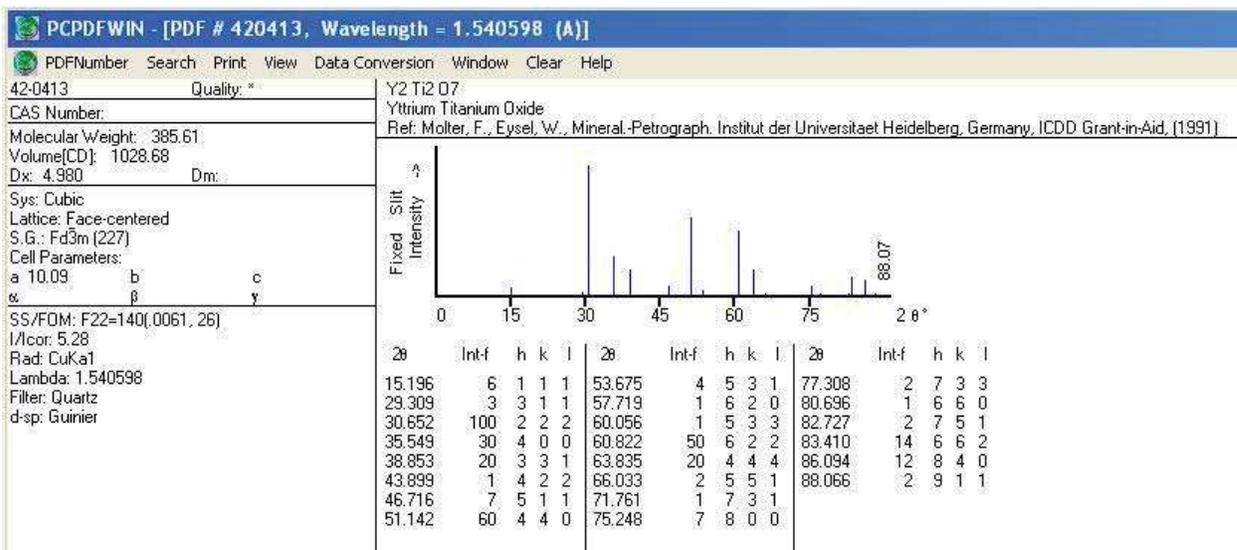
RECOMENDACIONES

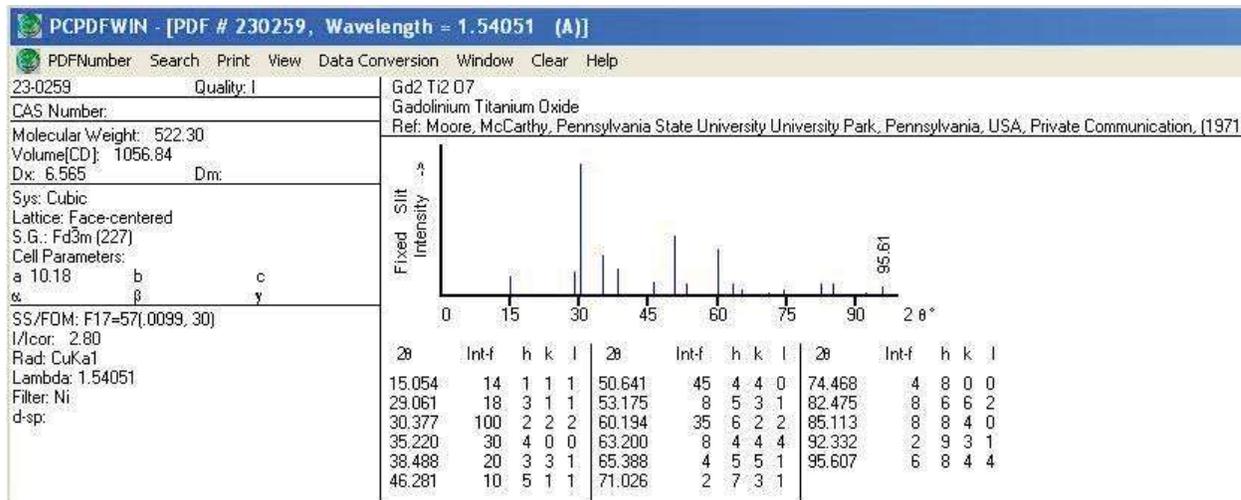
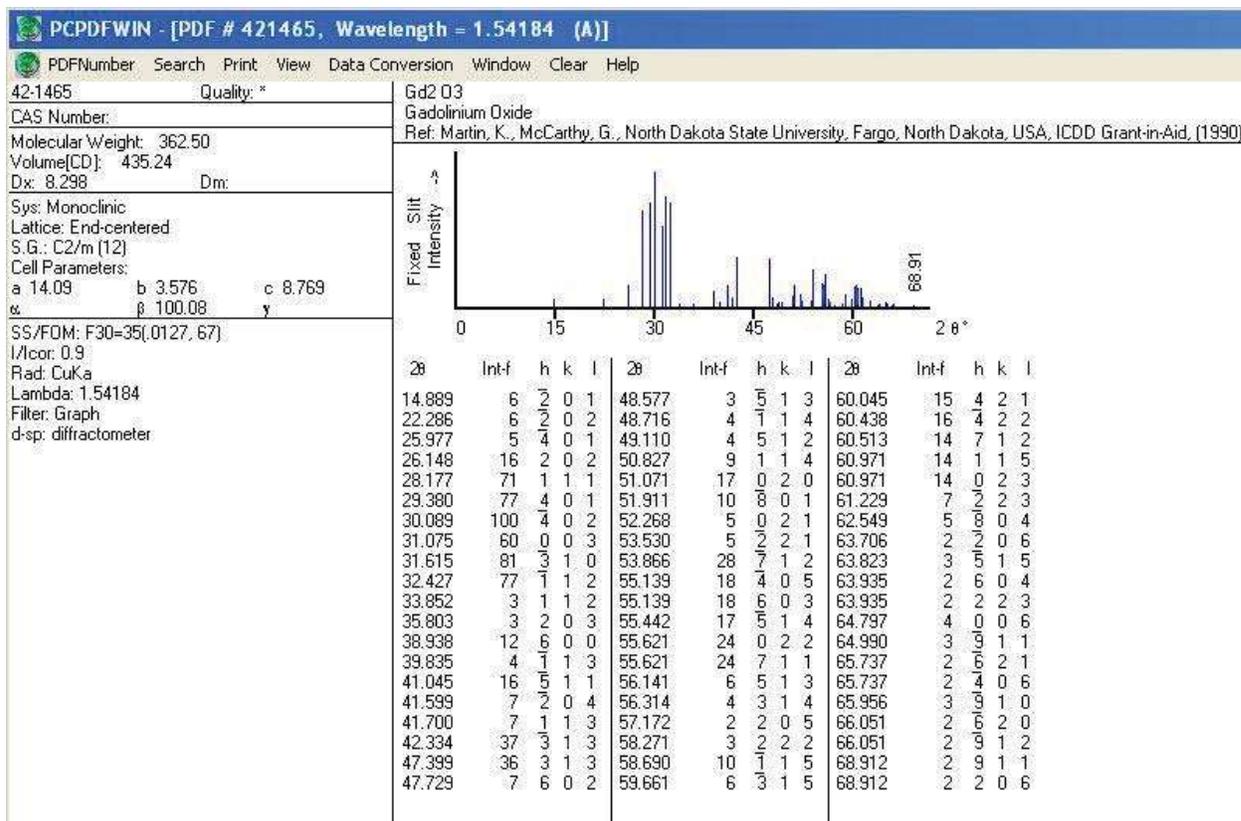
- ✓ Llenar el contenedor arriba del 30% en volumen, para evitar la acumulación de los polvos en una sola zona del contenedor.
- ✓ Detener la molienda cada cierto tiempo para despegar el polvo acumulado en las paredes del contenedor, para permitir el crecimiento de un mayor número de cristales y hacer más efectiva la molienda ya que la molienda continua favorece la formación de un menor número de cristales pero de mayor tamaño.
- ✓ Llevar a cabo el análisis Rietveld de los datos de difracción de rayos-X de los polvos, para encontrar los valores de los datos estructurales de los compuestos en estudio.
- ✓ Realizar las mediciones de conductividad para las soluciones sólidas de gadolinio.
- ✓ Realizar las mediciones de conductividad directa (C.D.) y compararlos con otros valores obtenidos de este mismo sistema por otros métodos.
- ✓ Realizar mediciones de conductividad en función de presiones parciales de oxígeno y temperatura.
- ✓ Realizar análisis térmicos (DTA/DSC, TG) y dilatometría.

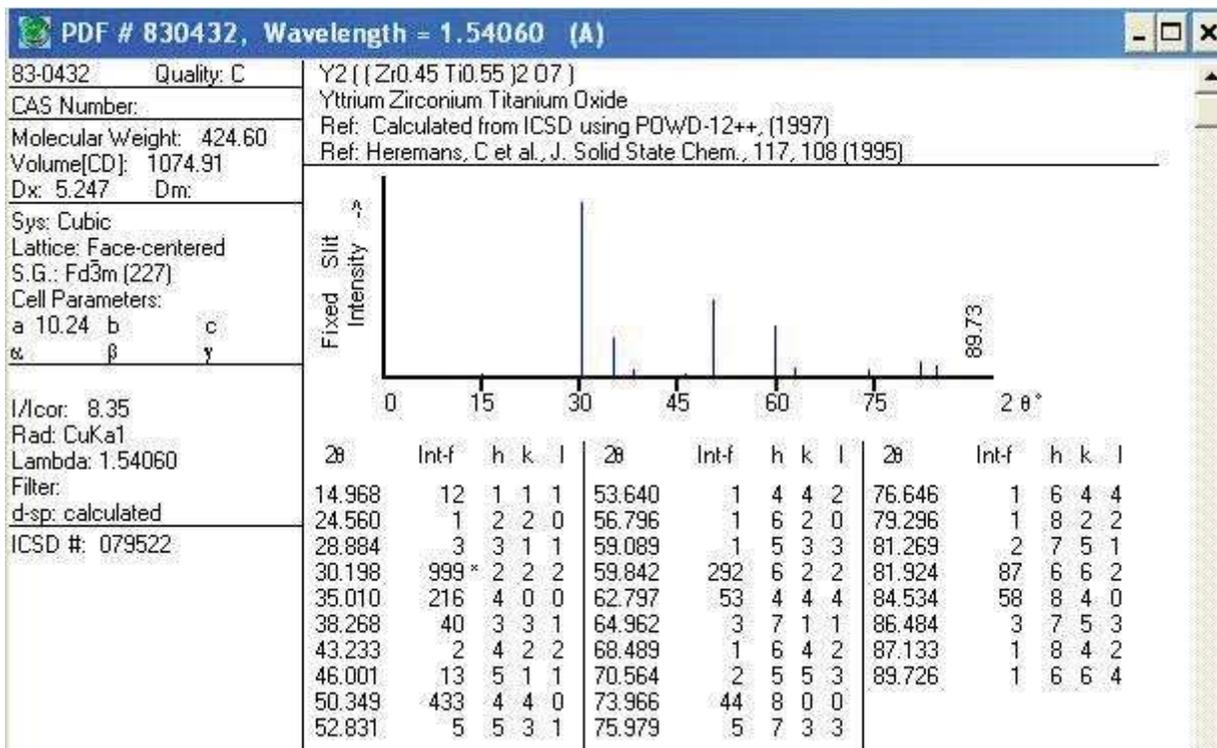
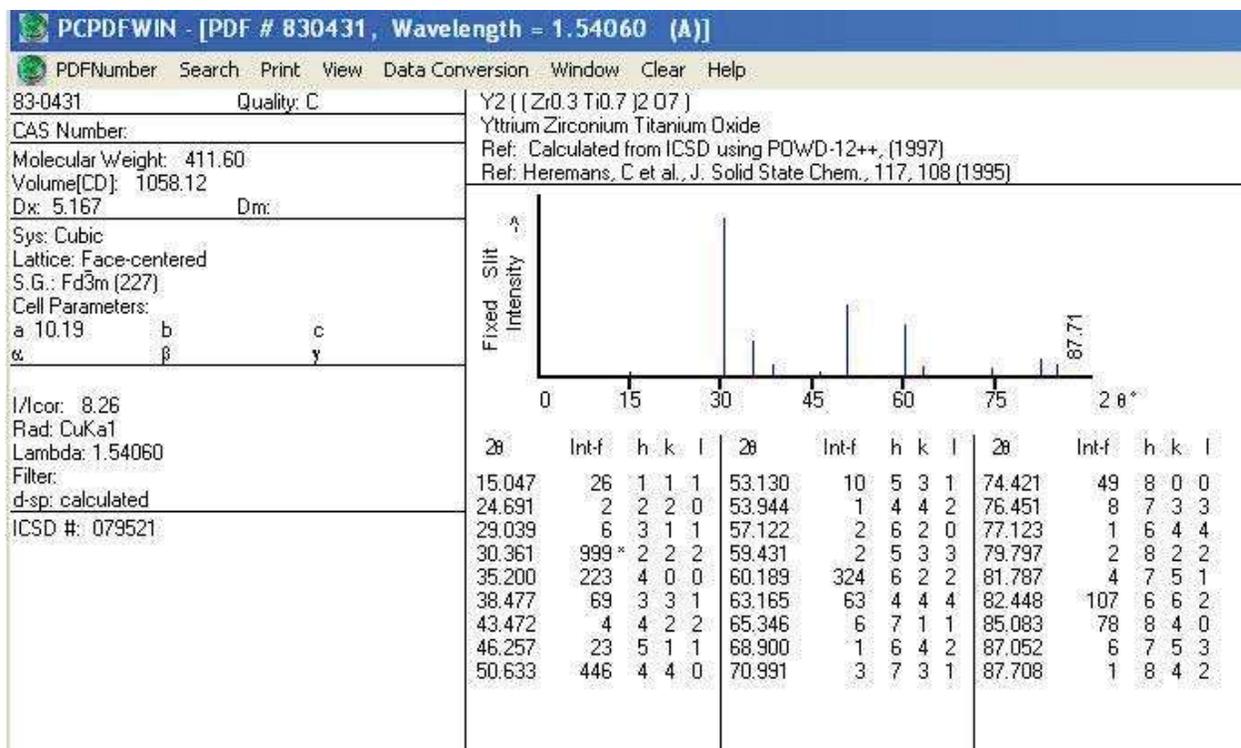
APENDICE A: Tarjetas de difracción PCPDFWIN

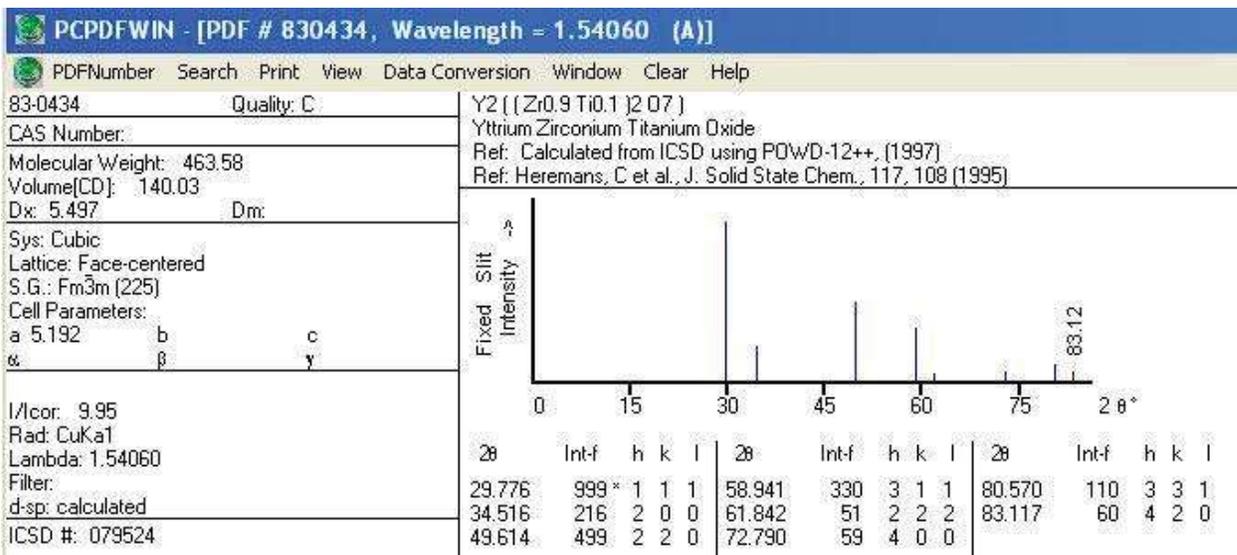
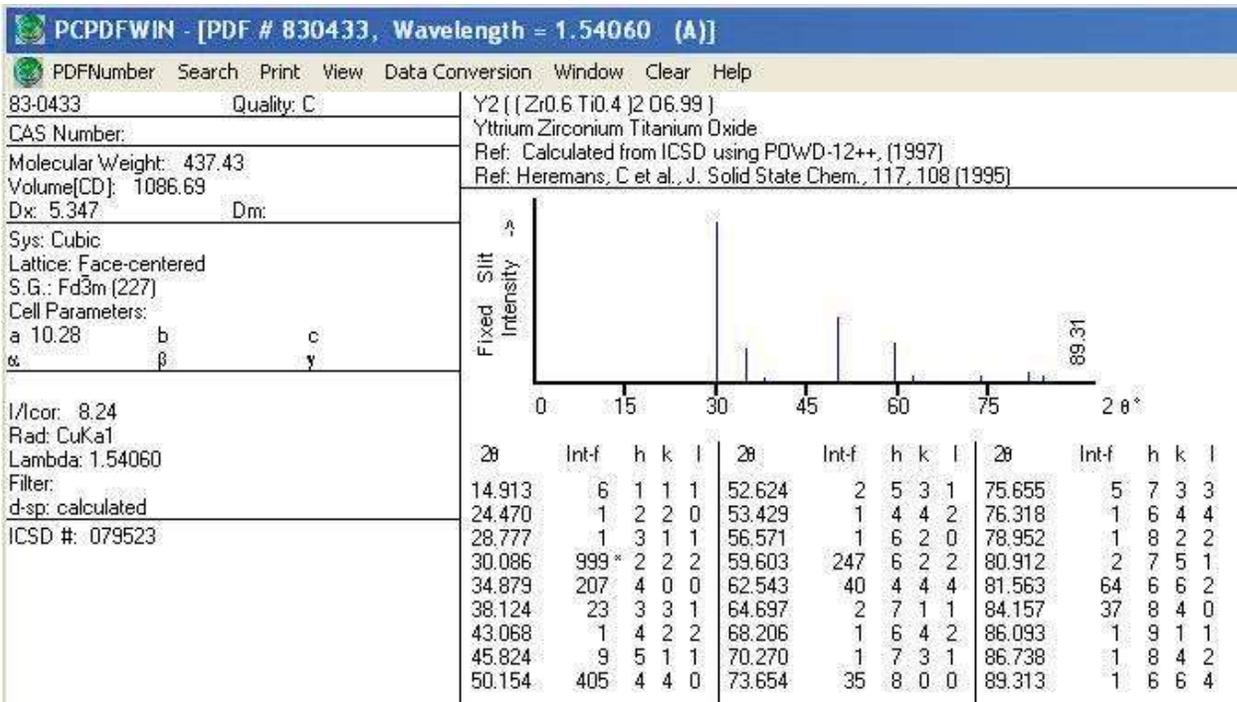


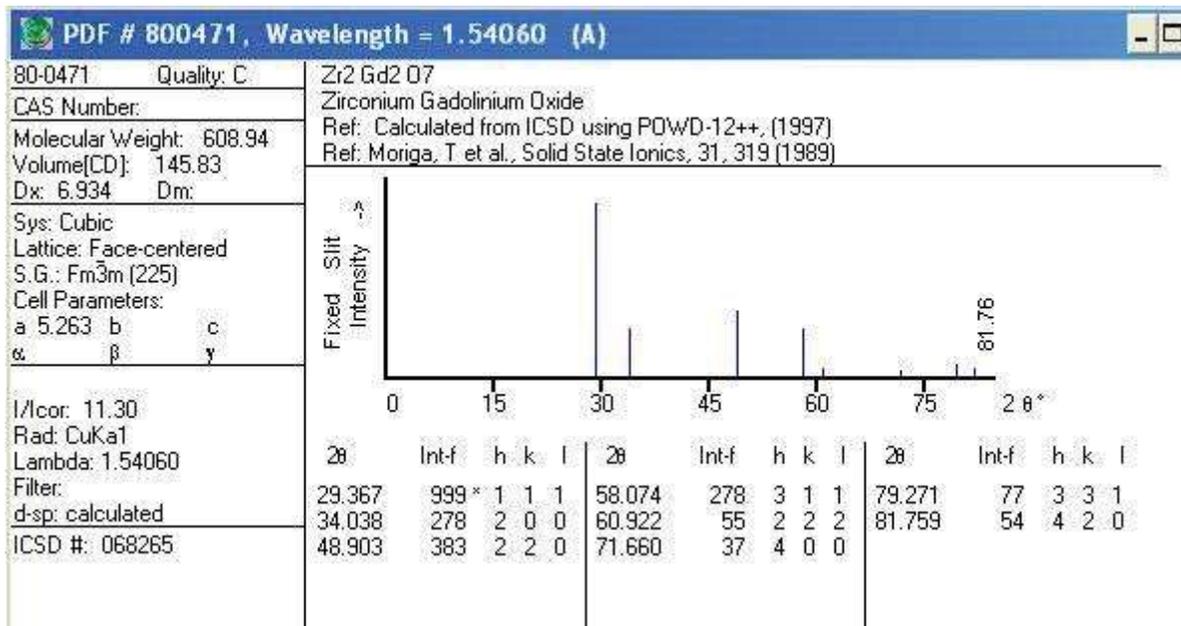
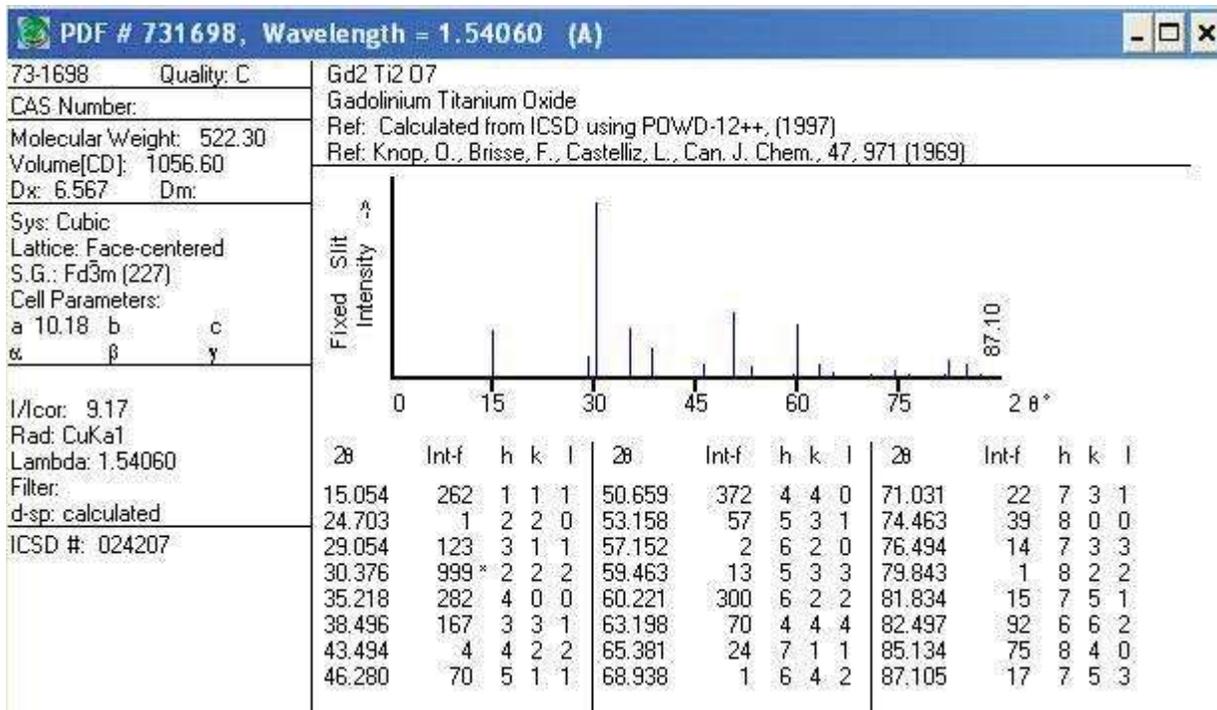




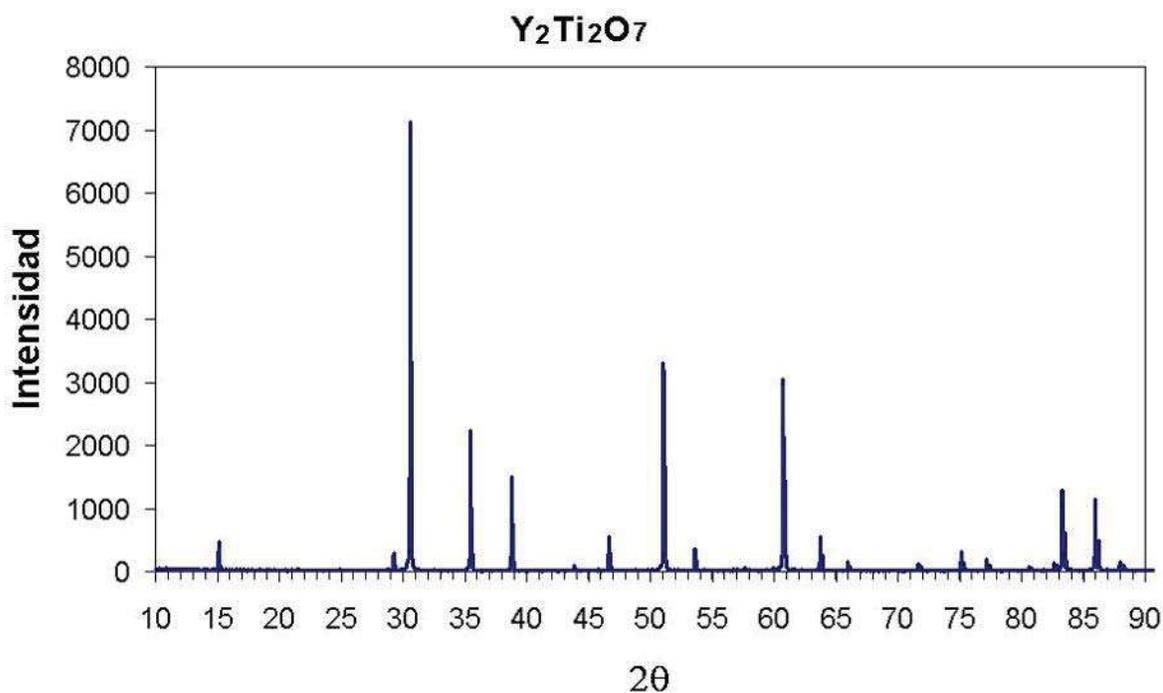




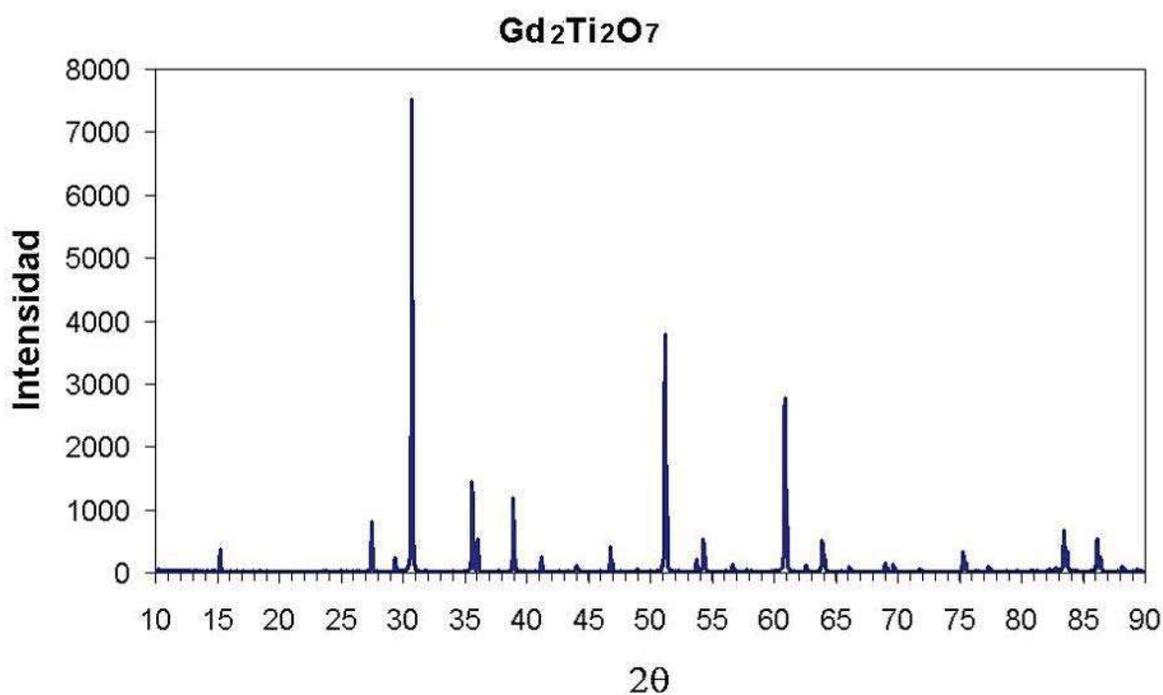




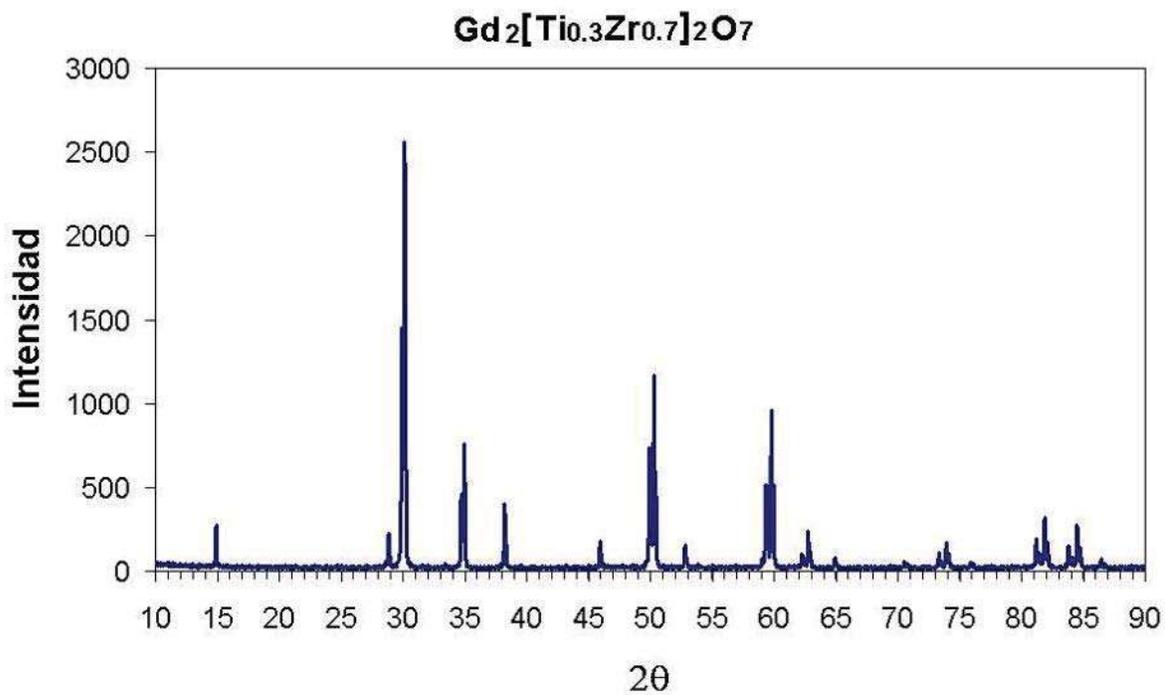
APENDICE B: Difractogramas Para Análisis De Rietveld



Difractograma de la estructura Y₂Ti₂O₇.



Difractograma de la estructura Gd₂Ti₂O₇.



Difractograma de la estructura Gd₂[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]₂O₇.

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO II

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 Celda unitaria de la fluorita..... | 3 |
| Figura 2.2 a) Un octavo de la celda unitaria ordenada del pirocloro. El oxígeno 48f está coordinado con dos cationes B^{4+} y dos cationes A^{3+} , mientras que el oxígeno 8b está en coordinación tetraédrica con cationes A^{3+} solamente. El sitio intersticial no ocupado 8a está rodeado por cuatro iones B^{4+} y vacancias ordenadas. b) Estructura de la fluorita..... | 5 |
| Figura 2.3 Esquemas de los mecanismos de formación de soluciones sólidas que involucran la sustitución de cationes aliovalentes | 9 |
| Figura 2.4 Ley de Vegard que relaciona los parámetros de celda unitaria con la composición: a) Comportamiento de la Ley de Vegard ideal; b) Desviación negativa de la Ley de Vegard y c) Desviación positiva de la Ley de Vegard | 13 |
| Figura 2.5 Sistema $Gd_2O_3-ZrO_2$, subsólido propuesto. B = tierras raras tipo óxido, C_1 y C_2 = fases cúbicas, H_2 y H_3 = fases hexagonales y P = fase pirocloro cúbica | 14 |
| Figura 2.6 Sistema $ZrO_2-Gd_2O_3$ mostrando inversión monoclinica (M) → tetragonal (tet) de ZrO_2 | 14 |
| Figura 2.7 Sistema $Gd_2O_3-TiO_2$. L-1:1 y H-1:1 son formas bajas y altas, respectivamente, de $Gd_2O_3 \cdot TiO_2$; 1:2 es $Gd_2O_3 \cdot 2TiO_2$; La fase es FCC (cúbica centrada en las caras)..... | 15 |
| Figura 2.8 Diagrama de fase determinado experimentalmente para el sistema ternario $ZrO_2-Gd_2O_3-TiO_2$ a $1500^\circ C$. La línea punteada indica la posición aproximada de la transición gradual de pirocloro a la estructura de fluorita dentro del campo de fase cúbico pirocloro/fluorita..... | 16 |
| Figura 2.9 Extensión en la formación de la solución sólida de la fluorita cúbica y la dependencia de la conductividad iónica a $1000^\circ C$ para $Y_2O_3:ZrO_2:TiO_2$ | 17 |
| Figura 2.10 Posiciones de cationes (A) y aniones (B) en la celda unitaria del pirocloro y la fluorita..... | 19 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.11 Las Celdas de Combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de reacción directamente en energía eléctrica | 21 |
| Figura 2.12 Generador constituido por una SOFC con un total de 1152 monoceldas tubulares de 1,5 m que produce 200 kW. Los gases a la salida mueven una micro turbina que proporciona otros 20 kW. Eficiencia eléctrica: 55%..... | 22 |
| Figura 2.13 Sensor de Zirconio: Diseñado para trabajar en condiciones de uso severo, tiene respuesta rápida, de tipo compacto | 23 |
| Figura 2.14 Representación esquemática de una barrera potencial, la cual tiene que vencer un ion (\bullet) para intercambiar su sitio con una vacancia (\square). (a) Sin un campo eléctrico externo; (b) Con un campo eléctrico externo. d = distancia entre dos sitios de red adyacentes y equivalentes; Q = energía de activación | 24 |
| Figura 2.15 Representación esquemática de $\ln \sigma$ vs $1/T$ para Na^+ en NaCl . (Gráfica de Arrhenius)..... | 26 |
| Figura 2.16 Voltaje y corriente aplicados a través del sistema en función del tiempo | 28 |
| Figura 2.17 Representación esquemática del vector de impedancias en el plano de impedancias, en coordenadas polares y cartesianas..... | 31 |
| Figura 2.18 a) Circuito equivalente de elementos ideales RC conectados en paralelo. b) Parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la constante dieléctrica compleja en función de la frecuencia radial normalizada ($\log f$). c) Diagrama de Nysquist para el circuito RC | 34 |
| Figura 2.19 a) Modelo de capas en serie y b) Su circuito equivalente asociado. c) Modelo de capas en paralelo y d) Su circuito equivalente asociado | 36 |
| Figura 2.20 a) Microestructura en el modelo de capas por bloques, b) Dos posibles trayectorias en el modelo, c) Circuito equivalente cuando $R_g \gg R_{fg}$ y d) Circuito equivalente cuando $R_g \ll R_{fg}$ | 37 |

CAPITULO III

| | |
|--|----|
| Figura 3.1. Diagrama de flujo del proceso experimental | 38 |
| Figura 3.2 Parrilla eléctrica con agitación magnética | 39 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.3 Molino Planetario de Bolas 400 tipo MA; a) Estaciones de molienda, b) Orientación de giro de los contenedores de molienda con respecto al disco sol, c) Diagrama de fuerzas dentro del contenedor | 40 |
| Figura 3.4 Prensado; a) Dado de acero templado, b) Prensa hidráulica marca Gimsa..... | 43 |
| Figura 3.5. Ciclo de tratamiento térmico para las patillas..... | 44 |
| Figura 3.6. Detección del movimiento del AFM..... | 47 |
| Figura 3.7 Esquema del arreglo utilizado para el estudio del comportamiento eléctrico a través de mediciones C.A..... | 48 |

CAPITULO IV

| | |
|--|----|
| Figura 4.1 Difractograma de la mezcla inicial $Y_2O_3:2 TiO_2\%w$ | 54 |
| Figura 4.2 Difractograma de la mezcla inicial $Y_2O_3:2TiO_2\%w$ y su evolución a diferentes tiempos de molienda; trabajando a 350 rpm. y un tamaño de bolas de molienda de 0.5 cm | 54 |
| Figura 4.3 Difractograma de la mezcla inicial $Y_2O_3:2TiO_2\%w$ y su evolución a diferentes tiempos de molienda; trabajando a 350 rpm. y un tamaño de bolas de molienda de 1 cm | 56 |
| Figura 4.4 Agregado de partículas trabajando a 380 rpm, en un tiempo de 5 hrs. de molienda y con bolas de molienda de 0.5 cm..... | 56 |
| Figura 4.5 Difractograma de la estructura $Y_2Ti_2O_7$, comparando antes y después de las doce horas de molienda..... | 57 |
| Figura 4.6 Difractograma de la mezcla inicial $Gd_2O_3:2 TiO_2$ | 58 |
| Figura 4.7 Difractograma de la mezcla inicial $Gd_2O_3:2TiO_2\%w$ y su evolución a diferentes tiempos de molienda; trabajando a 350 rpm. y un tamaño de bolas de molienda de 1 cm | 59 |
| Figura 4.8 Micrografías de los polvos iniciales, 5,000 x; a) Y_2O_3 , b) TiO_2 y c) Gd_2O_3 | 60 |
| Figura 4.9 Micrografías para las 12 hrs. de molienda (5,000 x); a) $Y_2Ti_2O_7$, b) $Gd_2Ti_2O_7$ | 60 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.10 Imágenes de campo claro y campo oscuro (respectivamente) de los compuestos procesados a 12 hrs. de molienda; a) $Y_2Ti_2O_7$, b) $Gd_2Ti_2O_7$ | 61 |
| Figura 4.11 Imágenes de alta resolución de los compuestos procesados a 12 hrs. de molienda mostrando zonas policristalinas. a) $Y_2Ti_2O_7$, b) $Gd_2Ti_2O_7$ | 62 |
| Figura 4.12 Procesamiento digital de imágenes HREM (Programa CRISP) | 63 |
| Figura 4.13 Comparación de los difractogramas de las soluciones sólidas $Y_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$ | 65 |
| Figura 4.14 Difractograma de las soluciones sólidas $Y_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$ tratados térmicamente..... | 66 |
| Figura 4.15 Difractograma de las soluciones sólidas $Gd_2[Ti_{1-x}Zr_x]_2O_7$ tratados térmicamente..... | 67 |
| Figura 4.16 Imágenes complementarias de campo claro y campo oscuro de las soluciones sólidas: a) $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$, b) $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ y c) $Y_2Zr_2O_7$ mostrando el tamaño de partícula de los polvos..... | 69 |
| Figura 4.17 Imágenes complementarias de campo claro y campo oscuro de las soluciones sólidas: a) $Gd_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$, b) $Gd_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ y c) $Gd_2Zr_2O_7$ mostrando el tamaño de partícula de los polvos | 70 |
| Figura 4.18 Imágenes de alta resolución y FFT de las soluciones sólidas: a) $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$, b) $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ y c) $Y_2Zr_2O_7$ mostrando los planos cristalinos de las estructuras | 71 |
| Figura 4.19 Imágenes de alta resolución y FFT de las soluciones sólidas: a) $Gd_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$ y b) $Gd_2Zr_2O_7$ mostrando los planos cristalinos de las estructuras..... | 72 |
| Figura 4.20 Superficie de la pastilla $Y_2Ti_2O_7$; a) topografía bidimensional, b) vista tridimensional | 74 |
| Figura 4.21 Perfilometría de superficie de la pastilla $Y_2Ti_2O_7$ | 75 |
| Figura 4.22 Superficie de la pastilla $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$; a) topografía bidimensional, b) vista tridimensional..... | 76 |
| Figura 4.23 Perfilometría de superficie de la pastilla $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ | 76 |
| Figura 4.24 Superficie de la pastilla $Y_2Zr_2O_7$; a) topografía bidimensional, b) vista tridimensional | 77 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.25 Perfilometría de superficie de la pastilla $Y_2Zr_2O_7$ | 77 |
| Figura 4.26 Unión de los electrodos de oro a las pastillas para sus mediciones eléctricas | 80 |
| Figura 4.27 Dependencia de la frecuencia en la parte real de la impedancia para el compuesto $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$ a diferentes temperaturas | 81 |
| Figura 4.28 Dependencia de la frecuencia en la parte real de la impedancia para el compuesto $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ a diferentes temperaturas | 81 |
| Figura 4.29 Dependencia de la frecuencia en la parte real de la impedancia para el compuesto $Y_2Zr_2O_7$ a diferentes temperaturas..... | 82 |
| Figura 4.30 Dependencia de la frecuencia en la parte imaginaria de la impedancia del compuesto $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$ a diferentes temperaturas | 83 |
| Figura 4.31 Dependencia de la frecuencia en la parte imaginaria de la impedancia del compuesto $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ a diferentes temperaturas | 83 |
| Figura 4.32 Dependencia de la frecuencia en la parte imaginaria de la impedancia del compuesto $Y_2Zr_2O_7$ a diferentes temperaturas..... | 84 |
| Figura 4.33 Planos de impedancia compleja de la solución sólida $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$ a diferentes temperaturas | 85 |
| Figura 4.34 Planos de impedancia compleja de la solución sólida $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ a diferentes temperaturas | 86 |
| Figura 4.35 Planos de impedancia compleja de la solución sólida $Y_2Zr_2O_7$ a diferentes temperaturas | 87 |
| Figura 4.36 Representación de los circuitos equivalentes mostrando los elementos R_s , R_b , R_{gb} , C_b y C_{gb} | 88 |
| Figura 4.37 Variación de R_b , R_{gb} , C_b y C_{gb} en la solución sólida $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$ a diferentes temperaturas | 89 |
| Figura 4.38 Variación de R_b , R_{gb} , C_b y C_{gb} en la solución sólida $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ a diferentes temperaturas | 89 |
| Figura 4.39 Variación de R_b , R_{gb} , C_b y C_{gb} en la solución sólida $Y_2Zr_2O_7$ a diferentes temperaturas | 89 |
| Figura 4.40 Variación de la conductividad alterna de las soluciones sólidas $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$, $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ y $Y_2Zr_2O_7$ en función de la temperatura | 90 |

Figura 4.41 Variación de la conductividad alterna en los granos de las soluciones sólidas $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$, $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ y $Y_2Zr_2O_7$ en función de la temperatura..... 91

Figura 4.42 Representación esquemática del comportamiento general de $\sigma_{(w)}$ 92

Figura 4.43 Conductividad d.c. vs $1000/T$ de las muestras $Y_2[Ti_{0.7}Zr_{0.3}]_2O_7$, $Y_2[Ti_{0.3}Zr_{0.7}]_2O_7$ y $Y_2Zr_2O_7$ 93

LISTA DE TABLAS

CAPITULO II

| | |
|--|----|
| Tabla 2.I Valores de capacitancia y sus posibles interpretaciones..... | 33 |
|--|----|

CAPITULO III

| | |
|---------------------------------------|----|
| Tabla 3.I Reactivos utilizados | 39 |
| Tabla 3.II Variables de entrada | 42 |
| Tabla 3.III Composiciones de Zr..... | 42 |

CAPITULO VI

| | |
|---|----|
| Tabla 4.I Distancias interplanares de $Gd_2Ti_2O_7$ y $Y_2Ti_2O_7$ | 64 |
| Tabla 4.II Distancias interplanares de las soluciones sólidas..... | 73 |
| Tabla 4.III. Porosidad, densidad volumétrica y teórica de los compuestos con diferente contenido de zirconio..... | 79 |